

УДК 541(64+49):543.25

© 1990 г. Р. И. Ташмухамедов, В. А. Ли, М. М. Турганов,
С. Ш. Раширова

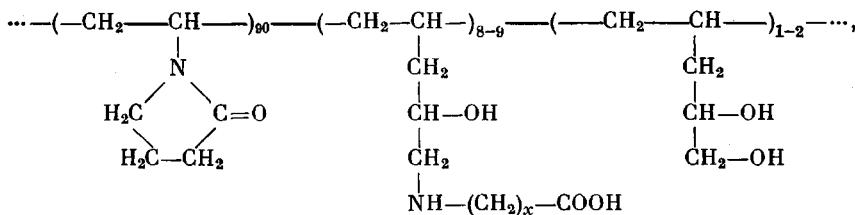
ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СОПОЛИМЕРОВ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С АМИНОКИСЛОТНЫМИ ОСТАТКАМИ

Методом ЭПР-спектроскопии исследован процесс комплексообразования в водной среде между ионами меди (II) и сополимерами N-винилпирролидона, содержащими остатки глицина, β -аланина, γ -аминомасляной и ϵ -аминокапроновой кислот. Состав, структура и устойчивость полимерных металлокомплексов зависит от природы аминокислотного остатка в сополимере. Оценен характер связи в системе металл – лиганд.

Интерес к реакциям синтетических полимеров с ионами переходных металлов вызван возможностью создания на их основе комплексообразующих ионнообменных смол для селективного разделения и выделения ионов металлов, высокоэффективных катализаторов различных окислительно-восстановительных процессов. Кроме того, взаимодействие полимер – металл широко распространено в живой природе. Для понимания механизма действия полиметаллокомплексов (ПМК), без которого невозможно их широкое применение, необходимы подробные сведения о структуре комплексов и закономерностях их образования. В последнее время для этой цели широко используются ЭПР-спектроскопический метод исследования процессов образования ПМК [1–4].

В настоящей работе изучено взаимодействие ионов меди (II) с сополимерами N-винилпирролидона, содержащими остатки ω -аминокислот в боковой цепи. Предпринята попытка выявления структуры координационного центра, характера образующейся связи, состав комплексов, областей их существования и оценки стабильности ПМК на основе данных ЭПР-спектроскопического исследования.

Глицин, β -аланин, γ -аминомасляную и ϵ -аминокапроновую кислоты использовали фирмы «Reanal». Полимерные производные аминокислот получали путем химического превращения в цепи N-винилпирролидона и аллилглицидилового эфира (ВП-АГЭ). Сополимер ВП-АГЭ синтезировали в среде ацетона (содержание эпоксидных групп в сополимере 9,86 мол.%) [5]. Химическую модификацию сополимера ВП-АГЭ проводили в водной среде в присутствии двадцатикратного избытка аминокислоты при 298 К в течение 4 ч. Для исключения взаимодействия карбоксильных групп с оксирановым циклом использовали натриевые соли аминокислот. Содержание аминокислотных остатков в модифицированном сополимере 8–9 мол. % [6]. ММ сополимера ВП-АГЭ и его модифицированных продуктов составили $(20 \pm 2) \cdot 10^3$. Схематически модифицированные сополимеры можно представить следующим образом:



где $x = 1, 2, 3, 5$ для глицина, β -аланина, γ -аминомасляной и ϵ -аминокапроновой кислот.

Концентрацию ионов меди (II) (использовали дважды перекристаллизованную соль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ квалификации ч.д.а.) в растворе определяли

комплексонометрически [7]. Концентрация иона металла во всех образцах составляла $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре «ER-200 DSRC-Bruker» при 77 К. В качестве растворителя металлокомплексов использовали смесь D₂O : CD₃OD = 1 : 1. Значения g_{\parallel} и g_{\perp} , константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядрами меди A_{\parallel} и азота a_{\perp}^N рассчитывали согласно методике работы [8]. Значения плотности неспаренного электрона на координирующем ионе Cu(II) β^2 рассчитывали по уравнению [9]

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

С целью выяснения состава и структуры ПМК изучены их спектры ЭПР при постоянной концентрации ионов меди(II), разных концентрациях и степени нейтрализации α лигандов. Идентификацию образующихся ПМК осуществляли путем предварительного исследования процесса комплексообразования низкомолекулярных аминокислот.

Известно, что спектры низкотемпературных стекол водных растворов меди(II) состоят из параллельной и перпендикулярной составляющей спина (g_{\parallel} и g_{\perp}). При этом в области g_{\parallel} разрешается сверхтонкая структура (СТС), состоящая из четырех линий, интенсивность которых характеризует количество ионов Cu(II) в аквакомплексах [8]. При добавлении растворов аминокислот интенсивность линий СТС аквакомплексов меди(II) уменьшается и появляются новые линии СТС, свидетельствующие о формировании аминокислотных металлокомплексов. Расшифровка последних показывает, что наблюдаются сигналы комплексов двух типов, интенсивность которых изменяется в зависимости от γ (γ =лиганд : металл) и α . Идентификация этих сигналов позволила установить, что они соответствуют карбоксилатным комплексам меди(II) следующих составов: Cu(RCOO)⁺ и Cu(RCOO)₂ [10].

Аналогичные изменения отмечены и у полимерных производных аминокислот. Следует отметить, что варьируя значения γ и α , можно выявить области преимущественного существования комплексов того или иного типа. Такая зависимость интенсивности сигналов и областей преимущественного существования комплексов CuL⁺ и CuL₂ от γ и α свидетельствует о наличии ступенчатого характера образования металлокомплексов как в случае аминокислот, так и у их полимерных производных. Об этом справедливо говорилось в работах [11, 12].

Однако характер зависимости состава комплексов от γ и α для низкомолекулярных металлокомплексов отличается от ПМК. Так, если в глициновых комплексах при $\gamma=1$ и $\alpha=1,0$ в равновесии присутствуют частицы Cu(H₂O)₆²⁺ и CuL⁺, то в случае полимерного производного появляются и комплексы состава CuL₂. При $\gamma=10$ и $\alpha=0$ в отличие от медных комплексов глицина типа CuL⁺ и CuL₂ в случае сополимера в растворе существуют только комплексы CuL₂. Такая склонность макромолекулярных лигандов к образованию комплексов состава CuL₂ наблюдается и в случае других модифицированных сополимеров (II, III, IV) (табл. 1 и 2). Это объясняется высокой локальной концентрацией функциональных групп вблизи полимерной цепи.

Определение условий существования медных комплексов показывает, что если для полимерных производных глицина и β -аланина комплексы состава CuL₂ образуются при $\gamma=1$ и $\alpha=0$, то для γ -аминомасляной кислоты уже необходим избыток лиганда $\gamma=10$ ($\alpha=0,1$) и полимерной производной при $\gamma=1$ и $\alpha=1,0$. Переходя к ξ -аминокапроновой кислоте, следует отметить, что добавление щелочи ведет к выпадению осадка гидроксида меди, и CuL₂ образуется только при $\gamma \geq 100$. В случае же полимерной производной вообще не удается выявить области существования такого типа комплексов, поскольку при увеличении $\gamma > 10$ вязкость растворов сильно растет, что и препятствует проведению исследований. Такой анализ поведения перечисленных систем позволяет заключить, что устойчивость их металлокомплексов убывает в ряду от сополимера I до сополимера IV.

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР комплексов Cu(II) с глицином и β -аланином
и их полимерными производными (I, II)

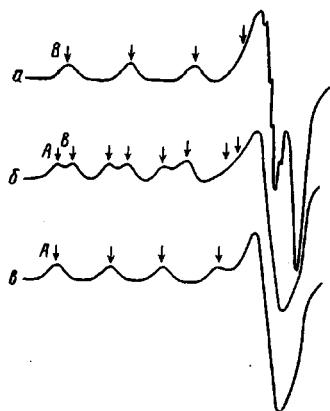
γ	α	$A_{\parallel} \pm 3,9$	$g_{\parallel} \pm 0,005$	$A_{\parallel} \pm 3,9$	$g_{\parallel} \pm 0,005$	$A_{\parallel} \pm 3,9$	$g_{\parallel} \pm 0,005$
		Cu(H ₂ O) ₆ ²⁺	CuL ₁	CuL ₂	CuL ₃	CuL ₄	CuL ₅
Глицин							
1	0; 1,0	122	2,417	158	2,318	—	—
10	0	—	—	157	2,318	167	2,271
10	0,2	—	—	—	—	167	2,266
100	0	—	—	160	2,311	168	2,269
100	1,0	—	—	—	—	166	2,269
Соединение I							
1	0	118	2,423	158	2,318	—	—
1	1,0	118	2,419	157	2,317	170	2,270
10	0	—	—	—	—	170	2,269
β -Аланин							
1; 2	0; 1,0	117	2,419	148	2,364	167	2,302
10	0	—	—	146	2,351	165	2,301
10	0,4	—	—	—	—	166	2,301
100	0	—	—	143	2,382	166	2,302
Соединение II							
1	0; 1,0	119	2,415	146	2,360	155	2,308
2	0	118	2,416	147	2,355	154	2,304
2	1,0	—	—	146	2,359	153	2,304
10	0	—	—	—	—	152	2,301

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР комплексов Cu(II) с γ -аминомасляной и
 ξ -аминокапроновой кислотами и их полимерными производными

γ	α	$A_{\parallel} \pm 3,9$	$g_{\parallel} \pm 0,005$	$A_{\parallel} \pm 3,9$	$g_{\parallel} \pm 0,005$	$A_{\parallel} \pm 3,9$	$g_{\parallel} \pm 0,005$
		Cu(H ₂ O) ₆ ²⁺	CuL ₁	CuL ₂	CuL ₃	CuL ₄	CuL ₅
γ -Аминомасляная кислота							
1; 2	0; 1,0	118	2,422	143	2,373	—	—
10	0	—	—	143	2,360	—	—
10	0,4	—	—	142	2,356	166	2,309
100	0	—	—	142	2,356	166	2,309
Соединение III							
1	0	117	2,422	145	2,376	—	—
1	1,0	116	2,423	144	2,375	156	2,312
2	0	117	2,423	141	2,375	—	—
2	1,0	—	—	—	—	157	2,308
10	0	—	—	142	2,356	157	2,310
ξ -Аминокапроновая кислота							
1; 2	0	118	2,423	141	2,377	—	—
10	0	—	—	143	2,363	—	—
100	0	—	—	142	2,362	164	2,311
Соединение IV							
1	0; 1,0	118	2,423	141	2,375	—	—
2	0	117	2,420	146	2,370	—	—
10	0	—	—	143	2,368	—	—

В спектрах медных комплексов глицина и β -аланина и их полимерных производных в области g_{\perp} разрешена дополнительная СТС (рисунок). Это свидетельствует об образовании координационной связи между ионом металла и атомом азота аминокислотного лиганда [10].



Спектры ЭПР застеклованных растворов комплексов иона меди(II) с сополимерами I, II (a), III (b) и IV (c) при $\gamma = -10$ и $\alpha = 0$. Вертикальными стрелками отмечены линии, относящиеся к комплексам состава CuL^+ (A) и CuL_2 (B)

Для комплексов состава CuL^+ дополнительная СТС состоит из трех линий разной интенсивности, что означает взаимодействие неспаренного электрона с одним ядром азота ($g_{\perp} = 2,066$, $a_{\perp}^N = 22,0$). В комплексах типа CuL_2 дополнительная СТС разрешена в виде пяти линий, что служит доказательством участия в координации двух ядер атомов азота ($g_{\perp} = 2,070$, $a_{\perp}^N = 14,1$). Следовательно, ионы металла с сополимерами I и II связываются по карбоксильным и аминным группам аминокислотного остатка и образуют соответственно пяти- и шестичленные хелатные циклы.

В ЭПР-спектрах комплексов сополимеров III и IV и их низкомолекулярных аналогов в области g_{\perp} дополнительная СТС не разрешена. Это подтверждает отсутствие координации иона меди(II) с атомом азота аминокислоты и образование только карбоксилатных комплексов.

Оценка плотности неспаренного электрона на координирующем ионе $Cu(II)$ исследуемых комплексов показывает, что она изменяется в интервале 0,80–0,85. Это находится в согласии с литературными данными для кислород- и азотсодержащих медных комплексов [1, 4, 10]. При этом значения β^2 для комплексов сополимеров I и II ($\beta^2 = 0,80–0,82$) заметно отличаются от значений для сополимеров III и IV ($\beta^2 = 0,84–0,85$). Такое поведение вызвано тем, что сополимеры I и II с ионами меди(II) образуют хелатные циклы, а сополимеры III и IV – только карбоксилатные комплексы. Следовательно, ионный характер связи металл – лиганд увеличивается от первых комплексов ко вторым.

Как видно из данных табл. 1 и 2, параметры ЭПР (A_{\parallel} , g_{\parallel} , g_{\perp} и a_{\perp}^N) комплексов сополимеров I–IV хорошо совпадают с таковыми для их низкомолекулярных аналогов. Это свидетельствует об отсутствии заметных искажений в структурах координационных центров ПМК по сравнению с их низкомолекулярными аналогами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов Н. М., Кокорин А. И., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 209.
2. Скурлатов Ю. И., Кокорин А. И., Травин С. О., Кириш Ю. Э., Пурмаль А. П. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1874.
3. Кудайбергенов С. Е., Жаймина Г. М., Легкунец Р. Е., Бектуров Е. А. // Изв. АН КазССР. Сер. хим. 1985. № 1. С. 30.
4. Кокорин А. И., Полинский А. С., Пшежецкий В. С., Кузнецова Н. П., Ермакова Т. Г., Лопырев В. А., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1834.
5. Коршак В. В., Штильман М. И., Брудэль С. П., Рашидова С. Ш., Ташмухамедов Р. И., Ли В. А. // Химическая технология, свойства и применение пластмасс. Л., 1986. С. 111.
6. Ташмухамедов Р. И., Разиков Р. К., Ли В. А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. «Водорастворимые полимеры и их применение». Иркутск, 1987. С. 55.
7. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М., 1980. 580 с.
8. Маров И. Н., Костромина Н. А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М., 1979. 268 с.

9. Kivelson D., Neiman R. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 1. P. 149.
10. Семенов А. Д., Залетов В. Г., Семенова И. М. // Теор. и эксперим. химия. 1969. Т. 5. № 4. С. 523.
11. Marinsky J. A. // Coord. Chem. Rev. 1976. V. 19. P. 125.
12. Imai N., Marinsky J. A. // Macromolecules. 1980. V. 13. P. 275.

Институт химии и физики
полимеров АН УзССР

Поступила в редакцию
20.02.89

R. I. Tashmukhamedov, V. A. Li., M. M. Tuganov, S. Sh. Rashidova

**ESR STUDY OF COPPER COMPLEXES OF COPOLYMERS
OF N-VINYLPYRROLIDONE WITH AMINOACID RESIDUES**

S u m m a r y

Complex formation in aqueous medium between copper(II) ions and copolymers of N-vinylpyrrolidone containing glycine, β -alanine, γ -aminobutyric and ϵ -aminocaproic acids residues has been studied by ESR spectroscopy method. Composition, structure and stability of polymer metalocomplexes depend on the nature of the aminoacid residue in a copolymer. The character of the bond in the metal – ligand system has been evaluated.