

УДК 541.64:546.56

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПОЛИ-5-ВИНИЛТЕРАЗОЛА С ИОНАМИ МЕДИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 1997 г. В. А. Круглова, В. В. Анненков, В. В. Сараев, Р. В. Давыдов, П. Б. Крайкинский

Иркутский государственный университет. Химический факультет  
664033 Иркутск, а/я 4020, ул. Лермонтова, 126

Поступила в редакцию 25.11.96 г.

Принята в печать 18.02.97 г.

Методами потенциометрического титрования, вискозиметрии и спектроскопии ЭПР исследовано комплексообразование поли-5-винилтетразола с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в водном растворе. Показано, что взаимодействие при низких степенях нейтрализации протекает за счет двутяжных участков цепей поли-5-винилтетразола, а при увеличении pH происходит разрушение этих участков, ионы меди, связанные с двумя тетразольными звеньями, теряют один из лигандов.

Тетразолсодержащие полимеры обладают рядом ценных свойств (в частности, биологической и сорбционной активностью [1–3]), проявление которых связано со способностью полимеров к комплексообразованию. В этой связи представляется интерес изучение взаимодействия поли-5-винилтетразола (ПВТ) с ионами металлов. Ранее [4] была установлена высокая активность ПВТ в комплексообразовании с солями металлов в среде ДМФА, связанная с сочетанием N–H кислотности тетразольных циклов и *p*-донорных свойств атомов азота пиридинового типа. Настоящая работа посвящена исследованию особенностей взаимодействия ПВТ с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  в водной среде.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали ПВТ, полученный на АО “СИБРЕАКТИВ” (г. Ангарск) реакцией ПАН с азидом натрия. Промышенный образец подвергали очистке путем двукратного пересаждения из щелочного раствора (2 г/л ПВТ и 0.5 г/л  $\text{NaOH}$ ) в двукратный избыток раствора соляной кислоты (50 г/л). Выделяемый таким образом ПВТ не растворим в воде из-за наличия большого количества внутри- и межмолекулярных водородных связей. Для получения водорастворимого ПВТ его растворяли в воде с добавлением  $\text{NaOH}$  (10% от количества тетразольных звеньев) и нейтрализовали медленным прикарпыванием 0.1 N  $\text{HCl}$ , при перемешивании для предотвращения выпадения полимера в осадок. Раствор очищали от примеси хлорида натрия дialisмом через целлофановую мембрану и подвергали лиофильной сушке. Нитраты металлов квалификации х. ч. перекристаллизовывали из воды перед применением.

Потенциометрические и вискозиметрические исследования проводили при 20°C в среде 0.1 N  $\text{NaNO}_3$ . Обработку результатов потенциометрического титрования осуществляли в соответствии с работой [5].

Спектры ЭПР твердых комплексов снимали на приборе PS-100X (рабочая частота 9.6 ГГц) при комнатной температуре. В качестве эталона использовали  $\text{Mn}^{2+}$  и ДФПГ.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие нитрата меди с ПВТ в водной среде сопровождается, как и в случае полиакриловых кислот [5, 6], понижением pH, что позволяет использовать потенциометрический метод для изучения этой реакции. При титровании раствора ПВТ раствором  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  установлено, что при избытке иона металла в растворе образуется комплекс, в котором на один ион металла приходится три тетразольных звена. При этом образуется продукт, не растворимый в воде за счет сшивания полимерных цепей ионами металла.

Кривая образования комплекса (рис. 1) существенно отличается от соответствующих данных для ПАК, в случае которой среднее координационное число металла  $\bar{\alpha}$  возрастает при нейтрализации поликислоты (понижении  $\text{p}([\text{HA}]/[\text{H}^+]) = -\lg([\text{HA}]/[\text{H}^+])$ ), достигая значения, равного двум. При увеличении степени нейтрализации ПВТ  $\alpha$  (рис. 2) среднее координационное число металла при малых  $\alpha$  немного возрастает, а при  $\alpha = 0.3$ – $0.4$  резко уменьшается. Понижение координации меди при взаимодействии с ПВТ может быть связано с тем, что координация иона  $\text{Cu}^{2+}$  с нейтрализованной поликислотой может происходить только за счет комплексообразования с

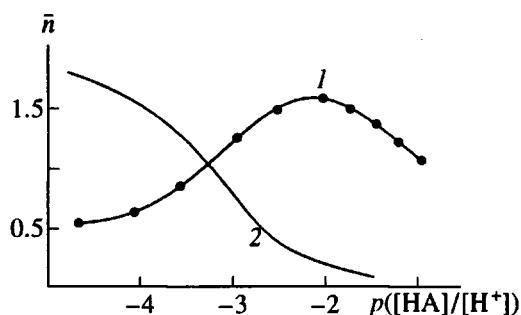


Рис. 1. Кривые образования комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  с ПВТ (1) и ПАК (2). Концентрация полимеров 0.025 осново-моль/л, концентрация  $\text{Cu}^{2+}$   $0.625 \times 10^{-3}$  (1) и  $(0.2-1.0) \times 10^{-3}$  моль/л (2). Кривая 2 – по данным работы [6].

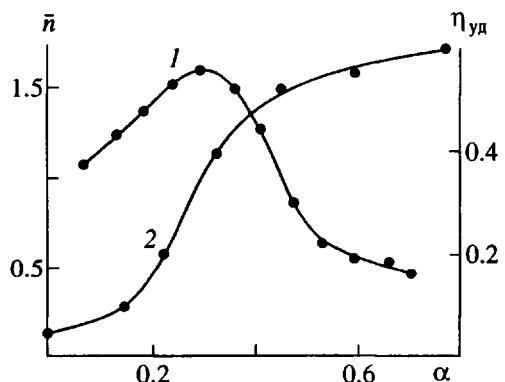


Рис. 2. Зависимость  $\bar{n}$  (1) и  $\eta_{ud}$  (2) от степени нейтрализации ПВТ.

соседними звеньями, так как макромолекулы при высоких  $\alpha$  находятся в развернутой конформации. При этом в случае ПВТ образование двухкоординационного комплекса может оказаться невыгодным из-за стерических препятствий при комплексообразовании с участием двух соседних объемистых тетразольных циклов, связанных с полимерной цепью. Этот вывод подтверждается результатами квантово-химического расчета методом AM1 участков цепей анионов ПВТ и ПАК, состоящих из пяти звеньев. Наименьшее расстояние между атомами кислорода соседних звеньев ПАК – 4.6 Å, в то время как в цепи ПВТ ближайшие атомы азота удалены на 5.6 Å. Учитывая, что длина связи  $\text{Cu}-\text{N}$  составляет порядка 2 Å, образование комплексов с участием двух тетразольных циклов должно сопровождаться большим искажением структуры полимерной цепи, чем в случае ПАК.

Более высокая координация  $\text{Cu}^{2+}$  при малых  $\alpha$  в комплексе с ПВТ по сравнению с ПАК обусловлена, по-видимому, наличием в растворе слабоионизированного ПВТ двухтяжных участков, стабилизованных водородными и ионными связями [7].



Рис. 3. Спектры ЭПР твердых комплексов ПАК (а) и ПВТ (б) с  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  при  $20^\circ\text{C}$  и соотношение лиганд : металл = 20 : 1 (1), 50 : 1 (2) и 100 : 1 (3).

С точки зрения энтропийных факторов внедрение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  в такие участки и комплексообразование с тетразольными звеньями в них значительно выгоднее, чем взаимодействие со свободными участками макромолекул. Следует отметить, что разрушение комплекса с  $\bar{n} > 1$  (рис. 2) происходит одновременно с резким повышением вязкости раствора, указывающим на разрушение компактных структур в макромолекулах.

Тенденция к локализации меди в отдельных участках цепей ПВТ подтверждается при анализе спектров ЭПР тетрагональных комплексов (рис. 3). При высоком содержании  $\text{Cu}^{2+}$  в комплексе (кривые 1) спектры комплексов на основе ПВТ и ПАК имеют характерное уширение линий, свидетельствующее о близком расположении атомов меди в пространстве и возможности их диполь-дипольного взаимодействия. При уменьшении количества металла в комплексах с ПАК спектры приобретают вид, свойственный системам с изолированными ионами меди, в то время как спектры с ПВТ практически не изменяются вплоть до соотношения лиганд : металл = 100 : 1. В спектрах

комплексов на основе ПВТ наблюдается слабый сигнал радикала, который присутствует также в спектре свободного полимера и может быть связан с наличием в полимере следов циклических сопряженных структур, типичных для продуктов модификации ПАН.

Таким образом, комплексообразование ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с ПВТ при низких степенях нейтрализации  $\alpha$  протекает за счет двутяжных участков цепей ПВТ, а при увеличении  $\alpha$  происходит разрушение этих участков, и ионы меди, связанные с двумя тетразольными звеньями, теряют один из лигандов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Круглова В.А., Анненков В.В., Москвитина Л.Т., Бойко Н.М., Бузилова С.Р., Казимировская В.Б., Кижняев В.Н., Левина М.Н. // Хим.-фармацевт. журн. 1989. Т. 23. № 2. С. 195.
2. Анненков В.В., Круглова В.А., Казимировская В.Б., Лещук С.И., Москвитина Л.Т., Бойко Н.М., Ананьев В.А. // Хим.-фармацевт. журн. 1995. Т. 29. № 1. С. 38.
3. Землянушнова О.В., Круглова В.А., Олесов Г.А., Кижняев В.Н. // А. с. 1650592 СССР. 1992.
4. Кижняев В.Н., Круглова В.А. // Журн. прикл. химии. 1992. Т. 65. № 8. С. 1879.
5. Mandel M., Leyte J.C. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 11. P. 2883.
6. McLaren J.V., Watts J.D., Gilbert A. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 1903.
7. Кижняев В.Н., Круглова В.А., Анненков В.В., Вещагин Л.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 6. С. 420.

### The Reaction of Poly(5-vinyltetrazole) with Copper Ions in Aqueous Solution

V. A. Kruglova, V. V. Annenkov, V. V. Saraev, R. V. Davydov, and P. B. Kraikivskii

*Department of Chemistry, Irkutsk State University,  
ul. Lermontova 126, Irkutsk a/ya 4020, 664033 Russia*

Complex formation between poly(5-vinyltetrazole) and  $\text{Cu}^{2+}$  ions in aqueous solution was studied by potentiometric titration, viscometry, and EPR spectroscopy. It was shown that, at low extents of neutralization, the double-strand portions of poly(5-vinyltetrazole) chains are involved in complex formation. As pH increases, these portions are destroyed, and the copper ions bonded to two tetrazole units lose one of the ligands.