

УДК 541.64:532.72

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОПОЛИМЕРОВ 1-ВИНИЛ-4,5,6,7-ТЕТРАГИДРОИНДОЛА И МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРЕ

© 1999 г. В. В. Анненков\*, И. Алсарсур\*, Е. Н. Даниловцева\*\*,  
В. В. Сараев\*, Л. М. Синеговская\*\*, А. И. Михалева\*\*

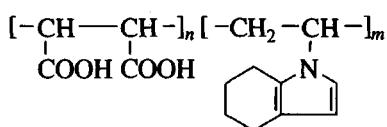
\* Иркутский государственный университет  
664033 Иркутск, ул. Лермонтова, 12б

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

Поступила в редакцию 17.06.98 г.  
Принята в печать 22.04.99 г.

Изучено взаимодействие сополимеров 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола и малеиновой кислоты с ионами меди, кадмия, кобальта и марганца в водном растворе. Методами потенциометрии и спектроскопии ЭПР показано, что координации металла с карбоксильными группами сополимера благоприятствует компактная конформация сополимера, стабилизированная гидрофобными взаимодействиями тетрагидроиндолильных звеньев. При нейтрализации карбоксильных групп добавлением щелочи сополимер претерпевает конформационный переход, что сопровождается частичным разрушением комплекса.

Водорастворимые функционализированные полимеры способны к комплексообразованию с ионами металлов в растворе [1]. Достаточно хорошо изучено взаимодействие полимерных кислот (полиакриловой, полиметакриловой) с ионами переходных металлов [2–5]. В то же время недостаточно внимания уделено взаимосвязи структуры макромолекул карбоксилсодержащих сополимеров в растворе и способности их функциональных групп к комплексообразованию при изменении степени нейтрализации полимера. С этой точки зрения представляют интерес сополимеры 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (ВТИ) с малеиновой кислотой (МК), сочетающие в одной полимерной молекуле гидрофильные кислотные звенья и тетрагидроиндолильные фрагменты с ярко выраженной гидрофобностью [6]



Цель настоящей работы – изучение взаимодействия сополимеров ВТИ–МК с ионами меди,

кадмия, кобальта и марганца в зависимости от степени нейтрализации карбоксильных групп и конформации сополимера в растворе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве мономеров при синтезе сополимеров использовали ВТИ ( $T_{кип} = 85^\circ\text{C}/0.4 \text{ кПа}$ ,  $n_D^{20} = 1.5562$ ), полученный реакцией кетоксимов с ацетиленом [7] и диэтилмалеинат (ДЭМК) ( $T_{кип} = 120^\circ\text{C}/3.3 \text{ кПа}$ ,  $n_D^{20} = 1.4402$ ). Сополимеризацию проводили в вакуумированных ампулах под действием ДК в массе при  $60^\circ\text{C}$ . Полученный полимер растворяли в серном эфире и высаживали в гексан, промывали осадителем и сушили в вакууме до постоянной массы. Состав сополимеров определяли по данным элементного анализа на азот. Константы сополимеризации в системе ВТИ–ДЭМК составляют  $r_1 = 0.24$ ,  $r_2 = 0.48$  [6].

Сополимеры ВТИ–МК получали гидролизом сополимеров ВТИ–ДЭМК при кипячении в среде этанола в течение 30 мин с добавлением двукратного избытка NaOH. Выпавший осадок натриевой соли сополимера ВТИ–МК растворяли

в воде, очищали от избытка NaOH диализом через целлофановую мембрану. Твердый продукт получали путем лиофильной сушки. Условия синтеза сополимеров и параметры их микроструктуры, рассчитанные в соответствии с работой [8], представлены в табл. 1.

Использованные соли металлов очищали перекристаллизацией из воды [9]. Потенциометрическое титрование осуществляли на иономере ЭВ-74 в терmostатированной ячейке при 20°C раствором 0.1 N HCl, обработку результатов по комплексообразованию полимеров с ионами металлов проводили по методике [10]. Степень нейтрализации карбоксильных групп рассчитывали с учетом ионизации только одной группы COOH в звене [6].

УФ-спектры записывали на приборе "Specord UV-VIS". Спектры ЭПР снимали на приборе PS-100X (рабочая частота 9.6 ГГц) при комнатной температуре. В качестве эталона использовали Mn (II) и ДФПГ. Образцы для спектроскопии ЭПР готовили лиофильной сушкой соответствующих растворов.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Взаимодействие сополимеров ВТГИ-МК с хлоридами меди, кадмия, кобальта и марганца сопровождается понижением pH, что позволяет использовать потенциометрический метод для количественного контроля за равновесием в данных системах, в частности вычислять среднее количество карбоксилатных групп, координированных с ионом металла  $\bar{n}$  [10].

Зависимости  $\bar{n}$  от степени нейтрализации  $\beta$  кислотных групп сополимеров (рис. 1) существенно отличаются от соответствующих кривых для поликарбоновой кислоты (ПАК) [2]. В частности, после начального участка повышения  $\bar{n}$  его рост замедляется или даже происходит понижение координации в области  $\beta = 0.3-0.7$ . Одновременно в этой же области  $\beta$  на кривых титрования сополимеров в координатах pH-степень ионизации  $\alpha$  (рис. 2) наблюдается пологий участок, который можно отнести, как и в случае ряда полимерных кислот [11, 12], к конформационному переходу макромолекул из компактной конформации, стабильной при малых  $\alpha$ , к развернутой при высоких степенях ионизации. Стабилизация компактной конформации в данном случае может быть связана с гидрофобными взаимодействиями звеньев ВТГИ.

Таблица 1. Сополимеризация N-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола ( $M_1$ ) с диэтиловым эфиrom малеиновой кислоты в масце ([ДАК] = 0.02 моль/л, 60°C, 24 ч)

$M_1$ в исходной смеси, мол. доли	Выход, %	$M_1$ в сополимере, мол. доли	Средняя длина последовательностей однотипных звеньев	
			$l_1$	$l_2$
0.15	16.3	0.21	1.0	3.8
0.25	27.5	0.29	1.1	2.5

Аналогичный характер изменения  $\bar{n}$  и pH при ионизации кислотных групп сополимера может свидетельствовать о преимущественной локализации ионов металла в компактных областях ма-

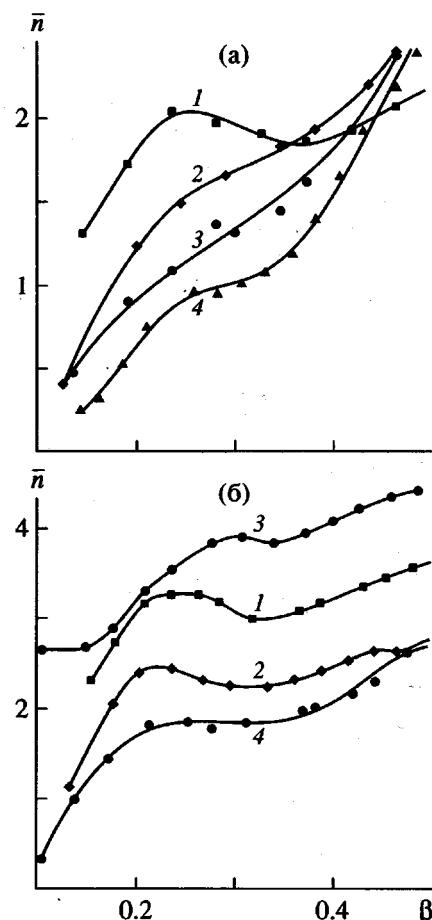


Рис. 1. Зависимость  $\bar{n}$  от степени нейтрализации сополимеров ВТГИ-МК при комплексообразовании с хлоридами металлов (1 –  $CuCl_2$ , 2 –  $CdCl_2$ , 3 –  $MnCl_2$ , 4 –  $CoCl_2$ ). Содержание ВТГИ в сополимерах: 0.21 (а) и 0.29 мол. долей (б). Концентрация сополимера 0.005 моль/л в расчете на звенья МК,  $[MtCl_2] = 0.0005$  моль/л.

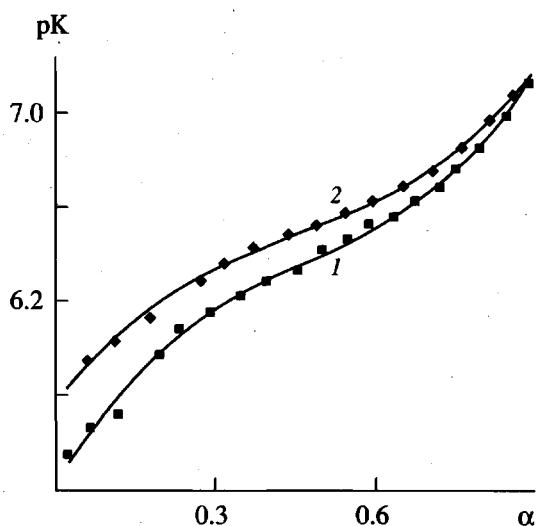


Рис. 2. Зависимость рК от степени ионизации  $\beta$  сополимеров ВТГИ-МК. Содержание ВТГИ в сополимере 0.21 (1) и 0.29 мол. долей (2).

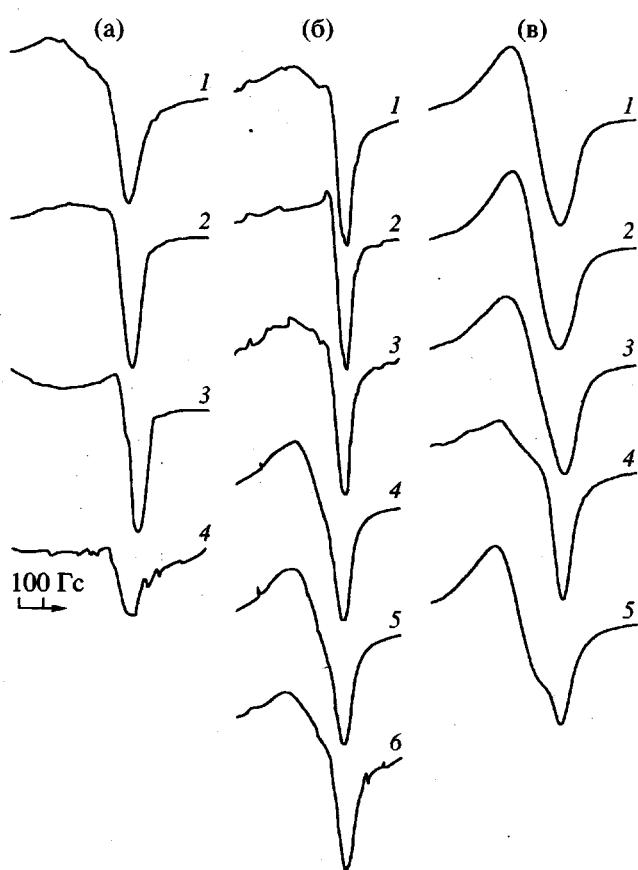


Рис. 3. Спектры ЭПР комплексов сополимеров ВТГИ-МК (а, б) и ПАК (в) с  $\text{CuCl}_2$ . а:  $\beta = 0$ , МК :  $\text{CuCl}_2 = 10 : 1$  (1),  $20 : 1$  (2),  $50 : 1$  (3) и  $100 : 1$  (4); б: МК :  $\text{CuCl}_2 = 10 : 1$ ,  $\beta = 1$  (1), 0.874 (2), 0.624 (3), 0.50 (4), 0.37 (5) и 0 (6); в: ПАК :  $\text{CuCl}_2 = 10 : 1$ ,  $\beta = 1$  (1), 0.75 (2), 0.5 (3), 0.2 (4) и 0 (5).

кромолекул. При этом на участке начального повышения  $\beta$  происходит рост координации за счет смещения вправо равновесия



Увеличение  $\bar{n}$  свыше единицы в этой области не связано, вероятно, с участием в координации двух соседних кислотных групп, поскольку при малых  $\beta$  ионизация соседних звеньев термодинамически невыгодна из-за электростатического отталкивания. В то же время компактная структура макромолекулярного клубка делает возможным участие удаленных карбоксильных групп в комплексообразовании с ионом меди без существенных изменений конформации макромолекулы и соответствующих потерь в энтропии.

Дальнейшее повышение степени нейтрализации сополимера приводит к разрушению компактных структур за счет электростатического отталкивания ионизованных звеньев. Одновременно происходит частичное разрушение комплекса с металлом. При увеличении  $\beta$  в интервале 0.7–1 значение  $\bar{n}$  снова начинает возрастать.

Спектры ЭПР комплексов ионов меди с сополимерами ВТГИ-МК имеют вид, характерный для тетрагональных комплексов (рис. 3). При высоком содержании  $\text{Cu}^{2+}$  в комплексе (рис. 3а, кривая 1) спектр имеет характерное уширение линий, свидетельствующее о близком расположении атомов меди в пространстве и возможности их диполь-дипольного взаимодействия. При уменьшении количества металла спектры приобретают вид, свойственный системам с изолированными ионами меди.

При нейтрализации карбоксильных групп щелочью вид спектров ЭПР не изменяется вплоть до  $\beta = 0.5$  (рис. 3б), после чего линии сигнала сужаются, указывая на увеличение расстояния между ионами  $\text{Cu}^{2+}$ . Изменения в спектрах ЭПР согласуются с высказанным ранее предположением о преимущественной концентрации ионов в компактных областях сополимеров, после разрушения которых атомы металла равномерно распределяются вдоль цепи сополимера.

Исследуемые сополимеры представляют собой короткие последовательности звеньев МК (два–четыре звена), разделенные единичными звеньями ВТГИ (табл. 1). Как было установлено ранее [6], в сополимерах ВТГИ-МК в изучаемой области pH происходит ионизация только половины карбоксильных групп, что характерно для систем на основе МК [13]. Таким образом, при высоких степенях нейтрализации в блоках МК содержится две–четыре ионизованные карбоксильные группы, что достаточно для комплексо-

**Таблица 2.** Параметры спектров ЭПР комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ 

Полимер	$\beta$	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$A_{\parallel} \times 10^4, \text{ см}^{-1}$
ВТГИ-МК	0	2.313	2.049	134
ВТГИ-МК	0.874	2.298	2.019	151
ПАК	0.15	2.343	2.039	135

образования только с одним атомом металла, и ионы меди оказываются разделенными звеньями ВТГИ, что делает невозможным диполь-дипольные взаимодействия между ними.

Сближению ионов при высоких  $\beta$  препятствует также низкая гибкость цепи сополимера, связанная с большим количеством полярных (звенья МК) и объемных (ВТГИ) боковых групп. Диполь-дипольное взаимодействие ионов возможно лишь при низких степенях нейтрализации, когда сополимер находится в компактной конформации, и ионы металла, связанные с различными блоками МК, могут сблизиться в пространстве.

В комплексе ПАК с медью, напротив, диполь-дипольные взаимодействия наблюдаются при высоких степенях нейтрализации и при  $\beta = 0$  (рис. 3). В случае неионизированной ПАК комплекс находится, вероятно, в виде плотного клубка, стабилизированного водородными связями между карбоксильными группами [14], что приводит к сильному проявлению пространственных взаимодействий ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (рис. 3б; кривая 5). Небольшое повышение степени нейтрализации разрушает слабые водородные связи, макромолекула расправляется и ионы меди удаляются друг от друга (рис. 3б, кривая 4). При дальнейшем увеличении  $\beta$  образуются комплексы, содержащие три-четыре карбоксилатные группы в качестве лигандов [4] с участием удаленных звеньев, что обеспечивается достаточной гибкостью цепи ПАК. При этом происходит сшивание макромолекулярного клубка за счет координационных связей, приводящее к его ком-

пактизации и, следовательно, к сближению ионов меди.

Рассмотрение параметров спектров ЭПР, в которых проявляется СТС, показывает (табл. 2), что при увеличении  $\beta$  сополимеров от 0 до 0.87 понижается величина  $g_{\parallel}$  и возрастает константа СТС. Это может быть связано, как и в случае известных комплексов ПАК [5], с повышением координации меди в этом интервале от  $\bar{n} \approx 1$  до 2–3 (рис. 1, кривые 1). Более высокое значение  $g_{\parallel}$  для ПАК указывает на большую координацию ионов меди с сополимером ВТГИ-МК при низких  $\beta$  в области существования компактной конформации.

Высокоординированные комплексы ПАК с  $\text{Cu}^{2+}$  проявляются в УФ-спектрах в виде полосы поглощения при  $14000 \text{ см}^{-1}$  [4]. В случае комплексов ВТГИ-МК данная полоса отсутствует (рис. 4), что может быть связано с упомянутой выше относительной жесткостью цепи сополимера, препятствующей участию в комплексообразовании карбоксильных групп из различных участков цепи.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. Макромолекулярные металлохелаты. М.: Химия, 1991.
- McLaren J.V., Watts J.D., Gilbert A. // J. Polym. Sci. C. 1967. № 16. P. 1903.
- Marinsky J.A., Anspach W.M. // J. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 5. P. 439.
- Yamaoka K., Masujima T. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1979. V. 52. № 6. P. 1819.
- Кабанов Н.М., Кокорин А.И., Рогачева В.Б., Зезин А.Б. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 209.
- Даниловцева Е.Н., Анненков В.В., Михалева А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 2. С. 366.
- Трофимов Б.А., Минакова Т.Г., Морозова Л.В., Тандура Т.А., Вакульская Т.И., Михалева А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 11. С. 803.
- Зильberman Е.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 33.
- Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия, 1974.
- Mandel M., Leyte J.C. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. № 11. P. 2883.
- Rossi C., Combet S. // J. Chym. Phys. 1983. V. 80. № 2. P. 233.
- Kitano T., Kawaguchi S., Anazawa N., Minakata A. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 10. P. 2498.
- Лебедев В.С., Гавурина Р.К. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 8. С. 1353.
- Бектуров Е.А., Бакауова З.Х. Синтетические водорастворимые полимеры в растворах. Алма-Ата: Наука, 1981.

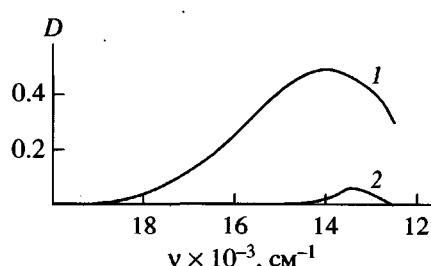


Рис. 4. УФ-спектры комплексов ПАК (1) и сополимеров ВТГИ-МК (2) с  $\text{Cu}^{2+}$  при  $\beta = 1$  в воде. Концентрация карбоксильных групп 0.005 моль/л,  $[\text{CuCl}_2] = 0.0005$  моль/л.

## Interaction of 1-Vinyl-4,5,6,7-Tetrahydroindole-Maleic Acid Copolymer with Transition-Metal Ions in Solution

V. V. Annenkov\*, I. Alsarsur\*, E. N. Danilovtseva\*\*, V. V. Saraev\*,  
L. M. Sinegovskaya\*\*, and A. I. Mikhaleva\*\*

\*Irkutsk State University,  
ul. Lermontova 126, Irkutsk, 664033 Russia

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

**Abstract**—Interaction of 1-vinyl-4,5,6,7-tetrahydroindole-maleic acid copolymers with ions of copper, cadmium, cobalt, and manganese in aqueous solution was studied. As evidenced by potentiometry and EPR spectroscopy, coordination of a metal to the carboxyl groups of the copolymer is favored by the compact conformation of the copolymer stabilized by the hydrophobic interactions of tetrahydroindole units. It was shown that neutralization of carboxyl groups with alkali leads to a conformational transition of the copolymer, followed by a partial dissociation of the complex.