

УДК 541.64:543.422.27

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ МЕДНЫХ КОМПЛЕКСОВ СОПОЛИМЕРОВ N-(2-ГИДРОКСИПРОПИЛ)МЕТАКРИЛАМИДА И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ИХ АМИНОКИСЛОТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

© 1993 г. Р. К. Разиков*, В. А. Ли*, М. М. Турганов*, А. И. Кокорин**

*Институт химии и физики полимеров Академии наук Узбекистана
700128 Ташкент, Проспект 50-лет УзССР, 7-а**Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

Поступила в редакцию 15.07.92 г.

Изучено комплексообразование сополимеров N-(2-гидроксипропил)метакриламида и метакриловой кислоты, ее глициновых и β -аланиновых производных с ионами Cu(II) в водных растворах методом ЭПР-спектроскопии. Выявлено, что состав и структура комплексов в значительной степени зависят от содержания и природы функциональных групп, степени их нейтрализации, молекулярной массы лиганда и исходного соотношения компонентов. Показано, что сополимеры N-(2-гидроксипропил)метакриламида и метакриловой кислоты образуют карбоксилатные комплексы, а аминокислотные производные последней, возможно, еще и хелатные структуры.

Полимер-металлические комплексы (ПМК), образующиеся в результате взаимодействия функциональных групп макромолекул с ионами металлов, представляют собой полимерные вещества, свойства которых определяются составом и структурой координационной сферы ПМК. Во многих случаях с помощью ЭПР-спектроскопии легко установить факт образования металлокомплексов, а также выяснить их состав и структуру [1 - 3].

В настоящей работе методом ЭПР изучено взаимодействие ионов Cu(II) с сополимерами N-(2-гидроксипропил)метакриламида (I) и метакриловой кислоты (II), а также глициновыми (III) и β -аланиновыми (IV) производными МАК.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимер II очищали по методике [4]; $T_{\text{пп}} = 435 - 436$ К. Глицин и β -аланин использовали квалификации "хроматографически чистый" фирмы "Reanal". Масляную (МК) и пропионовую (ПК) кислоты очищали по методике [5]; $T_{\text{пп}} = 436$ К и 414 К, $n_D^{20} = 1.3984$ и 1.3879 соответственно. Сополимер I получали взаимодействием метакрилоилхлорида (МА-Cl) ($T_{\text{пп}} = 328$ К, 17 - 18 мм рт. ст.) с 1-амино-2-пропанолом в ацетонитриле при 273 К, $T_{\text{пп}} = 340$ К [6]; III и IV получали реакцией Ma-Cl с натриевой солью соответствующей аминокислоты при 263 К; продукты выделяли путем экстрагирования этилацетатом и кристаллизации из смеси этилацетат-диэтиловый эфир. Выход - 50%; $T_{\text{пп}} = 377 - 378$ К и 333 - 334 К соответственно.

Сополимеры I - II, I - III и I - IV синтезировали путем сополимеризации исходных мономеров в метаноле в присутствии ДАК. Реакцию проводили в ампулах, в токе азота при 323 К в течение 24 ч. Сополимеры очищали переосаждением из метанола в ацетон. Продукт сушили в вакууме до постоянной массы. Содержание групп COOH 3.5 - 13.7 мол. % определяли функциональным анализом. ММ образцов, лежащие в интервале $7 \times 10^4 - 1.43 \times 10^5$, измеряли методом ГПХ. Структуру сополимеров идентифицировали методом ИК-спектроскопии (табл. 1).

Концентрацию ионов Cu(II) (использовали 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 1×10^{-2} моль/л. Спектры ЭПР регистрировали на спектрометре "ER-200 DSRC-Bruker" при 77 К. В качестве растворителя металлокомплексов использовали смесь $\text{D}_2\text{O} : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 1$. Значения g_{\parallel} и A_{\parallel} рассчитывали по методике [8]. Для идентификации образующихся медных комплексов синтезированных сополимеров изучали спектры ЭПР низкомолекулярных аналогов (МК, ПК, глицин, β -аланин), варьируя исходное соотношение лигандов : Cu(II) и значение степени нейтрализации функциональных групп α . Последнее оценивали по количеству добавляемой щелочи.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что полимерные лиганды, содержащие карбоксильные группы, способны образовывать ПМК. В работах [9, 10] методом потенцио-

Таблица 1. Характеристики сополимеров N-(2-гидроксипропил) метакриламида и метакриловой кислоты, ее аминокислотных производных

Сополимер	Структура	Содержание групп COOH, мол. %	$M \times 10^{-3}$						
				γ	α	$A_{\parallel} \pm 3, \text{Э}$	$g_{\parallel} \pm 0.005$	$A_{\parallel} \pm 3, \text{Э}$	$g_{\parallel} \pm 0.005$
						$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	CuL^+	CuL_2	
I - II	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C=O} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]$ $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HC-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	3.5	27						
		9.7*	143*						
		13.7	29						
I - III	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C=O} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C=O} \end{array} \right]$ $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HC-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	7.7	26						
I - IV	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C=O} \end{array} \right] \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C=O} \end{array} \right]$ $\begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HC-OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{NH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	5.4	17						

* Синтез проведен в ацетоне.

метрического титрования изучено комплексообразование ионов Cu(II) с полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМАК) кислотами. Установлено, что макромолекулярные лиганды связывают ионы меди сильнее, чем их низкомолекулярные аналоги.

Изучение координационной сферы иона металла в комплексе ПАК-Cu(II) достаточно подробно проведено в работе [1]. Представлялось интересным изучить состав и структуру медных комплексов сополимеров, в которых координирующие карбоксильные группы разделены несколькими некомплексообразующими фрагментами I. В табл. 2 приведены параметры спектров

Таблица 2. Параметры спектров ЭПР комплексов Cu(II) с сополимерами I - II и их низкомолекулярными аналогами

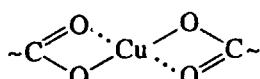
γ	α	$A_{\parallel} \pm 3, \text{Э}$	$g_{\parallel} \pm 0.005$	$A_{\parallel} \pm 3, \text{Э}$	$g_{\parallel} \pm 0.005$	$A_{\parallel} \pm 3, \text{Э}$	$g_{\parallel} \pm 0.005$
		$\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	CuL^+		CuL_2		
Масляная кислота							
1	0; 1.0	115	2.424	135	2.377	-	-
10	0	115	2.427	-	-	-	-
10	1.0	-	-	144	2.359	-	-
100	0	116	2.421	-	-	-	-
100	1.0	-	-	148	2.353	+	+
200	1.0	-	-	147	2.355	+	+
Пропионовая кислота							
100	1.0	-	-	143	2.359	+	+
80	1.0 [1]	-	-	141	2.359	161	2.320
Соединение 1							
5	0	117	2.425	-	-	-	-
5	0.8; 1.0	-	-	138	2.390	-	-
10	0	117	2.426	-	-	-	-
10	1.0	-	-	141	2.378	154	2.319
Соединение 2							
5	0	117	2.425	-	-	-	-
5	0.4; 1.0	-	-	135	2.383	-	-
10	0.2; 1.0	-	-	139	2.384	-	-
20	1.0	-	-	142	2.366	+	+
Соединение 3							
5	0	117	2.426	-	-	-	-
5	0.2; 1.0	-	-	138	2.384	-	-
10	1.0	-	-	143	2.374	160	2.318
ПАК [1]							
80	1.0	-	-	141	2.349	157	2.320
Соединение 4							
5	0; 0.2	117	2.426	141	2.375	-	-
5	0.4; 1.0	-	-	143	2.370	-	-
10	1.0	-	-	145	2.364	-	-
15	1.0	-	-	143	2.364	-	-
20	1.0	-	-	143	2.364	+	+
Соединение 5							
5	0	116	2.433	-	-	-	-
5	0.2; 0.4	-	-	146	2.381	-	-
5	0.6	-	-	144	2.366	+	+
5	0.8; 1.0	-	-	143	2.365	155	2.322

Примечание. Знак "плюс" означает наличие комплекса с плохо разрешенным спектром ЭПР.

ЭПР медных комплексов МК, ПК и I - II (соединения 1 - 3).

Растворы комплексов готовили смешиванием исходных компонентов. Установлено, что в широком интервале γ (от 1 до 200) при $\alpha = 0$ в растворе присутствуют только аквакомплексы $\text{Cu}(\text{II})$. Увеличение α приводит к появлению в спектрах ЭПР линий, характерных для комплексов типа CuL^+ .

В дальнейших экспериментах использовали натриевые соли МК. Установлено, что при $\gamma = 10$ и $\alpha = 1.0$ образуются низкокоординационные комплексы типа CuL^+ , а при $\gamma = 80$ в спектрах наблюдается появление линий, характерных для комплексов типа CuL_2 . При увеличении γ до 200 в образцах существуют два типа комплексов – CuL^+ и CuL_2 . Однако константы A_{\parallel} и g_{\parallel} для CuL_2 определить не удалось, так как не достигается четкое разрешение спектров ЭПР. Аналогичное поведение наблюдалось и для комплексов ПК. Структуру координационной сферы иона $\text{Cu}(\text{II})$ в комплексе CuL_2 можно представить в виде



Характер зависимости состава комплексов от γ и α для низкомолекулярных металлокомплексов отличается от таковой для ПМК. Так, если в низкомолекулярных комплексах при $\gamma = 10$ и $\alpha = 1.0$ в равновесии находятся частицы $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и CuL^+ , то в случае полимерного лиганда присутствуют и комплексы CuL_2 . Это отличие в комплексообразовании $\text{Cu}(\text{II})$ с макро- и низкомолекулярными лигандами может быть объяснено тем, что вследствие высокой локальной концентрации функциональных групп в полимерном клубке образование комплекса типа CuL_2 становится термодинамически более выгодным.

Увеличение содержания групп COOH в боковой цепи сополимеров I - II приводит к росту комплексообразующих свойств. Если при $\gamma = 5$ комплекс типа CuL^+ для соединения 1 образуется при $\alpha = 0.8$, то для соединений 2 и 3 это происходит при $\alpha = 0.4$ и 0.2 соответственно.

Обнаружено также влияние ММ сополимеров на образование металлокомплексов (табл. 1, 2). Так, если в случае соединений 1 и 3 в зависимости от γ и α образуются хорошо разрешенные по спектрам ЭПР комплексы типа $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, CuL^+ и CuL_2 , то для соединения 2 в спектрах ЭПР не происходит полного разрешения сверхтонкой структуры от CuL^+ и CuL_2 (рис. 1).

Таким образом, структура высококоординационных ПМК, по-видимому, не отличается от таковой для низкомолекулярных аналогов, однако области их существования имеют некоторые различия по γ и α .

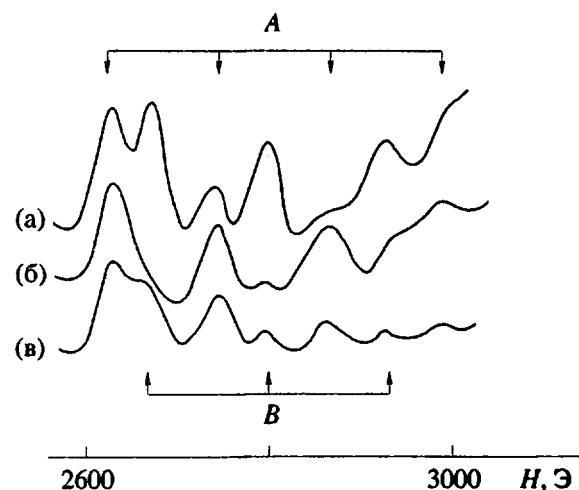


Рис. 1. Спектры ЭПР застеклованных растворов комплексов иона меди с сополимерами I - II. Соединения 1 (а), 2 (б), 3 (в) при $\gamma = 10, 20, 20$ соответственно и $\alpha = 1.0$. Стрелками отмечены линии, относящиеся к комплексам состава CuL^+ (A) и CuL_2 (B).

Известно, что соединения, содержащие карбоксильные группы и различные азотсодержащие основания, обладают высокой комплексообразующей способностью и селективностью к ионам металлов [2, 11]. В связи с этим изучение строения и состава медных комплексов сополимеров I - III и I - IV (табл. 1) представляет определенный интерес в плане расширения круга исследованных объектов.

В литературе достаточно хорошо изучено комплексообразование ионов $\text{Cu}(\text{II})$ с аминокислотами, например глицином и β -аланином [2, 11, 12]. При этом установлено, что образуются устойчивые пяти- и шестичленные циклы, где в координацию с ионами меди вступают как карбоксильные, так и аминогруппы.

В табл. 2 представлены результаты проведенных нами ЭПР-исследований. Видно, что в широком интервале γ и α в спектрах ЭПР глициновых производных в области компонент параллельной ориентации обнаруживаются пики от $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ и CuL^+ . В компоненте перпендикулярной ориентации не наблюдается существенных изменений. Увеличение γ до 20 при $\alpha = 1.0$ приводит к появлению новых линий, относящихся к комплексу CuL_2 , однако вследствие плохого их разрешения трудно точно измерить значение констант СТВ и g -фактора.

Сопоставление значений A_{\parallel} и g_{\parallel} для глицинатного комплекса с опубликованными в литературе данными свидетельствует о том, что они отличаются на 12 - 14 Э от глицинатных комплексов меди, у которых в координационную сферу входят атомы азота как для мономера, так и для поли-

мера: Cu[1 N, 3 O] и Cu[2 N, 2 O] [2, 12]. В то же время наши данные хорошо согласуются с результатами работы [11], где показано формирование карбоксилатных комплексов состава Cu[4 O].

В случае сополимеров с β -аланиновыми остатками (табл. 1, соединение 5) обнаружено, что при $\gamma = 5$ в зависимости от α образуются три типа структур (табл. 2). Различия в параметрах g_{\parallel} при $\alpha = 0.2$ и 0.6 связаны, вероятно, с участием протонированных ($\alpha = 0.2$) и депротонированных ($\alpha \geq 0.6$) карбоксильных групп в формировании ПМК. Эти данные отличаются от результатов работ [2, 12], в которых показано образование хелатных комплексов с участием атомов кислорода и азота аминокислотного остатка полимера и ионов Cu(II).

Таким образом, результаты, полученные в настоящей работе при исследовании методом ЭПР комплексов Cu(II) с МК, ПК, ПАК, I - II, I - III и I - IV, позволяют заключить, что аминокислотные производные I - II в изученных диапазонах α , γ и pH образуют с ионами Cu(II) только карбоксилатные структуры, а атомы азота амидных групп в координации ионов Cu(II) участия не принимают.

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. Ташмухамедов Р.И., Ли В.А., Турганов М.М., Раширова С.Ш. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 1027.
3. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. М.: Мир, 1989.
4. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1974. Т. 2. С. 1032.
5. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит. 1958. С. 519.
6. Корецек Ј., Базилова Н. // Eur. Polym. J. 1973. V. 9. P. 7.
7. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970.
8. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979.
9. Gregor H.P., Luttinger L.B., Loeb E.M. // J. Phys. Chem. 1955. V. 59. N. 1. P. 34.
10. Mandel M., Leyte J.C. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. N. 6. P. 2883.
11. Вишневская Г.П., Молочников Л.С., Сафин Р.Ш., Балакин С.М., Скороходов В.И. // Координац. химия. 1982. Т. 8. № 6. С. 741.
12. Lee V.A., Musin R.I., Tashmukhamedov R.I., Shtilman M.I., Rashidova S.Sh. // J. Control. Realease. 1990. V. 14. P. 61.

ESR-Study of Copper Complexes of Copolymers of N-(2-Hydroxypropyl)methacrylamide and Methacrylic Acid and Their Amino Acid Derivatives

R. K. Razikov*, V. A. Li*, M. M. Turganov*, and A. I. Kokorin**

*Institute of Chemistry and Physics of Polymers, Uzbek Academy of Sciences, Pr. 50-letiya UzSSR 7a, Tashkent, 700128 Uzbekistan

**Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

Abstract – Formation of complexes of copolymers of N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide and methacrylic acid, and its glycine and β -alanine derivatives, with Cu(II) ions in aqueous solutions was studied by ESR. It was found that the composition and structure of complexes depend considerably on the content and nature of the functional groups, the degree of their neutralization, the molecular mass of ligands, and the initial ratio of components. It was shown that copolymers of N-(2-hydroxypropyl)methacrylamide and methacrylic acid form carboxylate complexes, and amino derivatives of methacrylic acid can form chalate structures as well.