

УДК 541(64+183.12):546(711+56)

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $\text{Cu}^{2+}$  И  $\text{Mn}^{2+}$  С ПОЛИАКРИЛОВОЙ  
КИСЛОТОЙ В МЕТАНОЛЕ**

Бренерман М. Л., Барабанов В. П., Усачев А. Е.,  
Гольдман В. В.

Методами ЭПР, вискозиметрии и потенциометрии изучено взаимодействие полиакриловой кислоты с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  в метаноле. Показано, что связывание ионов металлов усиливается с увеличением степени нейтрализации  $\alpha_n$  поликислоты и практически полностью завершается в области  $0 < \alpha_n \leq 2[\text{Mt}]/c_p$ , где  $[\text{Mt}]$  и  $c_p$  — концентрации металла и полимера. При этом вязкость растворов монотонно уменьшается, а значения константы диссоциации  $K_d$  практически не изменяются, что свидетельствует о нейтрализации заряда макроиона ионами металлов. В области  $\alpha_n \geq 2[\text{Mt}]/c_p$  наблюдается резкое уменьшение значений  $K_d$  на 3–4 порядка, а также увеличение приведенной вязкости, указывающих на нарастание суммарного заряда полииона и изменение его конформации. Обнаружено, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  активнее взаимодействуют с полионом, чем ион  $\text{Na}^+$ , тогда как последний стабилизирует более плотную конформацию макроцепи. Обсуждаются возможности образования в растворе биядерных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ .

В последние годы в литературе появилось несколько сообщений, указывающих на ряд необычных свойств неводных растворов, таких, казалось бы, изученных соединений, как полиакрилаты щелочных металлов [1–8]. Речь идет, в частности, о явлении аномальной противоионной ассоциации в спиртах, сопровождающейся глобулизацией макроцепей, а также связанного с этим активного обмена водорода кислотных групп на ионы  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ .

В этой связи представляется интересным продолжить изучение противоионной ассоциации и конформации макроцепей в неводных средах и распространить его на системы, содержащие ионы *d*-элементов, существенно отличающиеся от щелочных по своим химическим свойствам.

В настоящей работе исследовали метанольные растворы полиакриловой кислоты (ПАК) с различным содержанием ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Выбор ионов был продиктован, в частности, возможностью использования в качестве метода исследования ЭПР при комнатной температуре, поскольку изменение спектров ЭПР металлов происходит лишь при внедрении фрагментов макроцепей в ближайшие к иону координационные сферы. Таким образом, в качестве связанных противоионов регистрируются ионы, находящиеся на расстоянии нескольких ангстрем от макроцепей, что реализуется как при комплексообразовании, так и в конденсированных слоях [9].

Спектры ЭПР получены с помощью радиоспектрометра ERS-230. Потенциометрические исследования проводили с помощью прецизионного pH-метра pH-262. Вискозиметрические измерения проводили в вискозиметре Уббелоде.

ПАК получена полимеризацией АК в бензоле в запаянной ампуле при 50°. Инициатором служил ДАК (0,2 вес. %).

ММ полученных образцов определена вискозиметрически и составила  $3,1 \cdot 10^5$ .

На рис. 1 приведены зависимости  $\eta_{ud}/c$  от степени нейтрализации  $\alpha_n$  кислотных групп макромолекул в присутствии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Аналогичные кривые получены для  $\text{Mn}^{2+}$  различной концентрации, а также в отсутствие солей в растворе. Очевидно, что полученные результаты (кривые 1, 2), свидетельствующие о сильной противоионной ассоциации

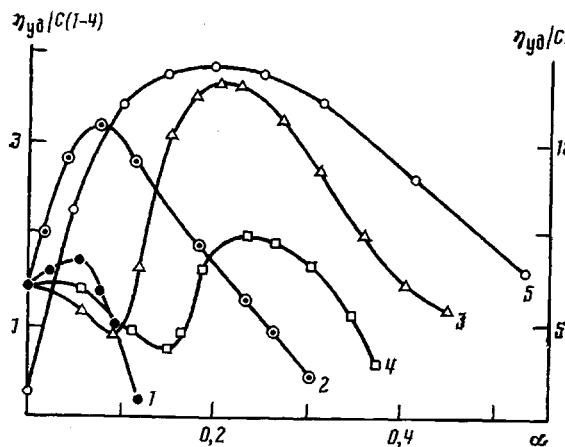


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $\eta_{уд}/c$  от  $\alpha_{и}$  растворов ПАК (5) и ПАК в присутствии ионов  $\text{Na}^+$  (1, 2) и  $\text{Cu}^{2+}$  (3, 4). Концентрация солей в растворах  $4 \cdot 10^{-3}$  (1);  $2 \cdot 10^{-3}$  (2);  $1 \cdot 10^{-3}$  (3) и  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л (4). Титрант  $\text{CH}_3\text{OLi}$

Рис. 2. Зависимость  $\eta_{уд}/c$  растворов ПАК ( $\alpha_{и}=0,20$ ) в присутствии  $\text{NaCl}$  ( $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л) от концентрации  $\text{CuCl}_2$

при малых  $\alpha_{и}$ , не могут быть описаны в рамках электростатических теорий противоионной конденсации [9, 10] (из условия конденсации  $\xi = \frac{e^2}{4\pi b k T \epsilon_s} < \frac{1}{z}$ , где  $e$  – элементарный заряд;  $\xi$  – величина, характеризующая линейную плотность заряда вдоль цепи;  $b$  – расстояние между фиксированными зарядами вдоль цепи;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура;  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $z$  – заряд противоиона, конденсация должна наступать при  $\alpha_{и} \geq 0,2$ ) или из решения уравнения Пуассона – Больцмана [11]. Для объяснения найденных закономерностей в ряде работ [3, 4, 8] высказывались предположения об образовании в растворе ионных ассоциатов вследствие плохой сольватации акрилатов щелочных металлов в спиртах, в других [7] результатах обсуждались в рамках теории лавинной конденсации Хохлова [12]. При этом предполагалось, что увеличение степени нейтрализации поликислот сопровождается, с одной стороны, ухудшением термодинамического качества растворителя (за счет образования акрилатных групп, эквивалентного, по мнению авторов, снижению температуры в теории Хохлова), а с другой – увеличением заряда макромолекулы. В этом случае при температуре ниже  $\theta$ -температуры в полуразбавленных растворах слабозаряженных полиэлектролитов возможны процессы лавинной конденсации противоионов, сопровождающиеся коллапсом макрочепей.

В отличие от ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  [4, 8] связывание  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  происходит, по-видимому, стехиометрически и сопровождается поджатием макрочепей в области  $0 \leq \alpha_{и} \leq \frac{2[\text{Mt}]}{c_p}$ , где  $[\text{Mt}]$  и  $c_p$  – мольные концентрации металла и полимера соответственно. Дальнейшее увеличение  $\alpha_{и}$  приводит к нарастанию потенциала макроионов, разворачиванию цепи и последующему ее сжатию при  $\alpha_{и} \geq 0,2-0,25$  (в зависимости от соотношения металл – полимер в растворе) вследствие противоионной ассоциации  $\text{Li}^+$  (рис. 1). Весьма существенно здесь следующее обстоятельство, подчеркивающее различия в механизме противоионной ассоциации щелочных ионов и ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Как следует из рис. 2, увеличение концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ , в системе ПАК ( $\alpha_{и}=0,2$ ) – 0,004 н.  $\text{NaCl}$  приводит к увеличению вязкости растворов практически до тех же значений, которые она имеет в отсутствие  $\text{NaCl}$ . Это определенно свидетельствует о полном вытеснении ионов  $\text{Na}^+$  из объема макроиона и замене

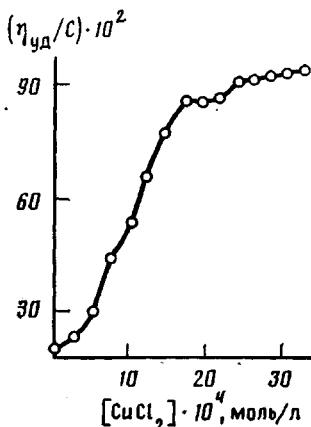


Рис. 2

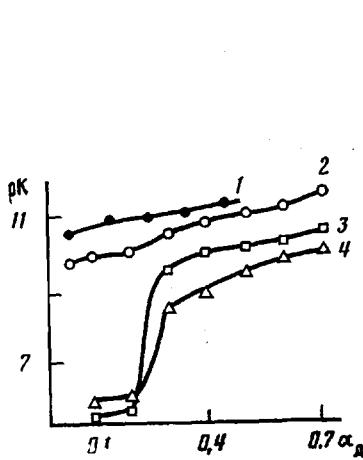


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость рK в метаноле от  $\alpha_d$  ПАК (1, 2) и ПАК в присутствии  $CuCl_2$  (3, 4).  $[CuCl_2] = 2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Титранты  $CH_3OLi$  (1, 3) и  $CH_3ONa$  (2, 4)

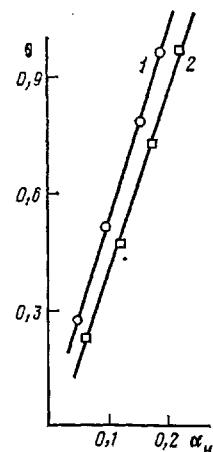


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость степени связывания  $\theta$  ионов  $Cu^{2+}$  (1) и  $Mn^{2+}$  (2) с ПАК от  $\alpha_n$ . [ПАК] =  $2 \cdot 10^{-2}$ , [соли] =  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Титрант  $CH_3OLi$

их ионами *d*-элементов. Таким образом, с одной стороны, ионы  $Cu^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  активнее взаимодействуют с макромолекулами в метаноле, а с другой — ионы  $Na^+$  стабилизируют их более плотную конформацию, чего не происходит в воде.

Значительное влияние природы противоиона на конформацию макрочепи в метаноле подчеркивают также потенциометрические исследования. Как следует из рис. 3 (кривая 2), зависимость рK —  $\alpha_d$  ( $\alpha_d$  — степень диссоциации, рассчитанная аналогично [13]) имеет явно выраженное плато, свидетельствующее о конформационном переходе в области  $0,1 < \alpha_d < 0,25$ , т. е. там, где наблюдается резкое снижение приведенной вязкости. В то же время при титровании поликислоты  $CH_3OLi$  (кривая 1) изменение рK носит плавный характер, указывающий на отсутствие кооперативных конформационных перестроек. Еще более существенно влияет на величину рK поликислоты присутствие в растворах ионов *d*-элементов. Как следует из кривых 3 и 4, зависимость рK —  $\alpha_d$  можно разбить на три участка: на первом  $0 \leq \alpha_d \leq 2[Mt]/c_p$  значение величины рK в целом на 3—4 порядка ниже аналогичных значений в присутствии  $NaCl$ , при этом оно почти не зависит от  $\alpha_d$ , на втором участке происходит резкое увеличение значений рK, после чего форма кривых становится полностью идентичной форме кривых титрования бессолевых растворов (кривые 1, 2). Анализ полученных зависимостей свидетельствует практически об отсутствии заряда полииона в области  $0 < \alpha_d \leq 2[Mt]/c_p$  и указывает на полное, стехиометрическое связывание ионов  $Cu^{2+}$ . Значительное увеличение рK в области  $0 < \alpha_d \leq 2[Mt]/c_p$  связано, по-видимому, с нарастанием потенциала полииона (величина которого в свернутой конформации в растворителях средней полярности может достигать высоких значений), сопровождающегося конформационной перестройкой цепи.

При изучении спектров ЭПР  $Cu^{2+}$  в системе  $CH_3OH$  — ПАК наблюдалась одиночная изотропная линия с  $g = 2,16$ , характерная для растворов  $Cu^{2+}$  в метаноле. Спектр ЭПР  $Mn^{2+}$  состоял из 6 линий сверхтонкой структуры и также полностью совпадал со спектром, полученным в чистом растворителе. Это свидетельствует об отсутствии заметного противоионного связывания в растворе, что, очевидно, обусловлено слабой диссоциацией ПАК в метаноле (рK<sub>0</sub> 9,8 ± 0,2). Смещение кислотноосновного равновесия приводило к снижению интенсивности сигнала вплоть до его полного исчезновения при  $\alpha_n \approx 2[Mt]/c_p$ . Дальнейшее увеличение

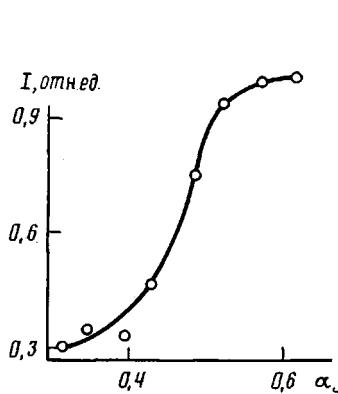


Рис. 5

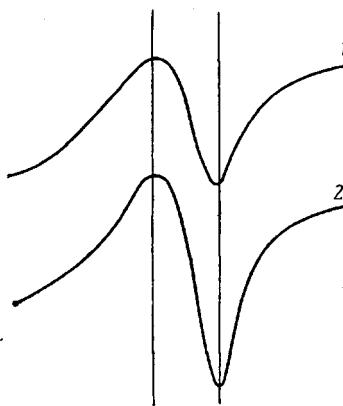


Рис. 6

Рис. 5. Зависимость относительной интенсивности анизотропного сигнала ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  от  $\alpha_n$  ( $I$  — отношение площади сигнала при данном  $\alpha_n$  к площади сигнала максимальной интенсивности)

Рис. 6. Форма сигналов ЭПР акрилатных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  при  $\alpha_n = -0,27$  (1) и  $0,41$  (2). Титрант  $\text{CH}_3\text{ONa}$

$\alpha_n$  сопровождалось появлением анизотропного сигнала ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  с  $g_{\perp} = 2,08$ ,  $g_{\parallel} = 2,16$ . Сигнал  $\text{Mn}^{2+}$  при  $\alpha_n \geq 2[\text{Mt}]/c_p$  не наблюдался.

Полученные результаты однозначно свидетельствуют об образовании связей металл — полимер, хотя на вопрос о причине уменьшения интенсивности сигналов ЭПР дать ответ достаточно сложно. Наиболее вероятными причинами могут быть значительные нарушения симметрии кристаллического поля лигандов, обеспечивающие начальное расщепление основного спинового состояния парамагнитного иона и, как следствие этого, появление сильной анизотропии  $g$ -тензора и тензора тонкой структуры. В результате сигнал ЭПР распределяется по диапазону частот, который в случае  $\text{Mn}^{2+}$  оказывается достаточно широким, что затрудняет его наблюдение. Этим однако трудно объяснить исчезновение сигнала ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  в силу относительно небольших величин анизотропии  $g$ -тензора. Другой возможной причиной исчезновения сигнала ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  может быть укорочение времени спин-решеточной релаксации при определенных симметриях кристаллического поля, связанное с эффектом Яна — Теллера [14], а также образование пар обменно связанных ионов. В этом случае в зависимости от расстояния между триплетным и синглетным уровнями и знака обменного интеграла возможны ситуации, когда заметно заселено только синглетное состояние, т. е. образуется диамагнитный комплекс.

Вообще вопрос об образовании обменно связанных ионных пар в полимерных комплексах  $\text{Cu}^{2+}$  является в настоящее время дискуссионным [15—17]. Очевидно, что прямым доказательством наличия обменного взаимодействия между ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в растворах полимеров могло бы служить обнаружение спектра ЭПР ионной пары. Такие попытки делались, однако спектры были получены при  $77\text{ K}$  [17] т. е. относились к существенно иному фазовому состоянию системы.

На основании измерения интенсивности сигналов ЭПР  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  методом сдвига равновесия были рассчитаны степени связывания ионов с полимерной цепью (рис. 4, 5) и определены стехиометрические коэффициенты реакции комплексообразования при различных значениях  $\alpha_n$ . Полученные результаты позволяют предположить, что в области  $\alpha_n \leq 2[\text{Mt}]/c_p$  образуются комплексы  $\text{Cu}(\text{COO})_2$  либо  $\text{Cu}_2(\text{COO})_4$ , а при  $\alpha_n \geq 2[\text{Mt}]/c_p$  один ион меди координирует пять карбоксилатных групп. Таким образом, с ростом  $\alpha_n$ , с одной стороны, увеличивается число групп координируемых одним ионом  $\text{Cu}^{2+}$ , а с другой — увеличиваются размеры макроцепей (рост  $\eta_{ud}/c$  при  $\alpha_n \geq 2[\text{Mt}]/c_p$ ). Очевидно, что в данном случае происходит перестройка структуры макроцепей таким образом, что если

при малых  $\alpha_n$  в образовании связей с каждым ионом  $Cu^{2+}$  участвуют удаленные вдоль цепи группы, то при больших  $\alpha_n$ , ионы  $Cu^{2+}$  координируют преимущественно соседние.

Однако, по-видимому, и при больших величинах  $\alpha_n$  конформация макроцепи стабилизирована внутримолекулярными взаимодействиями и не является лабильной. К такому выводу можно прийти, проанализировав изменения анизотропии сигнала ЭПР  $Cu^{2+}$  на рис. 6, откуда следует, что при увеличении  $\alpha_n$  (и особенно при замене  $Li^+$  на  $Na^+$ ) анизотропия сигнала заметно уменьшается. Очевидно, это связано с уменьшением размеров макроцепей при конденсации на ней ионов  $Na^+$ , приводящим к увеличению скорости вращения парамагнитного комплекса и, как следствие этого, к частичному усреднению  $g$ -тензора. Отсюда вытекает, что частота вращения парамагнитного комплекса порядка разности резонансных частот, соответствующих  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  ( $\Delta\nu \approx 300$  МГц). Такая частота вращения обусловлена, по-видимому, движением макромолекулы как целого либо каких-то крупных ее фрагментов и свидетельствует о заторможенности движения отдельных парамагнитных центров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Muresan I., Zador L. // Studia Univ. Bades-Bolyai Chemia. 1973. V. 18. № 1. P. 89.
2. Zador L., Muresan I. // Rev. Roumaine chim. 1974. V. 19. № 3. P. 353.
3. Zador L., Muresan I. // Studia Univ. Bades-Bolyai Chemia. 1979. V. 24. № 1. P. 47.
4. Бренерман М. Л. Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Казань: КХТИ им. С. М. Кирова, 1981. 16 с.
5. Klooster N. Th. H., Touw F., Mandel M. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. 2070.
6. Klooster N. Th. H., Touw F., Mandel M. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2078.
7. Klooster N. Th. H., Touw F., Mandel M. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 10. P. 2087.
8. Бренерман М. Л., Курмаева А. И., Барабанов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1225.
9. Manning G. S. // ACC. Chem. Res. 1979. V. 12. P. 443.
10. Manning G. S. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 26. P. 6654.
11. Fixman M. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 11. P. 4995.
12. Khokhlov A. R. // J. Phys. A. 1980. V. 13. № 3. P. 479.
13. Mandel M. // Europ. Polymer J. 1970. № 6. P. 307.
14. Берсукер И. Б., Полингер В. З. Вибронные взаимодействия в молекулах и кристаллах. М., 1983.
15. Leyte J. C., Zuiderveld L. H., Reisen M. J. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. № 4. P. 1127.
16. Yamaoka K., Musajima T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1979. V. 52. № 6. P. 1819.
17. Жаймина Г. М. Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Алма-Ата: ИХН АН КазССР, 1986. 21 с.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
29.XII.1986

#### INTERACTION OF $Cu^{2+}$ AND $Mn^{2+}$ WITH POLYACRYLIC ACID IN METHANOL

Brenerman M. L., Barabanov V. P., Usachev A. Ye., Gol'dman V. V.

#### Summary

Interaction of polyacrylic acid with  $Cu^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  ions in methanol has been studied by ESR, viscometry and potentiometry methods. Metals ions binding is shown to be enhanced with increase of the degree of neutralization  $\alpha_n$  of a polyacid being practically completely finished in the  $0 < \alpha_n \leq 2[M]/c_p$  region ( $[M]$  and  $c_p$  are the concentrations of metal and polymer). The viscosity of solutions is gradually decreased, while the dissociation constant values  $K_d$  are practically the same pointing out the neutralization of the macroion charge with metal ions. For  $\alpha_n \geq 2[M]/c_p$ , the sharp 3-4 orders decrease of  $K_d$  values and increase of reduced viscosity are observed pointing out enhancing of the total charge of polyion and change of its conformation.  $Cu^{2+}$  and  $Mn^{2+}$  ions interact with the polyion more actively than  $Na^+$  ion which stabilized the more compact macrochain conformation. The possibilities of formation of binuclear  $Cu^{2+}$  complexes in solution are discussed.