

УДК 541.(64+49):546.7

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ВИНИЛИМИДАЗОЛОВ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 1995 г. А. И. Скушникова, Л. И. Святкина, Е. С. Домнина, Т. В. Мерлина,
В. А. Фролова, Е. А. Бектуров

*Иркутский институт органической химии Сибирского отделения Российской академии наук
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1*

Поступила в редакцию 21.02.94 г.

Методами полярографии, потенциометрического титрования, ИК- и ЯГР-спектроскопии изучено взаимодействие полиамфолитов на основе винилимидазолов с ионами меди, никеля, кобальта, цинка, железа. Координация ионов металла осуществляется как по N₃-атому имидазольного цикла, так и по группе C=O акрилатного фрагмента. Установлена зависимость констант устойчивости и состава образующихся комплексов от природы лиганда и электроноакцептора.

Процесс комплексообразования синтетических полiamфолитов – простых моделей белков и нуклеиновых кислот с ионами металлов изучен недостаточно. Исследование этой реакции с системами, содержащими имидазольное кольцо, представляет интерес для бионеорганической химии [1]. В отличие от гомополимеров полiamфолиты в своем составе содержат два потенциальных координационных центра, доля участия которых в образовании комплексов будет определяться структурой и составом сополимеров, степенью ионизации кислотных и основных групп. Ранее нами было показано, что поливинилимидазол и сополимеры 1-винилимидазола (**ВИМ**) с 1-винил-2-пирролидоном в присутствии ионов переходных металлов образуют полимерные комплексные соединения различного состава в зависимости от исходного соотношения лиганда и соли [2]. При комплексообразовании сополимеров в координации участвует как N_3 -атом имидазольного кольца, так и группа $C=O$ лактамного цикла [3].

В настоящей работе методами полярографии, потенциометрического титрования, ИК- и ЯГР-спектроскопии изучено взаимодействие полиамфолитов на основе винилимидазолов с ионами меди(II), никеля(II), кобальта(II), цинка(II), железа(II, III) и зависимость констант устойчивости, состава образующихся комплексов от природы лиганда и электроноакцептора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимерные лиганды получали сополимеризацией ВИМ и 1-винилбензимидазола (**ВБИМ**) с акриловой кислотой (**АК**) в условиях радикального инициирования ДАК в этаноле или водном этаноле. Сополимеры **ВБИМ** и **ВИМ** с **АК** по данным

элементного анализа и ИК-спектроскопии содержали 33 - 37 мол. % имидазольных звеньев [4].

Использовали хлориды Fe, Co, Cu, Ni и Zn квалификации х. ч. Растворители очищали общепринятыми способами. Синтез комплексных соединений проводили смешиванием рассчитанных количеств лиганда и соли в воде. Полученные комплексы промывали водой, этанолом, сушили до постоянной массы. ИК-спектры регистрировали на спектрометре "Specord IR-75" (таблетки с КВг и эмульсии в вазелиновом масле). ЯГР-спектры снимали на спектрометре фирмы "Halder" с использованием источника ^{57}Co в хроме, ошибка эксперимента ± 0.03 мм/с. Полярографические измерения проводили на полярографе LP-7 в двух-электродной ячейке на фоне 0.2 М водных растворов LiCl и тартрата калия (для Fe^{3+}). Использовали ртутно-капельный электрод с принудительным отрывом капли относительно донной ртути. Рабочая концентрация солей находилась в интервале $(2 - 6) \times 10^{-3}$ моль/л. Потенциометрическое титрование проводили на цифровом pH-метре pH-211/1 (Венгрия) со стеклянным электродом в качестве измерительного. Для вискозиметрических

Таблица 1. Координационные числа и константы устойчивости комплексов сополимеров ВИМ-АК с ионами переходных металлов

Лиганд	Ион ме- талла	\bar{n}	$\lg K$
$-\text{CH}_2-\overset{\text{N}}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\overset{\text{C}=\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-$	Cu^{2+}	4	—
	Ni^{2+}	4	9.8
	Co^{2+}	4	9.5
	Zn^{2+}	3	6.9

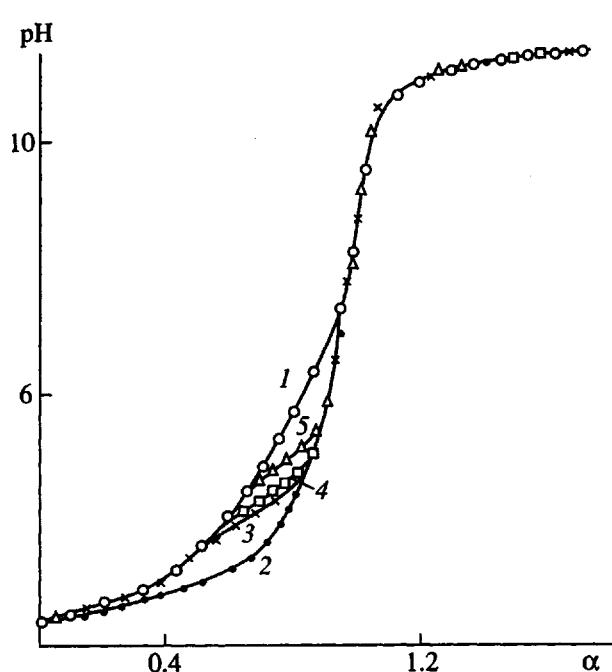


Рис. 1. Зависимость pH от степени ионизации функциональных групп полиамфолита ВИМ-АК (0.01 моль/л) в отсутствие (1) и в присутствии хлоридов меди (2), никеля (3), цинка (4) и кобальта (5); [ВИМ-АК] : [Мт] = 10 : 1, $\mu = 0.1$.

измерений (298 К) использовали вискозиметр Уббелоде. Расчеты состава комплексов и их констант устойчивости проводили методом наименьших квадратов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости pH раствора от степени ионизации α функциональных групп полиамфолита ВИМ-АК в отсутствие и в присутствии ионов меди, никеля, кобальта и цинка. Из полученных данных методом Бъеррума рассчитаны средние значения координационных чисел \bar{n} и

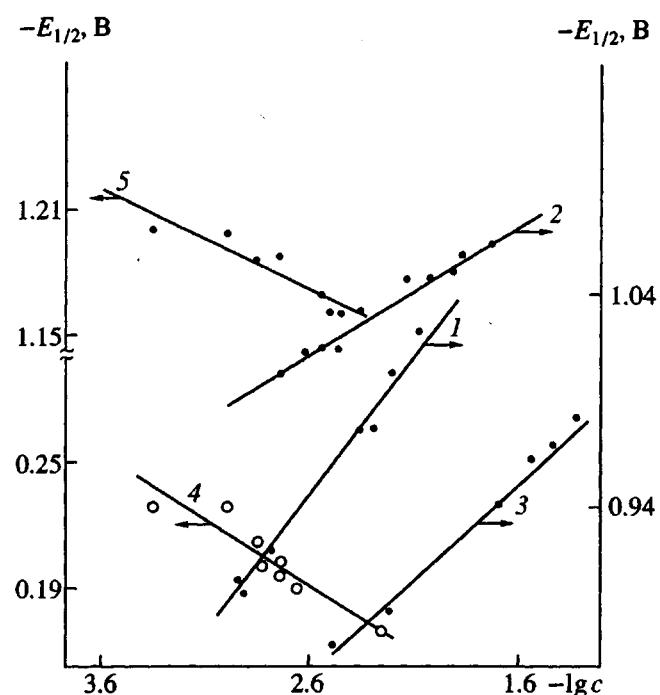


Рис. 2. Зависимость $E_{1/2}$ восстановления комплексов полиамфолитов ВИМ-АК с хлоридами Ni (1), Co (2), Zn (3), Fe(III) (4) и Fe(II) (5) от логарифма концентрации лиганда.

констант устойчивости K системы полиамфолит-металл (табл. 1).

При взаимодействии сополимеров ВИМ-АК с хлоридами переходных металлов, как и в случае сополимеров ВИМ-АК, образуются полимерные комплексные соединения, представляющие собой белые или ярко окрашенные порошки с $T_{\text{пл}} > 300^{\circ}\text{C}$, не растворимые в воде и в органических растворителях. Присутствие в ИК-спектрах комплексов интенсивной полосы поглощения при 1700 cm^{-1} и перераспределение интенсивности полос поглощения в области $1400 - 1500 \text{ cm}^{-1}$, ответственных за колебания связей C=C и C=N, вызванное их смещением, свидетельствует

Таблица 2. Координационные числа и константы устойчивости комплексов сополимеров ВИМ-АК с ионами переходных металлов

Лиганд	Ион металла	Концентрация лиганда $c \times 10^3$, моль/л	\bar{n}	$\lg K$	r^*
<td>Ni²⁺</td> <td>1.0 - 10.0</td> <td>2.3 ± 0.1</td> <td>5.7 ± 0.3</td> <td>0.99</td>	Ni ²⁺	1.0 - 10.0	2.3 ± 0.1	5.7 ± 0.3	0.99
<td>Fe³⁺</td> <td>0.4 - 8.0</td> <td>1.0 ± 0.1</td> <td>-3.6 ± 0.4</td> <td>0.95</td>	Fe ³⁺	0.4 - 8.0	1.0 ± 0.1	-3.6 ± 0.4	0.95
<p>* Коэффициент корреляции.</p>					

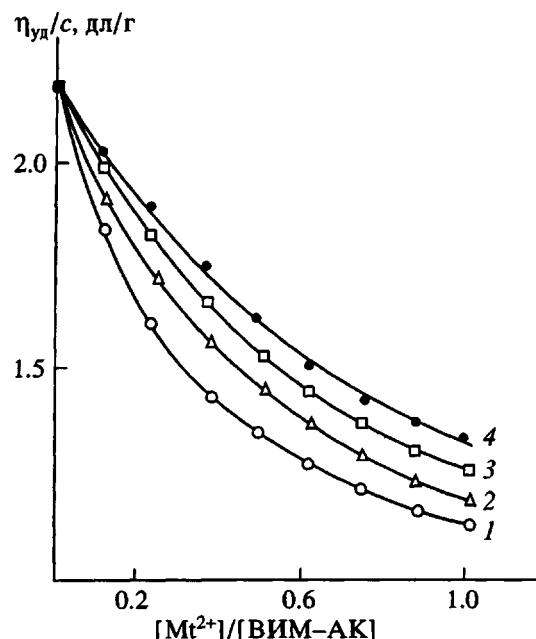


Рис. 3. Зависимость приведенной вязкости полиамфолита ВИМ-АК (0.1 моль/л) от отношения металл : полиамфолит в водной среде для хлоридов Zn (1), Cu (2), Co (3), Ni (4).

об участии в координации с ионом металла C=O-группы АК и N₃-атома имидазольного цикла. Параметры гамма-резонансных спектров Мёссбауэра комплексов сополимеров с ионами Fe(III) дают основание предположить, что при введении в полимерную цепь винилимидазолов звеньев АК ионы Fe(III) преимущественно координируют с последними. Наблюдается возрастание изомерного сдвига δ с 0.53 для 2-поли-ВИМ · FeCl₃ до 0.63 мм/с для комплекса сополимера ВИМ-АК с хлорным железом. Это указывает на увеличение π -электронной плотности на ядрах Fe(III) и свидетельствует об увеличении числа координационных центров при введении в полимерную цепь звеньев АК, связывающих Fe(III) за счет координации с группой C=O.

Сополимеры ВИМ с АК являются полярографически активными и дают необратимую диффузионную волну электрохимического восстановления ионов водорода карбоксильной группы в области -1.51 В. Добавление, например, хлорида цинка к раствору с постоянной концентрацией лиганда приводит к убыли высоты волны при $E_{1/2} = -1.51$ В, и вызывает появление и одновременный рост другой волны в более отрицательной области потенциалов (1.57 В). Однако вследствие необратимости этих волн за процессом комплексообразования следили по изменению $E_{1/2}$ иона металла при его постоянной концентрации. Введение лиганда в раствор соли

вызывает анодный сдвиг потенциала по сравнению с $E_{1/2}$ свободного иона металла. Дальнейшее увеличение концентрации сополимера приводит к смещению $E_{1/2}$ комплекса для хлоридов Co, Ni и Zn в отрицательную область потенциалов. В случае ионов Fe характерен только анодный сдвиг. Наблюданное постоянство высоты волны в определенном интервале концентраций лиганда свидетельствует о том, что коэффициенты диффузии гидратированного иона металла и комплекса равны, значения коэффициентов активности неизменны, поэтому ими можно пренебречь. Изложенное выше позволяет использовать для расчета параметров реакции комплексообразования уравнение, предложенное Лингейном [5].

Зависимость $E_{1/2}$ от логарифма концентрации лиганда для всего изученного ряда металлов выражается набором прямых (рис. 2), наклон которых дает число лигандов в комплексах, преобладающих в растворе. Из смещения $E_{1/2}$ комплексов относительно $E_{1/2}$ иона металла определены $\lg K$ (табл. 2). Состав комплексов, найденный полярографическим методом, согласуется с составом комплексов, рассчитанным на основании данных элементного анализа. Более низкие значения K , например, для комплексов сополимеров ВИМ-АК с хлоридом Zn (табл. 2) по сравнению с аналогичными комплексами сополимеров ВИМ-АК (табл. 1), очевидно, можно объяснить более высокой основностью звеньев ВИМ в цепи сополимеров ($pK_a[\text{ВИМ}] = 7.32$, $pK_a[\text{ВБИМ}] = 5.64$).

Таким образом, по комплексообразующей способности по отношению к макромолекулам полиамфолитов выбранные ионы металлов располагаются в следующий ряд: $\text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, совпадающий с рядом стабильности системы ПВИМ-металл [6].

Изменение гидродинамических размеров макромолекул ВИМ-АК в процессе комплексообразования, представленное на рис. 3, свидетельствует о падении $\eta_{\text{уд}}/c$ с увеличением соотношения металл : полиамфолит. Наиболее значителен данный эффект в системах, содержащих ионы Zn^{2+} , способные сшивать полимерные цепи [7], что приводит, вероятно, к образованию компактной конформации макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Давыдова С.Л. // Ионы металлов в биологических системах. М.: Мир, 1982.
- Скворцова Г.Г., Домнин Е.С., Скушникова А.И., Бродская Э.И., Дорохова В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 3. С. 184.
- Bekturov E.A., Kudaibergenov S.E., Kanaryanova G.S., Saltybaeva S.S., Skushnikova A.I., Pavlova A.L.,

- Domnina E.S. // Polym. J. 1991. V. 23. № 4. P. 339.*
4. *Скушникова А.И., Павлова А.Л., Домнина Е.С., Бродская Э.И., Беляева В.В., Хамаганова Л.Д., Аксаментова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 7. С. 38.*
5. *Lingane J. // J. Chem. Rev. 1941. V. 29. P. 1.*
6. *Скворцова Г.Г., Фролова В.А., Скушникова А.И., Кудайбергенов С.Е., Домнина Е.С., Бектуров Е.А. // Журн. прикл. химии. 1986. Т. 39. № 5. С. 1165.*
7. *Помогайло А.Д., Савостьянов В.С. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе. М.: Химия, 1988.*

Complexation of Vinylimidazole-Based Polyampholytes with Transition Metal Ions

A. I. Skushnikova, L. I. Svyatkina, E. S. Domnina, T. V. Merlina,
V. A. Frolova, and E. A. Bekturov

*Irkutsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Favorskogo 1, Irkutsk, 664033 Russia*

Abstract – Polarography, potentiometric titration, and IR and Mössbauer measurements were used to study reaction of vinylimidazole-based polyampholytes with ions of copper, nickel, cobalt, zinc, and iron. The metal atoms coordinate both at the N₃ atom of the imidazole ring and at the acrylate C=O group. The stability constants and the compositions of the complexes were related to the nature of the ligand and electron acceptor.