

УДК 541(64+24):542.938:546.56

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА ГИДРОЛИЗ ЛАКТАМНЫХ ГРУПП, КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ НАНОЧАСТИЦАМИ МЕДИ¹

© 2004 г. О. Е. Литманович, Е. А. Елисеева, И. М. Паписов

Московский автомобильно-дорожный институт
(государственный технический университет)
125829 Москва, Ленинградский пр., 64

Поступила в редакцию 05.11.2003 г.
Принята в печать 24.11.2003 г.

Изучено влияние ММ поли-Н-ванилпирролидона на кинетику катализируемого наночастицами меди гидролиза лактамных циклов до аминокислотных групп в звеньях этого полимера. Реакция протекает в золях меди, полученных восстановлением ионов Cu^{2+} в водных растворах поли-Н-ванилпирролидона. Показано, что с повышением ММ полимера индукционный период реакции гидролиза также увеличивается. Это согласуется с высказанной ранее гипотезой о механизме последовательного “протаскивания” макромолекул через защитные экраны металлических наночастиц вследствие высокой избирательности взаимодействий макромолекула–наночастица в отношении строения полимерных цепей.

Ранее было показано [1, 2], что в золях меди, стабилизованных поли-Н-ванилпирролидоном (ПВП), в мягких условиях протекает реакция гидролиза лактамных циклов полимера с образованием аминокислотных групп. При том, что основная часть макромолекул ПВП не связана в комплекс с частицами (в комплекс связано менее 5% полимера), общая конверсия лактамных циклов достигает почти 50% [2]. Последнее свидетельствует о том, что в реакции принимают участие практически все полимерные цепи, находящиеся в реакционной системе. Этому, на первый взгляд, противоречат экспериментальные данные, указывающие, что реакция катализируется наночастицами металлической меди только в макромолекулах, связанных в комплекс с этими наночастицами и образующих на их поверхности защитный экран. Был предложен особый механизм “протаскивания” макромолекул через защитный экран наночастиц за счет последовательного замещения в экранах гидролизованных макромолекул на негидролизованные либо слабо гидролизованные [2]. С целью получения аргументов за или против

предполагаемого механизма в настоящей работе мы исследовали зависимость динамики накопления аминокислотных групп в ПВП от ММ этого полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали без дополнительной очистки безводный сульфат двухвалентной меди квалификации х.ч., гидразинборан с температурой плавления 61°C в качестве восстановителя [3] и фракции ПВП с $M_{\eta} = 3.6 \times 10^5$ (“Daishi”, Япония), 6×10^4 и 2×10^4 (“Loba”, Австрия).

Начальная концентрация ионов меди и гидразинборана в реакции восстановления составляла 0.01 и 0.03 моль/л соответственно, концентрация ПВП 0.02 осново-моль/л. Восстановление и последующее экспонирование золей проводили при 20°C, поддерживая температуру с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Реакция восстановления заканчивалась через 4 ч, pH после окончания стабилизировался на уровне 7.0–7.2 [4].

По окончании реакции золи разливали в стандартные пробирки. В каждой из пробирок поочередно в процессе экспозиции отделяли супернатант от дисперсной фазы золя (центрифугированием со скоростью 3.5×10^3 об/мин в течение

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32263).

E-mail: lit@chem.madi.ru (Литманович Ольга Евгеньевна).

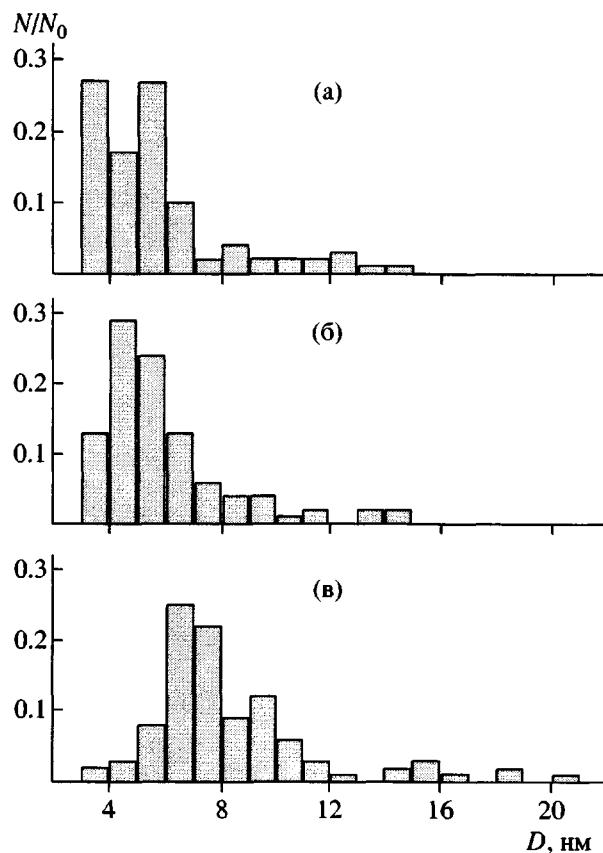


Рис. 1. Гистограммы численных распределений по размерам частиц меди, формирующихся при 20°C в водных растворах ПВП с $M = 3.6 \times 10^5$ (а), 6×10^4 (б) и 2×10^4 (в). N/N_0 – численная доля частиц с диаметрами от D до $D + 1$ нм.

20–30 мин) и методом потенциометрического титрования определяли концентрацию аминокислотных групп в супернатантах, применяя предложенную в работе [2] методику расчета. Ошибка в оценке концентрации аминокислотных групп составляла ± 0.001 осново-моль/л ($\pm 5\%$ конверсии мономерных звеньев ПВП).

Независимое определение концентрации ионов меди в супернатантах проводили методом электронной спектроскопии в видимой области с использованием комплексона (дигидрофталевого эфира этилендиаминтетрауксусной кислоты) по оптической плотности полосы поглощения при $\nu = 13500 \text{ см}^{-1}$. Мольный коэффициент экстинкции комплекса при соответствующем pH находили из калибровочной зависимости. Ошибка в оценке концентрации ионов меди составляла $\pm 1.3 \times 10^{-4}$ моль/л.

Для определения размера наночастиц металла методом электронной микроскопии использова-

ли стандартную методику приготовления образцов золей [5] и дополнительное увеличение микрофотографий в 10 раз. Измеряли диаметр случайно выбранных 300–500 частиц с точностью ± 0.5 нм.

Для потенциометрического титрования использовали pH-метр И-500 ("Аквилон", Россия). Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре "Specord M-40" ("Carl Zeiss", Jena). Электронные микрофотографии золей меди получали на просвечивающем электронном микроскопе (JEM-100B, "Jeol", увеличение 10^5).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Устойчивые золи меди с малыми размерами металлических частиц и узкими распределениями частиц по размерам образуются при восстановлении ионов Cu^{2+} в водных растворах ПВП при условии, что длина цепей полимера больше некоторой "критической" величины [6]. Последняя зависит от условий проведения реакции [7]. При 20°C и исходной концентрации ПВП 0.02 осново-моль/л, восстановителя 0.03 и ионов Cu^{2+} 0.01 моль/л более или менее устойчивые к агрегации золи с малыми размерами частиц металла удается получить при ММ полимера не менее 2×10^4 . При более низких ММ образуются неустойчивые дисперсии, в которых реакция гидролиза практически не идет [2, 7]. Поэтому в данной работе нами были использованы образцы ПВП с $M = (2 \times 10^4)–(3.6 \times 10^5)$.

Гистограммы численных распределений по размерам частиц меди в золях, полученных в присутствии этих полимеров, приведены на рис. 1. Видно, что в присутствии ПВП с $M = 3.6 \times 10^5$ и 6×10^4 образуются золи с узкими распределениями частиц металла по размерам (практически отсутствуют частицы с диаметром более 15 нм). Среднеквадратичный диаметр этих частиц в пределах ошибки измерения одинаков и равен 7.3 ± 0.5 нм. Соответствующие золи при 20°C устойчивы к необратимой агрегации и окислению частиц меди в течение 20–25 суток. Золь, полученный в присутствии ПВП с $M = 2 \times 10^4$, содержит наряду с мелкими почти 10% достаточно крупных частиц (15–22 нм в диаметре) и гораздо менее устойчив к агрегации (в течение 5–6 суток).

На рис. 2 представлены зависимости от времени конверсии лактамных циклов в аминокислот-

ные группы в звеньях ПВП для золей меди, полученных в присутствии ПВП с разной ММ. Видно, что чем выше ММ, тем продолжительнее индукционный период, после которого в дисперсионной среде фиксируется появление аминокислотных групп в концентрации, превышающей ошибку метода ее определения. Кроме того, из зависимостей 1 и 2 следует, что величина индукционного периода практически пропорциональна длине цепей ПВП (для $M = 2 \times 10^4$ индукционный период установить не удалось, однако он явно короче, чем для полимера с $M = 6 \times 10^4$, что видно из зависимостей 2 и 3). Этот экспериментальный факт является сильным аргументом в пользу справедливости высказанной ранее гипотезы о механизме, обеспечивающем высокую степень конверсии лактамных циклов в аминокислотные группы.

Логично предположить, что для эффективного замещения макромолекулы, образующей защитный экран на поверхности металлической частицы, необходимо соблюдение нескольких условий. Во-первых, по мере увеличения степени конверсии в этой макромолекуле устойчивость ее комплекса с частицей должна понижаться (в противном случае макромолекула останется связанной с частицей, и степень гидролиза мономерных звеньев полимера в супернатанте будет равна нулю). Во-вторых, должна быть достигнута некоторая степень конверсии в макромолекуле, необходимая для замещения ее на негидролизованную (степень избирательности взаимодействий наночастиц с макромолекулами разного строения очень быстро растет с увеличением разности свободных энергий образования соответствующих комплексов [8], которая в данном случае напрямую связана с разницей в степени гидролиза макромолекул). В третьих, практически вся макромолекула (а не только ее фрагмент или фрагменты, контактирующие с поверхностью частицы) должна принять участие в реакции полимераналогичного превращения до того, как она будет замещена. Последнее предполагает "протягивание" полимерной цепи фрагмент за фрагментом через зону каталитической реакции на поверхности частицы (согласно современным экспериментально обоснованным представлениям [9], частица золя содержит как связанные с поверхностью, так и свободные фрагменты цепи, причем последние обеспечивают устойчивость частиц к агрегации).

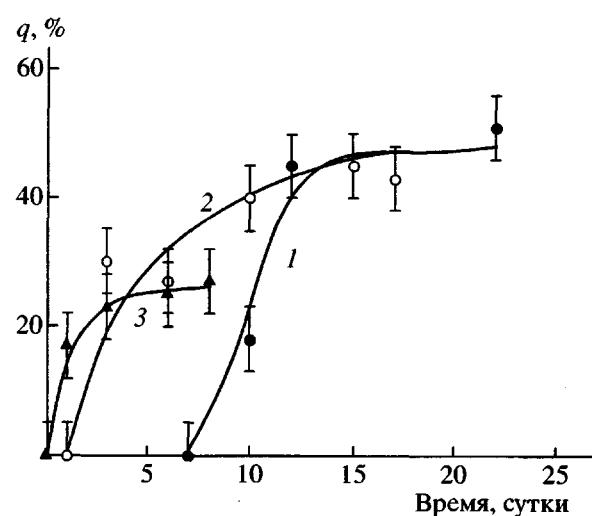


Рис. 2. Зависимость от времени конверсии лактамных циклов ПВП в реакции гидролиза, протекающей при 20°C в золях меди, стабилизированных ПВП с $M = 3.6 \times 10^5$ (1), 6×10^4 (2) и 2×10^4 (3).

Очевидно, что чем длиннее полимерная цепь, тем больше времени потребуется для достижения в ней некоторой определенной степени гидролиза, необходимой для эффективного замещения на негидролизованную цепь. Следовательно, с повышением ММ полимера величина индукционного периода на зависимостях конверсия–время должна возрастать, что подтверждается данными, приведенными на рис. 2.

Ослабление взаимодействия наночастиц металла с макромолекулами по мере увеличения степени гидролиза должно приводить к снижению устойчивости комплекса полимер–металл и соответственно к снижению устойчивости золя к агрегации и окислению металлических частиц. По-видимому, именно по этой причине золи меди, стабилизированные ПВП с $M = 6 \times 10^4$ и 3.6×10^5 , теряют устойчивость при достижении степени конверсии около 50%.

При ММ полимера 2×10^4 комплекс наночастиц меди с макромолекулами изначально менее устойчив, поскольку даже в свежесформированном золе содержится относительно большая доля (~10%) достаточно крупных частиц металла (взаимосвязь устойчивости комплекса полимер–частица и размера частиц, образующихся в присутствии данного полимера, обсуждается в работе [10]). Поэтому в условиях гидролиза, отвечающих зависимости 3 на рис. 2, уже через 5–6 суток начи-

нается необратимая агрегация частиц металла с последующим полным разрушением золя. Последнее и является причиной резкого снижения скорости гидролиза при достижении относительно невысокой конверсии (около 25%). Уменьшение скорости гидролиза с увеличением размера частиц меди наблюдали в работе [2]. Следовательно, высокая начальная скорость реакции в случае ПВП с $M = 2 \times 10^4$ связана с небольшой длиной полимерных цепей и на ней не оказывается присутствие в исходном золе определенной доли крупных частиц.

Таким образом, полученные результаты подтверждают правомерность высказанного в работе [2] предположения о механизме, обеспечивающем высокую общую степень конверсии полимераналогичного превращения, катализируемого наночастицами металла в полимере, макромолекулы которого образуют защитные экраны этих наночастиц. Полученных данных, однако, недостаточно для того, чтобы определить, при какой степени конверсии в макромолекуле, окружающей наночастицу, происходит ее необратимое замещение в защитном экране.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Литманович О.Е., Литманович А.А., Паписов И.М. Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 9. С. 1602.
- Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 3. С. 476.
- Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. М.: Химия, 1969.
- Литманович О.Е., Елисеева Е.А., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1315.
- Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 11. С. 2020.
- Литманович О.Е., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 11. С. 1824.
- Литманович О.Е., Богданов А.Г., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 1. С. 135.
- Литманович О.Е., Мармузов Г.В., Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 9. С. 1533.
- Hirai H., Yakura N. // Polymers Adv. Technology. 2001. № 12. Р. 724.
- Литманович А.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1997. Т. 39. № 2. С. 323.

Effect of Molecular Mass of Poly(N-vinylpyrrolidone) on Hydrolysis of Lactam Groups Catalyzed by Copper Nanoparticles

O. E. Litmanovich, E. A. Eliseeva, and I. M. Papisov

*Moscow State Automobile and Road Technical University,
Leningradskii pr. 64, Moscow, 125829 Russia*

Abstract—The effect of the molecular mass of poly(N-vinylpyrrolidone) (PVP) on the kinetics of hydrolysis of its lactam cycles catalyzed by copper nanoparticles which gives rise to amino acid groups was examined. The reaction proceeded in copper sols prepared by the reduction of Cu²⁺ ions in aqueous solutions of PVP. It was shown that an increase in the molecular mass of the polymer is accompanied by lengthening of the induction period of hydrolysis. This observation is in agreement with the previously advanced mechanism which involves the consecutive pulling of macromolecules through protective shields of metal nanoparticles due to the high selectivity of macromolecule–nanoparticle interactions relative to the structure of polymer chains.