

УДК 541(64+49):532.73

ФОРМИРОВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ (СО)ПОЛИМЕРОВ. РОЛЬ ВНУТРИМАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ¹

© 1998 г. Е. В. Ануфриева, М. Г. Krakovjak, Т. Д. Ананьева,
Р. А. Громова, В. Б. Лущик, Т. Н. Некрасова

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 22.01.98 г.
Принята в печать 24.04.98 г.

Определены состав и стабильность макромолекулярных металлокомплексов, образованных различными карбоксилсодержащими сополимерами и ионами поливалентных металлов (Fe^{3+} , Al^{3+}). Количество ионов Fe^{3+} , связанных (со)полимером, оценивалось по изменениям в спектрах поглощения водных растворов. Устойчивость комплексов (со)полимер–ион металла исследовалась по тушению люминесценции раствора люминесцентно меченого полимера ионами, связанному с длительностью нахождения этих ионов в комплексах с макромолекулами.

Взаимодействие полимеров с ионами поливалентных металлов (M^{3+}) (например, Fe^{3+} , Al^{3+}) в растворах привлекает внимание исследователей в течение многих лет [1–4]. Продукты взаимодействия полимеров с ионом M^{3+} – макромолекулярные металлокомплексы (ММК) находят широкое практическое применение при создании полимерных катализаторов, фоточувствительных материалов, при регенерации редких металлов, удалении “тяжелых” металлов из водных сред и т.д.

Исследование условий формирования ММК (рН, ионная сила, природа растворителя, продолжительность реакции), а также влияния химического строения (природы и числа ионогенных групп, их локального окружения, внутримакромолекулярного структурообразования) позволяет направленно варьировать свойства ММК.

Цель настоящей работы – установление особенностей строения карбоксилсодержащих (со)полимеров, влияющих на связывание ионов M^{3+} , на формирование, состав и стабильность ММК. Ис-

следовали взаимодействие ионов Fe^{3+} , Al^{3+} с карбоксилсодержащими (со)полимерами различного химического строения в водных растворах.

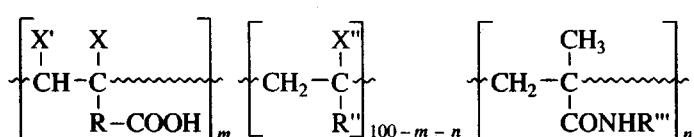
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – водорастворимые полимеры и (со)полимеры различного состава и строения, содержащие ионогенные карбоксильные группы (ИГ) (таблица). Содержание ИГ определяли методом потенциометрического титрования.

В качестве фрагментов полимерной цепи, содержащих ИГ, использовали звенья акриловой (АК), метакриловой (МАК), кротоновой (КК), ундециленовой (УДК), N-метакрилоиламинобензойной (МАБК), N-кротоноиламинокапроновой (КАМК) кислот и N-метакрилоилглицина (МГ). Исследовали карбоксилсодержащие гомополимеры: ПАК, ПМАК, ПМГ (таблица, образцы 1–3), сополимеры АК с акриламидом (образец 4); сополимеры МГ, МАК, АК, КК, КАМК и УДК с N-винилпирролидоном (образцы 5, 8–12); сополимеры МГ и МАК с N-n-пропилметакриламидом (образцы 6, 7); сополимер МАБК с N-метилметакриламидом

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-32682).

Количество ионов Fe^{3+} , приходящихся на одну ИГ (ко)полимера, в комплексе $\vartheta_{\text{ир}}$ и значения параметра устойчивости комплексов χ для (ко)полимеров общей формулы



Образец, №	X-	X'-	-R-	<i>m</i> , мол. %	X''-	R''-	R'''-	<i>n</i> , мол. %	$10\vartheta_{\text{ир}}$	$\chi[9]$
1	H	H		100					1.20	7
2	CH ₃	H		100					0.28	2
3	CH ₃	H	$-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2$	100					2.80	2
4	H	H		13	H	$\text{NH}_2\text{C}(=\text{O})^-$			1.50	2
5	CH ₃	H	$-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2$	13	H	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{N}^-$			1.40	7
6	CH ₃	H	$-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2$	5	CH ₃	$\text{nC}_3\text{H}_7\text{NHC}(=\text{O})^-$			0.55	
				15					0.60	7
				30					0.70	
7	CH ₃	H		15	CH ₃	$\text{nC}_3\text{H}_7\text{NHC}(=\text{O})^-$			0.40	3.5
8	CH ₃	H		10	H	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{N}^-$			—	12
9	H	H		10	H	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{N}^-$			—	8.8
10	H	CH ₃		15	H	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{N}^-$			0.21	4.7
11	H	CH ₃	$-\text{C}(=\text{O})\text{NH}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2$	15	H	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{N}^-$			0.36	—
12	H	H	$-\text{CH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2$	13	H	$\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{C}(=\text{O})\text{N}^-$			0.55	—
13	CH ₃	H	$-\text{C}(=\text{O})\text{NH}(\text{C}_4\text{H}_4)\text{C}^-$	5	CH ₃	$-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_3$			2.80	2
14	CH ₃	H	$-\text{C}(=\text{O})\text{NHCH}_2$	15	CH ₃	$\text{nC}_3\text{H}_7\text{NHC}(=\text{O})^-$	$-\text{C}(=\text{O})\text{NH}\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_5$	5	4.4	—

(образец 13), а также тройной сополимер–МГ с N-*n*-пропилметакриламидом и N-*n*-феноксифенилметакриламидом (**ФОФМА**) (образец 14), содержащий 15 и 5 мол.% МГ и ФОФМА соответственно. ММ исследованных (ко)полимеров (по оценкам, сделанным с помощью вискозиметрического метода) находились в интервале (3×10^4 – 1×10^5). Исследования проводили в водных растворах при $\text{pH} 5 \pm 0.5$, т.е. изучали неионизованные или слабо ионизованные (ко)полимеры. Для формирования ММК использовали водные растворы FeCl_3 в 0.1 N HCl или $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$. Взаимодействие полимер– Fe^{3+} (в интервале концентраций Fe^{3+} от 0.5×10^{-4} до 10×10^{-4} моль/л) изучали с помощью УФ-спектроскопии, взаимодействие полимер– Al^{3+} – с помощью динамического метода поляризованной люминесценции [5–7].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При добавлении FeCl_3 к водному раствору карбоксилсодержащего (ко)полимера в спектре поглощения раствора в отличие от спектра раствора FeCl_3 (без полимера) появляется новая полоса при $\lambda = 370$ нм. Для определения связанного полимером железа изучали зависимость оптической плотности D_{370} от концентрации ионов Fe^{3+} ($c_{\text{Fe}^{3+}}$) в интервале изменения $c_{\text{Fe}^{3+}}$, равном $(0.5 - 10) \times 10^{-4}$ моль/л.

Зависимость D_{370} ($c_{\text{Fe}^{3+}}$) при низком содержании Fe^{3+} линейна (рис. 1), что соответствует полностью связанным ионам железа. С увеличением содержания Fe^{3+} в растворе появляются свободные ионы железа, величина D_{370} перестает меняться. В этих условиях определяется предельное количество ионов Fe^{3+} , которое может связать исследуемый полимер, $c^{\text{связ}} = D_{370}/\epsilon_{370}$. Величина ϵ_{370} – мольный коэффициент экстинкции, определяется из наклона начального линейного участка зависимости D_{370} ($c_{\text{Fe}^{3+}}$). С появлением в полимерном растворе несвязанного Fe^{3+} его вклад в поглощение при λ_{370} учитывали с помощью зависимости D_{370} ($c_{\text{Fe}^{3+}}$) для водного раствора Fe^{3+} в отсутствие полимера.

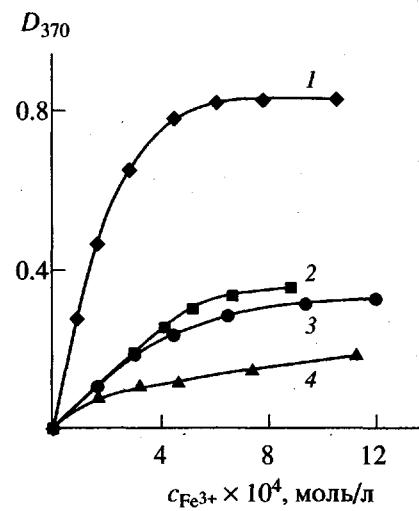


Рис. 1. Зависимость оптической плотности D_{370} от концентрации ионов Fe^{3+} в водных растворах карбоксилсодержащих (ко)полимеров: 13 (1), 1 (2), 6 (3), 7 (4). $c_{\text{пол}} = 1.76$ (1), 0.25 (2) и 5 мг/мл (3, 4); $c_{\text{иг}} \times 10^{-4} = 9.1$ (1), 34.4 (2), 58 (3) и 62.5 моль/л (4). $T = 25^\circ\text{C}$.

Определенное таким образом значение $c^{\text{связ}}$ позволяет оценить количество связанных ионов Fe^{3+} (ко)полимерами различного химического строения. Для характеристики Mt-связывающей способности (ко)полимеров с разным содержанием ИГ определяли количество связанных ионов Fe^{3+} , приходящихся на одну ИГ ($\vartheta_{\text{иг}} = [c^{\text{связ}}]/[\text{ИГ}]$). Величина $\vartheta_{\text{иг}}$ определялась при разном содержании полимера в растворе. Так, в случае ПАК содержание полимера варьировалось в пределах 0.1–5 мг/мл. При этом величина $\vartheta_{\text{иг}}$ оставалась практически неизменной. Показано также, что эта величина для (ко)полимеров с низким содержанием ИН (5–30 мол. %) лишь несколько возрастает при увеличении концентрации ИГ в исследованных (ко)полимерах. Это значит, что величина $\vartheta_{\text{иг}}$ может быть использована в качестве характеристики Mt-связывающей способности (ко)полимера в исследуемых условиях.

Выбор (ко)полимеров позволял широко варьировать взаимодействие боковых цепей-носителей ионогенных групп с макромолекулярным окружением. Значения $\vartheta_{\text{иг}}$ для исследованных (ко)полимеров представлены в таблице.

Ранее было показано, что структура ММК (полимер– Al^{3+}), влияющая на стабильность связи ионов Al^{3+} с полимером, зависит от длительности взаимодействия (ко)полимер–Mt в растворе [4].

Поэтому при исследовании ММК необходимо указывать время формирования комплекса; в нашем случае оно составляло 10–20 мин.

Анализ данных таблицы позволяет сделать важные выводы о связывании ионов Fe^{3+} карбоксилсодержащими слабо ионизованными (ко)полимерами.

Обнаружено, что внутримакромолекулярное структурообразование, обусловленное формирование водородных связей с участием электронодонорных групп макромолекул, как и взаимодействие групп COOH с макромолекулярным окружением (с соседними или удаленными по цепи звеньями) уменьшают $\vartheta_{\text{иг}}$.

Сильнее всего влияние внутримакромолекулярного структурообразования проявляется в изменении (уменьшении) Mt-связывающей способности ПМАК по сравнению с ПАК (таблица).

Известно, что в слабо ионизованной ПМАК формируется внутримолекулярная структура, в которой карбоксильные группы включены в локальные структурированные участки [8]. Разрушение внутримолекулярной структуры ПМАК при повышении степени ионизации до $\alpha = 0.76$ вызывает кооперативный рост $\vartheta_{\text{иг}}$ от 0.028 до 0.086. Ионизация карбоксильных групп неструктурированной ПАК до $\alpha = 0.6$ также, хотя и незначительно, увеличивает $\vartheta_{\text{иг}}$ от 0.13 до 0.15. Масштаб изменений $\vartheta_{\text{иг}}$ для ПМАК и ПАК при ионизации групп COOH показывает, насколько сильное влияние на формирование ММК оказывает внутримакромолекулярная структура ПМАК.

Другое дело, когда группы COOH удалены от протоноакцепторных групп соседних звеньев как в сополимерах 5 или 6 (ср. с образцами 10 и 7, таблица). Величина $\vartheta_{\text{иг}}$ возрастает в несколько раз для сополимера 5 по сравнению с $\vartheta_{\text{иг}}$ сополимера 10 и также (хотя и менее значительно) для сополимера 6 по сравнению с $\vartheta_{\text{иг}}$ сополимера 7. Отсюда делается вывод, что для увеличения Mt-связывающей способности сополимера следует включать звенья с группами COOH, удаленными от протоноакцепторных групп соседних сомон-

меров (ср. также образцы 12 и 10). Однако переход к длинным боковым цепям-носителям групп COOH в сополимерах 12 и в 11 несколько уменьшает $\vartheta_{\text{иг}}$ по сравнению с $\vartheta_{\text{иг}}$ сополимера 5. Это значит, что для групп COOH на концах длинных боковых цепей вероятность взаимодействия с далеко отстоящими по цепи звеньями возрастает.

Таким образом, для ряда сополимеров получены данные, показывающие, что $\vartheta_{\text{иг}}$ уменьшается при включении групп COOH в водородную связь с протоноакцепторными группами макромолекулярного окружения. Обнаружено также, что на величину $\vartheta_{\text{иг}}$ влияют взаимодействия протоноакцепторных групп не только с группами COOH, но и с другими протонодонорными группами макромолекулярного окружения, например, с группами NH макромолекул. Так, сополимеры на основе ВП характеризуются более высокой Mt-связывающей способностью, чем сополимеры 5 и 6, в которых группы C=O звеньев в отличие от групп C=O звеньев ВП образуют водородные связи с группами NH.

Представляют интерес данные, показывающие увеличение Mt-связывающей способности карбоксилсодержащих сополимеров при включении в сополимер ароматических групп. Независимо от того, расположена ли ароматическая группа в боковой цепи с ИГ (звеня МАБК) или в макромолекулярном окружении, величина $\vartheta_{\text{иг}}$ возрастает в несколько раз, например, от 0.060 в сополимере 6 до 0.44 в сополимере 14, содержащем 5 мол. % звеньев ФОФМА.

Высокие значения $\vartheta_{\text{иг}}$ для (ко)полимеров с ароматическими группами могут быть связаны с особенностями внутримолекулярных взаимодействий. В сополимерах с ароматическими группами гидрофобные контакты неполярных групп увеличивают локальную концентрацию групп COOH (МАБК) или электронодонорных групп (ФОФМА). На взаимодействие ароматических групп указывает увеличение внутримолекулярной заторможенности, характеризуемой временами релаксации τ [5]. Значения τ для сополимера 13 в водном растворе возрастают до 18 нс по сравнению с $\tau = 11$ нс для гомополимера ПАМА-1.

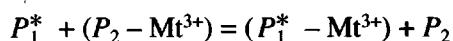
С увеличением локальной концентрации групп COOH также может быть связано высокое значение $\vartheta_{\text{иг}}$ для слабо ионизованного гомополимера 3 (ср. с образцом 6). Причиной увеличения

локальной концентрации групп COOH может быть формирование надмолекулярных структур в водном растворе ПМГ.

Для определения стабильности ММК в водном растворе ранее нами был разработан метод, основанный на тушении люминесценции люминесцентно меченого полимера ионами Fe^{3+} и на измерении параметра χ ($\chi = (I_0/I)_{\text{полимер}}/(I_0/I)_{\text{низкомол. модель}}$) [9, 10]. Исследуемый полимер был включен в водную полость обращенной мицеллы ПАВ (аэрозоль ОМ, Na-соль динизооктилового эфира сульфоянтарной кислоты) в органическом растворителе.

Параметр χ отражает длительность пребывания ионов Fe^{3+} в макромолекулярном окружении. С уменьшением стабильности связи Fe^{3+} -полимер предпочтительными становятся контакты Fe^{3+} с группами $(\text{SO}_3)^-$ -мицеллы.

Различная стабильность ММК, характеризуемых разными значениями χ , проявляется в реакции конкурентного взаимодействия полимеров P_1 и P_2 с ионами Mt^{3+} :



Здесь и далее звездочка обозначает люминесцентно-меченный полимер.

Полученные данные показывают, что полимер, образующий с ионами Fe^{3+} мало стабильные связи (низкие значения χ), не взаимодействует с ионами Mt^{3+} , включенными в полимерный комплекс, характеризуемый высоким значением χ .

На рис. 2 представлены данные, из которых следует, что ПМАК* ($\chi = 2$) не может извлечь ионы Fe^{3+} из комплекса (ПАК- Fe^{3+}), $\chi = 7$ (рис. 2, кривая 2). При этом параметр $q = I_0/I$, характеризующий тушение люминесценции, практически не изменяется даже при значительном увеличении продолжительности взаимодействия [ПМАК* + (ПАК- Fe^{3+})], хотя параметр q оказывается чувствительным к формированию ММК (ПМАК*- Fe^{3+}), если Fe^{3+} находится в свободном состоянии в водном растворе (кривая 1).

Другой пример – ионы Fe^{3+} добавляются в раствор, содержащий два сополимера с разными χ : сополимер 8, $\chi = 12$, и сополимер 10, $\chi = 4.7$. Тушение люминесценции антраценсодержащего сополимера 8 не зависит от присутствия в растворе сополимера 10 (рис. 3, кривая 1 совпадает с кривой 2).

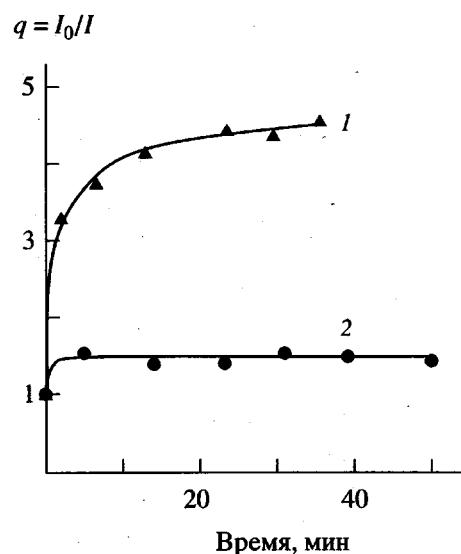


Рис. 2. Тушение люминесценции $q = I_0/I$ водного раствора ПМАК* при взаимодействии ПМАК* с Fe^{3+} (1) или с (ПАК- Fe^{3+}) (2). $c_{\text{ПМАК}} = c_{\text{ПАК}} = 3.7 \times 10^{-3}$ моль/л, $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{ИГ}] = 0.04$.

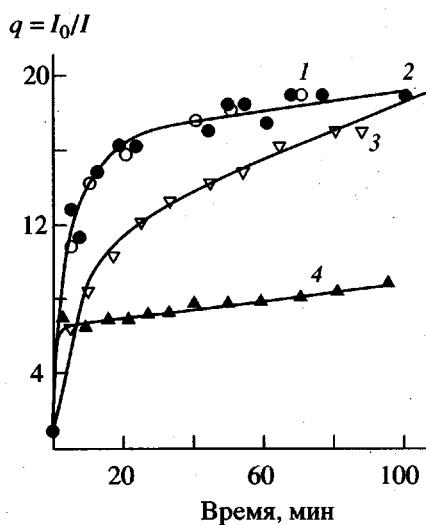


Рис. 3. Тушение люминесценции $q = I_0/I$ водного раствора антраценсодержащего (со)полимера* 8 ионами Fe^{3+} от продолжительности их взаимодействия в отсутствие (1, 4) и в присутствии со-полимера 10 в соотношении 1 : 1 (2), а также тушение люминесценции сополимера* 8 при взаимодействии с комплексом [сополимер 10- Fe^{3+}] (3). 1 – $c_{\text{ИГ}} = 5 \times 10^{-4}$, $c_{\text{Fe}^{3+}} = 1.2 \times 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{ИГ}] = 0.24$; 2, 3 – $c_{\text{ИГ}} = 10 \times 10^{-4}$ моль/л, $c_{\text{Fe}^{3+}} = 1.2 \times 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{ИГ}] = 0.12$; 4 – $c_{\text{ИГ}} = 5 \times 10^{-4}$, $c_{\text{Fe}^{3+}} = 0.6 \times 10^{-4}$ моль/л, $[\text{Fe}^{3+}] : [\text{ИГ}] = 0.12$. $T = 25^\circ\text{C}$.

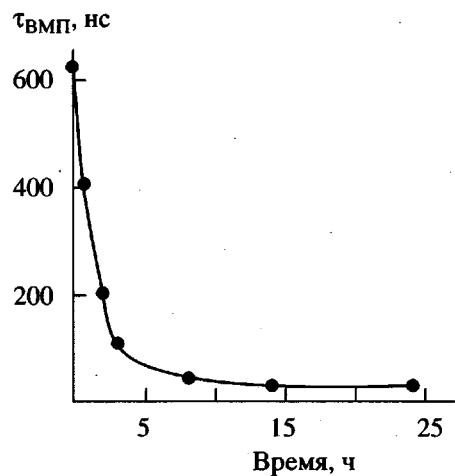


Рис. 4. Зависимость $\tau_{\text{ВМП}}$ полимера-носителя ионов Al^{3+} (ПМАК*) от продолжительности взаимодействия с полимером-конкурентом (ПАК) в водно-солевом растворе (0.5 M NaCl), $c_{\text{ПМАК}} = c_{\text{ПАК}} = 3.7 \times 10^{-3}$ моль/л; $c_{\text{Al}^{3+}} = 5 \times 10^{-4}$ моль/л; ($\alpha_0 = 0.6$ для ПМАК* и ПАК).

При добавлении люминесцентно-меченого сополимера 8 к комплексу (сополимер 10 – Fe^{3+}) ионы Fe^{3+} переходят на сополимер с высоким значением χ при увеличении продолжительности взаимодействия (рис. 3, кривая 3).

Во всех экспериментах по конкурентному взаимодействию полимеров с ионами Mn^{3+} в водных растворах полимеры с высоким значением χ не отдают ион Mn^{3+} полимерам с низким значением χ , но эффективно разрушают ММК полимера с низким значением χ (рис. 3, 4). Такие данные были получены также и для Al^{3+} . При добавлении ПАК к комплексу (ПМАК*– Al^{3+}), $\chi = 2$, комплекс (ПМАК*– Al^{3+}) разрушается (рис. 4), на что указывает уменьшение $\tau_{\text{ВМП}}$ от 600 до 10 нс, т.е. до значений τ , характеризующих внутримолекулярную подвижность ПМАК* в воде в отсутствие ионов Al^{3+} .

Конечно, переход ионов Mn^{3+} с полимера-носителем на полимер-конкурент будет зависеть не только от стабильности связи Mn^{3+} –полимер, но и от металло связывающей способности полимера, определяемой содержанием ИГ и $\vartheta_{\text{ИГ}}$, поэтому изучать конкурентные взаимодействия и оценивать стабильность комплексов необходимо при одинаковом содержании ИГ в макромолекулах сополимеров.

Данные таблицы показывают, что низкая стабильность связи Mn^{3+} –полимер наблюдается в ММК с низким и высоким содержанием ионов Mn^{3+} . Низкая стабильность связи Mn^{3+} –полимер и низкие значения $\vartheta_{\text{ИГ}}$ наблюдаются в ММК, образованных полимерами с внутримолекулярными водородными связями, включающими группы COOH . Низкая стабильность связи Mn^{3+} –полимер при высоком содержании связанных ионом Mn^{3+} наблюдается в ММК полимеров, в которых гидрофобные контакты неполярных групп увеличивают локальную концентрацию электронодонорных или карбоксильных групп.

Таким образом, представленные данные позволяют заключить, что на состав и устойчивость макромолекулярного комплекса Mn^{3+} –(ко)полимер влияют формирование внутримакромолекулярных структур и межмолекулярные взаимодействия с участием различных функциональных групп карбоксилсодержащего сополимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. М.: Мир, 1967.
2. Tsuchida E., Nishide H. // Adv. Polym. Sci. 1977. V. 24. P. 1.
3. Ануфриева Е.В., Громова Р.А., Кондратьева Е.В., Паутов В.Д., Шевелева Т.В. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 12. С. 915.
4. Ануфриева Е.В., Громова Р.А., Некрасова Т.Н., Лущик В.Б., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 9. С. 1614.
5. Anufrieva E.V., Gotlib Yu.Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
6. Anufrieva E.V. // Pure and Appl. Chem. 1982. V. 54. № 2. P. 533.
7. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 211.
8. Anufrieva E.V., Birstein T.M., Nekrasova T.N., Ptitsyn O.B., Sheveleva T.V. // J. Polym. Sci. C. 1968. № 16. P. 3519.
9. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Громова Р.А., Кабанов А.В., Краковяк М.Г., Лущик В.Б. Пат. 2026547 Россия. 1993.
10. Ануфриева Е.В., Громова Р.А., Некрасова Т.Н., Афаньева Т.Д., Краковяк М.Г., Лущик В.Б., Шевелева Т.В. // Журн. прикл. химии. 1996. Т. 69. № 6. С. 1014.

**Formation of Macromolecular Metal-Complexes
in Aqueous Solutions of Carboxyl-containing Copolymers.
The Role of Intramolecular Interactions**

**E. V. Anufrieva, M. G. Krakovyak, T. D. Anan'eva, R. A. Gromova,
V. B. Lushchik, and T. N. Nekrasova**

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The composition and stability of macromolecular metal-complexes formed by different carboxyl-containing copolymers and the ions of polyvalent metals (Fe^{3+} , Al^{3+}) were determined. The amount of Fe^{3+} ions bound with copolymer was estimated by a variation in the absorption spectra of aqueous solutions. The stability of the copolymer–metal ion complexes was studied by the luminescence quenching of a polymer solution labeled with luminescent ions, the process being related to the lifetime of these ions in the complexes with macromolecules.