

Приобретенные выше факты представляются интересными и полезными как для уточнения кинетики и механизма эмульсионной и сусpenзионной полимеризации, так и для стратегии выбора полимерных микросфер для иммунологических исследований.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hadfield S. C., Lane A., McIlmurray // J. Immunol. Methods. 1987. V. 97. P. 153.
2. Margel S. // Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development. 1982. V. 21. № 3. P. 343.
3. Norde W., Lyklema J. // Colloid Interface Sci. 1978. V. 66. P. 257.
4. Furuta M. // Polymer Letters. 1974. V. 12. P. 459.
5. Елисеева В. И., Жаркова Н. Г., Евко Э. И. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 11. С. 2478.
6. Елисеева В. И., Жаркова Н. Г., Лукьянович В. М. // Докл. АН СССР. 1968. Т. 178. № 5. С. 1113.

Научно-исследовательский институт  
физико-химической медицины

Поступила в редакцию  
26.09.90

Московский институт тонкой  
химической технологии  
им. М. В. Ломоносова

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмеянова АН СССР

УДК 541(49+64) : 532.73

© 1991 г. Б. А. Мамедов, А. И. Кокорин, А. В. Рагимов

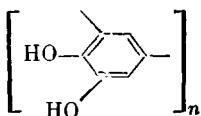
#### КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ОЛИГОПИРОКАТЕХИНА С ИОНАМИ VO(II) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Методом ЭПР показано, что олигопирокатехин (ОПК) в щелочных растворах, как и его мономерный аналог – пирокатехин (ПКХ), образует с  $\text{VO}^{2+}$  два типа комплексов с составом  $\text{VO}(\text{ОПК})$  и  $\text{VO}(\text{ОПК})_2$ . Индивидуальные комплексы  $\text{ML}$  существуют в растворе с мольным соотношением  $[\text{M}]_0 : [\text{L}]_0 : [\text{KOH}]_0 = 1,0 : 1,5 : 3,0$  для ОПК и  $1,0 : 1,15 : 2,30$  для ПКХ. При  $\gamma = [\text{L}]_0 : [\text{M}]_0 \geq 2,5$  в растворах ОПК (или ПКХ) существует только  $\text{ML}_2$ . При  $\gamma \geq 4$  в спектрах обнаружен узкий синглетный сигнал свободного радикала, образующегося при окислении ОПК. Вследствие протекания побочных окислительно-восстановительных реакций в системе парамагнитными остаются  $50 \pm 15\%$   $\text{VO}^{2+}$  в случае ПКХ и не более  $25 \pm 10\%$  в случае ОПК. Определены значения  $g$ -фактора ( $g_0$ ,  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$ ) и константы сверхтонкого взаимодействия ( $a_0$ ,  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$ ) для комплексов VO (ПКХ), VO (ПКХ)<sub>2</sub>, VO (ОПК) и VO (ОПК)<sub>2</sub>, которые существенно не меняются при переходе от мономера к олигомеру. Рассчитанные значения констант равновесий  $K_1$  и  $K_2$  составляют для ПКХ  $125 \pm 15,4$  л/моль и  $64 \pm 10,3$  л/моль, а для ОПК –  $107 \pm 12,1$  л/моль и  $52 \pm 8,6$  л/моль.

Координационные соединения с макромолекулярными лигандами находят широкое применение в катализе, аналитической химии и гидрометаллургии [1–3]. В качестве макромолекулярных лигандов представляют интерес олигооксиарилены, содержащие комплексообразующие гидроксильные группы, способные образовывать прочные комплексы с ионами переходных металлов. В работах [4–7] изучены комплексы пирокатехина (ПКХ) и его производных с рядом парамагнитных ионов, их структура и физико-механические свойства. Показано, что моно- и ди-анионы ПКХ выступают в качестве хелатирующих лигандов.

Настоящая работа посвящена исследованию методом ЭПР строения и свойств комплексов олигопирокатехина (ОПК) с ионами VO (II) в водных растворах.

ОПК ( $\bar{M}_w=870$ ,  $\bar{M}_n=620$ , содержание гидроксильных групп 29,7%)  
структурной формулы



синтезировали путем окислительной поликонденсации ПКХ в присутствии 30%-ного водного раствора  $H_2O_2$  [8]. Для получения комплексов VO (II) с ОПК и ПКХ использовали водные растворы сульфата ванадила квалификации ч.д.а., свежеперекристаллизованного ПКХ, ОПК и KOH (ч.д.а.). Сначала в раствор ПКХ или ОПК добавляли раствор KOH при мольном соотношении 1:1 или 1:2. Затем раствор фенолятов смешивали с рассчитанными количествами раствора  $VOSO_4$ .

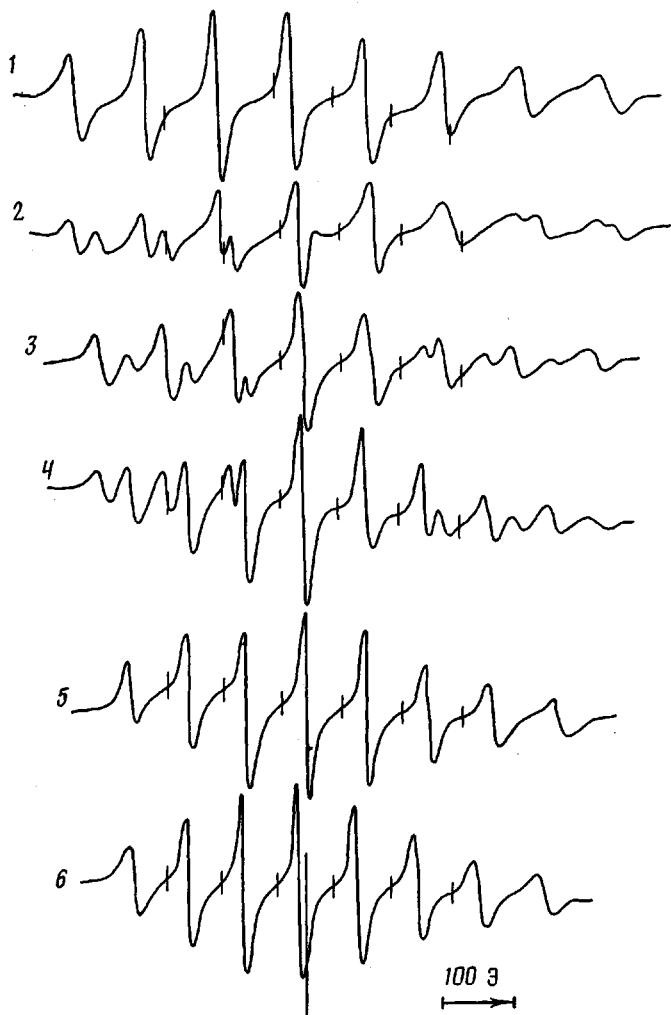
Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре ЭПР-В ИХФ АН СССР в кварцевых ампулах при 77 и 298 К. Для стеклования растворов при замораживании (77 К) образцы готовили в 4,0 моль/л водном растворе  $NaNO_3$  [9]. Из спектров ЭПР определяли главные значения  $g$ -фактора  $g_0$ ,  $g_{\parallel}$ ,  $g_{\perp}$  и константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ)  $a_0$ ,  $A_{\parallel}$  и  $A_{\perp}$ . Магнитное поле градуировали при помощи эталонов —  $MnO$  в решетке  $MgO$  и дифенилпирролидигразила ( $g=2,0036$ ). Расчет параметров спин-гамильтониана для комплексов ванадила проводили с учетом поправок второго порядка [10].

Комплексы VO(II), как правило, имеют квадратно-планарную конфигурацию, перпендикулярно плоскости которой направлена связь V=O. Комpleксы VO(II) удобно изучать методом ЭПР [10], так как естественное содержание изотопа  $^{51}V$  составляет 100%, он имеет большой магнитный момент ( $\mu=5,1392$ ), следствием чего является значительная величина констант СТВ. Типичные спектры ЭПР комплексов представлены на рисунке, а их параметры — в таблице.

Из данных ЭПР следует, что ОПК, как и его мономерный аналог, в щелочном водном растворе образует с ионом  $VO^{2+}$  два типа комплексов, которые следует идентифицировать как  $VO(\text{ОПК})$  и  $VO(\text{ОПК})_2$  (или  $ML$  и  $ML_2$ ). На это указывают близкие к стехиометрическим соотношениям  $[VO(\text{II})]_0$  и  $[\text{ОПК}]_0$  (или  $[\text{ПКХ}]_0$ ), а также согласие измеренных параметров спин-гамильтониана для комплексов  $VO(\text{ПК})_n$  с известными из литературы (таблица). Индивидуальные комплексы  $ML$  существуют в растворе при соотношениях  $[M]_0 : [L]_0 : [\text{KOH}]_0 \approx 1,0 : 1,5 : 3,0$  для ОПК и  $1,0 : 1,15 : 2,30$  для ПКХ. При  $\gamma = [L]_0 : [M]_0 = 2,5$  в растворах ОПК существует только  $ML_2$ .

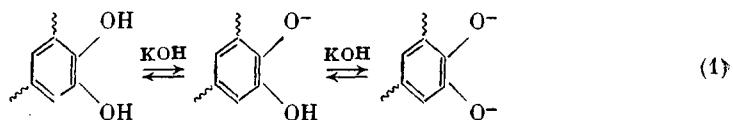
При  $\gamma \geq 4$  в спектрах ЭПР наблюдается также узкий синглетный сигнал свободного радикала с  $g \approx 2,00$ , интенсивность которого уменьшается по времени. Скорость уменьшения сигнала радикала значительно возрастает в присутствии кислорода воздуха. Образование радикальных центров связано с окислением молекулы ОПК кислородом в щелочной среде, так как аналогичная картина наблюдалась при тех концентрациях ОПК (или ПКХ) и KOH в отсутствие VO(II). При этом в системе ПКХ + KOH образуется ОПК в результате окислительной поликонденсации пирокатехина, как это было показано для гидрохинона и нафтолов [11, 12]. Из таблицы видно, что параметры спектров ЭПР для комплексов VO(II) с ОПК и ПКХ состава  $ML$  и  $ML_2$  в пределах ошибки измерения совпадают, т. е. строение этих комплексов в случае макромолекулярного лиганда ОПК и низкомолекулярного ПКХ идентичны. Незначительные различия значений  $g$  и  $A$  можно объяснить некоторыми стерическими затруднениями, возникающими при координации ОПК ионов VO(II).

Полученные результаты показывают, что комплексообразование ОПК и ПКХ с ионами ванадила в водно-щелочной среде представляет собой многостадийный процесс, включающий ряд реакций. При добавлении

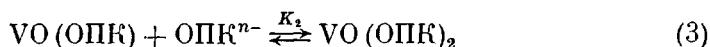


Спектры ЭПР комплексов VO(II) с ОПК в воде при 298 К.  $[ОПК^{2-}]_0 = 0$  (1); 0,04 (2); 0,075 (3); 0,10 (4); 0,15 (5) и 0,25 моль/л (6);  $[VO^{2+}]_0 = 0,05$  моль/л. Вертикальные линии указывают положение линий эталона Mn(II)

KOH к раствору ОПК устанавливается кислотно-основное равновесие



При последующем добавлении раствора  $ОПК^{2-}$  к  $VOSO_4$  происходит формирование комплексов VO(II) с анионами пирокатехиновых звеньев



Здесь  $n=1$  или 2 для каждого звена ОПК.

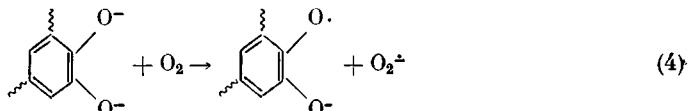
При избытке координирующих групп ( $\gamma \geq 2,5$ ) равновесие (3) сдвинуто в сторону образования комплекса  $ML_2$ . Наряду с реакциями комплексообразования VO(II) с анионами ОПК и ПКХ в растворах, по-видимому-

Параметры ЭПР спектров комплексов VO(II) с ОПК и ПКХ при 77 и 298 К

Комплекс	$a_{\bullet} \pm 2, \text{ э}$	$A_{\parallel} \pm 2, \text{ э}$	$A_{\perp} \pm 1, \text{ э}$	$g_{\bullet} \pm 0,002$	$g_{\parallel} \pm 0,003$	$g_{\perp} \pm 0,003$	Литера- тура
VOSO <sub>4</sub>	115,1	201	72,9	1,962	1,934	1,980	—
VO(ОПК)	103,9	175,4	62,9	1,955	1,944	1,973	—
VO(ОПК) <sub>2</sub>	89,2	159	51,4	1,961	1,958	1,975	—
VO(ПКХ)	102,4	179,8	64,7	1,959	1,939	1,974	—
VO(ПКХ) <sub>2</sub>	90,3	158,6	51,9	1,954	1,958	1,976	—
VO(H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>2+</sup>	117,2	—	—	1,962	—	—	[10]
VOSO <sub>4</sub>	—	199	74,5	—	1,928	1,975	[7]
VO(ПКХ)	105,2	—	—	1,969	—	—	[4]
VO(ПКХ) <sub>2</sub>	89,5	—	—	1,977	—	—	[4]
VO(ПКХ) <sub>3</sub>	82,6	—	—	1,958	—	—	[4]
VO(ДТБК *)	95	—	—	1,980	—	—	[4]
VO(ДТБК) <sub>2</sub>	84,3	—	—	1,970	—	—	[4]

\* 3,5-ди-*трет*-бутилпирокатехин.

му, происходит побочная реакция части анионов ОПК и ПКХ с кислородом, известная для олигооксиариленов [12]



Образующиеся при окислении ПКХ *o*-семихионные радикалы могут превращаться в олигомерные продукты, а последующее окисление этих олигомеров, видимо, приводит к генерированию относительно стабильных радикалов [12].

Анализ спектров ЭПР комплексов VO(ОПК)<sub>2</sub> при постоянной концентрации  $[\text{ОПК}]_0 = 0,25$  моль/л,  $[\text{ОПК}]_0 : [\text{КОН}]_0 = 1 : 2$  и значениях  $\gamma = 10 : 1, 5 : 1$  и  $2,5 : 1$ , измеренных при 77 и 298 К, показал, что ширина  $\Delta H$  соответствующих компонент и форма всего спектра не зависят от величин  $\gamma$ . При всех  $\gamma$  наблюдался только индивидуальный спектр комплекса ML<sub>2</sub>, а также синглетный сигнал органического радикала. Следовательно, в системе VO(ОПК) увеличение содержания ионов ванадила в молекуле ОПК не приводит к магнитному диполь-дипольному уширению линий ЭПР комплексов даже при предельном заполнении олигомера ( $\gamma = 2$ ). Этот странный факт получил объяснение в результате двойного интегрирования низкопольных линий спектров ЭПР индивидуальных комплексов VO(II), ML и ML<sub>2</sub> при 298 К относительно эталона — четвертой компоненты спектра Mn(II) в матрице MgO. Оказалось, что в ходе реакции (2) становятся диамагнитными  $20 \pm 7\%$  ионов VO<sup>2+</sup> в случае ПКХ и около 50% в случае ОПК. В результате реакций (3) парамагнитными остаются  $50 \pm 15\%$  ионов VO<sup>2+</sup> в случае ПКХ и не более  $25 \pm 10\%$  в случае ОПК. По-видимому, образование в системе свободных радикалов в водно-щелочных растворах приводит к окислительно-восстановительным реакциям с участием комплексов VO<sup>2+</sup>, свободных радикалов и O<sub>2</sub>, аналогичных изученным в работе [7]. Падение исходной концентрации комплексов VO(II) в 3–5 раз вполне достаточно, чтобы величина дипольного уширения линий ЭПР ванадила была существенно (на ~1 порядок) меньше их собственной ширины  $\Delta H_0$ .

Для реакций (2) и (3) в соответствии с работой [13] рассчитаны значения  $K_1$  и  $K_2$  для систем VO<sup>2+</sup> + ОПК<sup>2-</sup> и VO<sup>2+</sup> + ПКХ<sup>2-</sup>, исходя из реальной концентрации VO(II) в реакционной среде. Значения  $K_2$  изменились, добавляя раствор ОПК или ПКХ к раствору, содержащему только комплексы ML с известной концентрацией [ML]<sub>0</sub>. Концентрации [ML]

и  $[ML_2]$  определяли, сравнивая при 298 К интенсивности низкопольных компонент ЭПР соответствующих комплексов с интенсивностью эталона — линий Mn(II) при помощи соотношения  $I_k \sim d_k(\Delta H_k)^2$ , где  $I_k$ ,  $d_k$  и  $\Delta H_k$  — это интенсивность, амплитуда и ширина соответствующих линий спектра ЭПР.

Значения  $K_1$  и  $K_2$  для равновесий (2) и (3) составляют для ПКХ  $125 \pm 15,4$  л/моль и  $64 \pm 10,3$  л/моль; а для ОПК  $107 \pm 12,0$  л/моль и  $52 \pm 8,6$  л/моль.

Таким образом, в водно-щелочных растворах ионы VO(II) образуют комплексы с ОПК состава  $ML_2$  и  $ML_1$ , строение которых близко к структуре их низкомолекулярных аналогов  $VO(\text{ПКХ})_2$  и  $VO(\text{ПКХ})$ . Комpleксы VO(II) активно взаимодействуют со свободными радикалами и  $O_2$ , что приводит к появлению в растворе значительных количеств диамагнитных соединений ванадия с валентностью, отличной от +4. Учитывая жесткость структуры полисопряженных олигомеров ОПК и образование комплексов только состава  $ML_2$  вплоть до соотношения  $\gamma = 2,5 : 1$ , следует предположить, что в формировании этих комплексов принимают участие несколько (не менее 2) молекул ОПК.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Салдадзе К. М., Копылова-Балова В. Д. Комплексообразующие иониты. М., 1980. 336 с.
2. Бекетуров Е. А., Бимендиба Л. А., Кудайбергенов С. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата, 1982. 192 с.
3. Skorobogaty A., Smith T. D. // Coordin. Chem. Rev. 1984. V. 53. P. 55.
4. Stephen R., Cooper Y. B., Rayman K. N. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 19. P. 5092.
5. Cass M. E., Greene D. L., Buchanan R. M., Pierpont C. G. // J. Amer. Chem. Soc. 1983. V. 105. № 9. P. 2680.
6. Прокофьев Т. И., Малышева Н. А., Вольева В. Б., Солодовников С. П., Прокофьев А. И., Бубнов Н. Н., Ершов В. В., Кабачник М. И. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 295. № 5. С. 1143.
7. Нокорин А. И., Колот В. Н., Хайруллин И. И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1989. № 1. С. 56.
8. Рагимов А. В., Лиогонький Б. И., Рагимов И. И. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 282. № 6. С. 1429.
9. Пикаев А. К. Сольватированный электрон в радиационной химии. М., 1969. 457 с.
10. Куска Х., Роджерс М. ЭПР комплексов переходных металлов. М., 1970. 217 с.
11. Рагимов А. В., Рагимов И. И., Мамедов Б. А., Гусейнов С. А., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 10. С. 2125.
12. Рагимов А. В., Мамедов Б. А., Гусейнов С. И., Рагимов И. И., Лиогонький Б. И. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 776.
13. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1984. 463 с.

Институт хлорорганического синтеза  
АН АзССР

Поступила в редакцию  
26.09.90

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР