

УДК 541(64+49)

## МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ С ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ. СТРОЕНИЕ ПОЛИМЕРА И ЭФФЕКТИВНОСТЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ

© 2006 г. В. Д. Паутов, Е. В. Ануфриева, Т. Д. Ананьева,  
В. Б. Лущик, Т. Н. Некрасова, Р. Ю. Смыслов

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

Поступила в редакцию 23.11.2004 г.  
Принята в печать 29.08.2005 г.

Разработан способ количественной оценки эффективности образования макромолекулярных металлокомплексов карбоксилсодержащих (ко)полимеров с ионами переходных металлов в разбавленных растворах на основе эффекта тушения ионами переходных металлов люминесценции макромолекул с люминесцентными метками. С его помощью установлено влияние химического (в том числе изомерного) строения карбоксилсодержащих (ко)полимеров и внешних условий на устойчивость макромолекулярных металлокомплексов с ионами меди, никеля, серебра, что позволяет направленно варьировать функциональные характеристики макромолекулярных металлокомплексов.

### ВВЕДЕНИЕ

Функционирование ионов переходных металлов в биологических системах [1, 2], использование полимеров в современных технологиях концентрирования и выделения ионов металлов из растворов, водоочистка, водоподготовка и другие применения ионов переходных металлов в сочетании с полимерами [3–6] во многом определяются способностью таких ионов образовывать стабильные контакты с макромолекулами природных и синтетических полимеров. Они возникают за счет образования системы электрональных и координационных связей между ионами металла и определенными группами полимера (заряженными кислотными группировками, электронодонорными атомами O, N, S) и формируется новая полимерная система – макромолекулярный металлокомплекс (**ММК**).

Эффективность образования ММК, устойчивость системы связей ион – полимер, определяющие особенности функционирования ММК, зависят от числа и энергии электрональных и координационных связей, а, следовательно, от заряда, координационного числа и природы иона, от числа, природы и взаимного расположения заряжен-

ных группировок и электроотрицательных атомов в макромолекуле, т.е. от химического строения полимера. Установление закономерностей влияния химического строения полимеров и природы иона на эффективность образования ММК дает возможность направленно регулировать функциональные характеристики ММК.

Во многих случаях ММК должны функционировать в очень разбавленных растворах, содержащих лишь следовые количества ионов металла. Поэтому разработка высокочувствительных количественных методов исследования эффективности образования и стабильности ММК в таких условиях является актуальной задачей.

Среди методов, используемых для изучения формирования, структуры и стабильности ММК, особой чувствительностью обладают оптические методы, основанные на изучении различных фотофизических процессов, происходящих при взаимодействии ионов металла с полимерами. К их числу относятся изменения в спектрах поглощения ионов металла (Fe) при их связывании макромолекулами [7]; появление интенсивного люминесцентного свечения ионов редкоземельных элементов (Tb) при их взаимодействии с определенными фрагментами полимерной системы, уменьшение (исчезновение) интенсивности их

E-mail: polar@imc.macro.ru (Паутов Владимир Дмитриевич).

свечение при переходе таких ионов на полимер-конкурент иного строения [8, 9]; тушение люминесценции люминесцентно-меченых макромолекул при их взаимодействии с ионами металла ( $\text{Fe}^{2+}$ ) и ее разгорание при разрушении ММК или при переходе ионов металла на “темновой” (не содержащий люминесцирующих групп) полимер-конкурент [7]; изучение изменений динамических свойств макромолекул, вызванных образованием или разрушением ММК [7–9, 11], методом поляризованной люминесценции [10].

Эти методы позволяют проводить исследования в растворах при очень низких концентрациях полимера (до 0.01 мас. % и меньше) и ионов металла (до  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  моль/л). Они были успешно использованы для изучения закономерностей формирования, структурной организации и стабильности ММК карбоксилсодержащих полимеров и сополимеров разного химического строения с ионами  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  в водных растворах [7, 11]. Ть в воде и в органических растворителях [8, 9]. Но в указанных работах не ставилась задача определения равновесных констант устойчивости ММК, количественно характеризующих эффективность комплексообразования.

Настоящая работа посвящена разработке способа количественной оценки эффективности образования ММК карбоксилсодержащих (ко)полимеров с ионами переходных металлов при низких концентрациях полимера и ионов металла в растворе и установлению на его основе закономерностей влияния химического строения (ко)полимера, природы иона, рН, ионной силы раствора на устойчивость ММК.

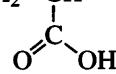
Так как ионы переходных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{+}$ ) обладают способностью тушить люминесценцию [12], в качестве основы разработанного способа был выбран фотофизический процесс тушения люминесценции макромолекул с люминесцентными метками ионами переходных металлов при их связывании макромолекулами.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Объекты и методы исследования*

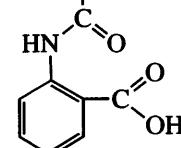
Объекты исследования – водорастворимые полимеры и сополимеры различного состава и строения, содержащие карбоксильные группы. Ионизованные карбоксильные группы могут образовывать электровалентные контакты с иона-

ми металла. В качестве фрагментов полимерной цепи, содержащих карбоксильные группы, использовали звенья акриловой  $-\text{CH}_2-\text{CH}-$  (I),

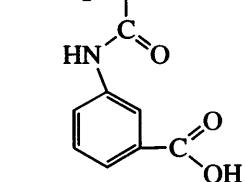


метакриловой  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{COOH})-$  (II) кислот, N-метакрилоиламинобензойной кислоты разного изо-

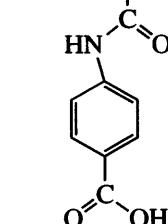
мерного строения: *ортос*-  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{COOH})-$  (III),



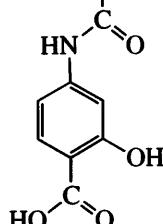
*метас*- (IV) или *пара*-



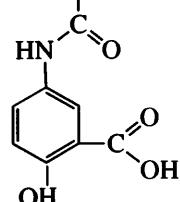
*пара*- (V) и N-метакрилоиламиносалицило-



вой кислоты *пара*-  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}(\text{COOH})-$  (VI) или *метас*-



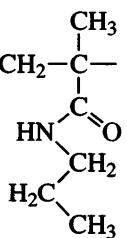
строения *метас*- (VII).



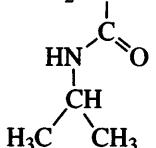
При изменении химического строения звена варьируется число электронодонорных атомов, а при изменении изомерного строения – взаимное расположение заряженных групп и электронодонорных атомов. Переход к структурам VI, VII позволяет проследить влияние OH-группы, обладающей слабокислотными свойствами ( $pK \sim 10$ ) и способной наряду с карбоксильной группой образовывать электровалентную связь с ионом металла.

В работе исследовали карбоксилсодержащие гомополимеры I–V и сополимеры II–VII с N-про-

пилметакриламидом линейного  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-$  (VIII)



или изо-строения  $-\text{CH}_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{C}}{\text{C}}}-$  (IX). Переход от



гомополимеров к сополимерам позволяет изменять число заряженных групп в макромолекулах и сохранить растворимость ММК даже при полной взаимной компенсации положительных и отрицательных зарядов. Доля карбоксилсодержащих звеньев в молекулах сополимеров варьировали от 5 до 30 мол. %.

Для изучения динамического тушения ионами переходных металлов люминесценции макромолекул с люминесцентными метками использовали гомополимеры и сополимеры с люминесцирующими группами 9-алкилтраценовой структуры, содержащие 0.1–0.3 мол. % люминесцирующих групп. Синтез исследованных (ко)полимеров описан в работе [8].

Для формирования ММК брали водные растворы солей  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{AgNO}_3$ . Переход от ионов  $\text{Cu}^{2+}$  к ионам  $\text{Ni}^{2+}$  позволяет оценить влияние изменений энергии координационных связей на эффективность образования ММК с макромолекулами разного химического строения. Согласно литературным данным [6], энергия координационных связей для ионов  $\text{Ni}^{2+}$  существенно ниже, чем для ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Замена иона  $\text{Cu}^{2+}$  на ион  $\text{Ag}^+$

исключает возможность присоединения иона металла к полимерной цепи за счет двух электровалентных связей с двумя заряженными группами полимера (расположенными в соседних звеньях, в одном звене или в удаленных по цепи звеньях).

Ионизацию карбоксильных групп полимера осуществляли добавлением рассчитанного количества  $\text{NaOH}$ .

Спектры люминесценции измеряли на люминесцентном спектрофотометре LS-100 фирмы PTI. Эффект тушения люминесценции оценивали по изменению интенсивности длинноволнового максимума полосы люминесценции групп антраценовой структуры (~440 нм) и по изменению интегральной интенсивности спектра в интервале 380–500 нм. Концентрацию (ко)полимеров варьировали от 2 до 0.05 мг/мл. Величину  $\beta$  – отношение мольных концентраций ионов металла и карбоксильных групп (ко)полимера, меняли от 0 до 0.4–0.6 ( $\text{Me}^{2+}$ ), до 1.2 ( $\text{Me}^+$ ) для гомополимеров и до 3–5 для сополимеров.

Влияние двухвалентных ионов металла на структурную организацию молекул карбоксилсодержащих полимеров при формировании ММК оценивали по изменению их внутримолекулярной подвижности под действием ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , не тушащих люминесценцию. Времена релаксации  $\tau_{\text{ВМП}}$ , характеризующие внутримолекулярную подвижность полимерных цепей макромолекул с люминесцентными метками, определяли методом поляризованной люминесценции [10].

#### Способ оценки устойчивости ММК

Интенсивность люминесценции разбавленных растворов неионизованных люминесцентно меченых карбоксилсодержащих (ко)полимеров (концентрация карбоксилсодержащих звеньев  $10^{-5}$ – $10^{-2}$  моль/л,  $\text{pH} < 3$ ) практически не изменяется при увеличении концентрации ионов переходных металлов-тушителей люминесценции ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ) до  $10^{-2}$  моль/л. Но если карбоксильные группы в (ко)полимере ионизованы, то даже при концентрации ионов переходных металлов в растворе  $10^{-4}$ – $10^{-6}$  моль/л интенсивность люминесценции резко уменьшается. Это означает, что центрами связывания ионов переходных металлов являются заряженные карбоксильные группы (ко)полимера. При посадке ионов пере-

ходных металлов на полимерную цепь (при образовании ММК) локальная концентрация ионов переходных металлов – тушителей люминесценции в полимерном клубке становится намного выше, чем средняя концентрация ионов тушителя в растворе, что приводит к резкому усилению эффекта тушения. В такой системе относительное изменение интенсивности люминесценции раствора  $I_0/I$  ( $I_0$  – интенсивность люминесценции раствора в отсутствие ионов переходных металлов) зависит не от общей концентрации ионов тушителя в растворе, а от их локальной концентрации в макромолекулах. Она в свою очередь возрастает при увеличении степени заполнения связывающих центров макромолекулы ионами тушителя и при компактизации макромолекул.

В условиях ионизации всех карбоксильных групп число связывающих центров в отдельной макромолекуле не меняется при изменении концентрации полимера в растворе. Именно в этих условиях эффект тушения люминесценции можно использовать для количественной оценки связывания ионов металла-тушителей люминесценции макромолекулами, так как при разных концентрациях полимера в растворе одинаковые значения параметра  $I_0/I$  соответствуют одинаковой величине  $\theta$  – одинаковой степени заполнения карбоксильных групп полимера ионами металла.

Для оценки  $\theta$  использовали зависимости  $I_0/I$  от  $\beta$  – отношения мольных концентраций ионов металла и карбоксильных групп полимера при разных фиксированных концентрациях полимера в растворе. Одновалентный ион металла взаимодействует с одной карбоксильной группой полимера. Величину  $\theta$  в соответствии с законом действующих масс можно вычислить с помощью соотношения

$$\theta = \frac{c_1\beta_1 - c_2\beta_2}{c_1 - c_2}, \quad (1)$$

где  $\beta_1$  и  $\beta_2$  отвечают одинаковым значениям  $I_0/I$  (а следовательно, одинаковым значениям  $\theta$ ) на зависимостях  $I_0/I-\beta$ , полученных при разных фиксированных мольных концентрациях ионизованных карбоксильных групп  $c_1$  и  $c_2$ . Равновесную константу устойчивости ММК для одновалентных

ионов металла  $K_{уст}$  вычисляли с помощью выражения

$$K_{уст} = \frac{\theta}{c(\beta - \theta)(1 - \theta)} \quad (2)$$

Двухвалентный ион металла может взаимодействовать с двумя карбоксильными группами. В соответствии с законом действующих масс для вычисления  $\theta$  и  $K_{уст}$  могут быть использованы соотношения

$$\theta = \frac{2(\beta_1 c_1^2 - \beta_2 c_2^2)}{c_1^2 - c_2^2} \quad (3)$$

$$K_{уст} = \frac{\theta}{c^2(1 - \theta)^2(2\beta - \theta)} \quad (4)$$

Совпадение зависимостей  $I_0/I$  от  $\beta$ , полученных при разных фиксированных концентрациях с полимера, означает, что в выбранном интервале их значений происходит полное связывание ионов металла макромолекулами. Свободных ионов металла в растворе практически нет. В этом случае нельзя определить величину  $K_{уст}$  (можно оценить только ее минимальное значение), следовательно, нельзя количественно сопоставить эффективность связывания ионов металла макромолекулами разного химического строения. Однако на основе изучения распределения связанных ионов металла по макромолекулам разного химического строения  $P_1$  и  $P_2$  с помощью эффекта тушения можно определить соотношение равновесных констант устойчивости ММК  $K_{уст}^{(1)}$ :  $K_{уст}^{(2)}$  в системе  $P_1^* + P_2 + Me$  (звездочка означает люминесцентно меченные макромолекулы), а значит и разницу энергий связывания ионов металла с макромолекулами строения  $P_1$  и  $P_2$ . При этом зависимости  $I_0/I$  от  $\beta$  для макромолекул  $P_1^*$  в системе  $P_1^* + Me$  используются как калибровочные. С их помощью определяют  $\theta_1$  – степень заполнения карбоксильных групп люминесцентно меченых макромолекул  $P_1^*$  в системе  $P_1^* + P_2 + Me$ , а  $\theta_2$  – степень заполнения карбоксильных групп макромолекул  $P_2$  рассчитывают, исходя из заданных концентраций конкурирующих полимеров и ионов металла в растворе. В соответствии с законом действующих масс при вза-

**Таблица 1.** Значения  $K_{\text{уст}}$  для ММК карбоксилсодержащих полимеров и сополимеров в водных и водно-солевых растворах при 25°C

Система	Ион	Растворитель	$\beta$ или $\theta$	$K_{\text{уст}}$
Гомо- и сополимеры со звеньями I–VII	$\text{Ag}^+$	Вода	$\beta < 1$	$>10^8$
		Вода	$\beta < 0.5$	$>10^8$
	$\text{Cu}^{2+}$	Вода	$\beta > 0.5$	$10^3\text{--}10^5$
		Вода	$\beta < 0.5$	$>10^8$
			$\beta > 0.5$	$10^3\text{--}10^5$
		0.1 N NaCl	$\theta < 1$	$(6 \pm 2) \times 10^7$
		0.5 N NaCl	$\theta < 1$	$(1.0 \pm 0.3) \times 10^7$
		Вода	$\beta < 0.25$	$>10^8$
			$\theta = 0.6$	$2 \times 10^7$
Гомополимер I	$\text{Ni}^{2+}$	Вода	$\beta < 0.25$	$>10^8$
			$\theta = 0.6$	$4 \times 10^8$
		Вода	$\beta < 0.25$	$>10^8$
			$\theta = 0.6$	$1 \times 10^8$
Гомополимер III	$\text{Ni}^{2+}$	Вода	$\beta < 0.25$	$>10^8$
			$\theta = 0.6$	$2 \times 10^8$
		Вода	$\beta < 0.35$	$>10^8$
			$\theta = 0.75$	$2 \times 10^8$
Гомополимер IV	$\text{Ni}^{2+}$	Вода	$\beta < 0.35$	$>10^8$
			$\theta = 0.75$	$2 \times 10^8$
		Вода	$\beta < 0.35$	$>10^8$
			$\theta = 0.75$	$>10^8$
Гомополимер V	$\text{Ni}^{2+}$	Вода	$\beta < 0.35$	$>10^8$
			$\theta = 0.75$	$>10^8$
		Вода	$\beta < 0.35$	$>10^8$
			$\theta = 0.75$	$>10^8$
Сополимер V (18%) – IX	$\text{Ni}^{2+}$	Вода	$\beta < 0.35$	$>10^8$
			$\theta = 0.75$	$>10^8$
		Вода	$\beta < 0.35$	$>10^8$
			$\theta = 0.75$	$>10^8$

имодействии карбоксилсодержащих полимеров  $P_1$  и  $P_2$  с одновалентными ионами

$$\frac{K_{\text{уст}}^{(1)}}{K_{\text{уст}}^{(2)}} = \frac{\theta_1(1 - \theta_2)}{\theta_2(1 - \theta_1)}, \quad (5)$$

а с двухвалентными ионами

$$\frac{K_{\text{уст}}^{(1)}}{K_{\text{уст}}^{(2)}} = \frac{c_2 \theta_1 (1 - \theta_2)^2}{c_1 \theta_2 (1 - \theta_1)^2} \quad (6)$$

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что в водных растворах полностью ионизованных молекул карбоксилсодержащих (ко)полимеров в исследованном интервале концентраций (концентрация карбоксилсодержащих звеньев  $10^{-5}\text{--}10^{-2}$  моль/л) макромолекулы полностью связывают и ионы  $\text{Cu}^{2+}$  и ионы  $\text{Ag}^+$  до тех пор, пока отрицательные заряды карбоксильных групп не оказываются практически полностью скомпенсированными положительными зарядами ионов металла ( $\beta \approx 0.5$  для  $\text{Cu}^{2+}$  и 1.0 для  $\text{Ag}^+$ ;  $\theta \approx 1$ ). Для этих систем  $K_{\text{уст}} > 10^8$  (табл. 1).

При дальнейшем увеличении  $\beta$  макромолекулярные металлокомплексы гомополимеров с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  теряют растворимость. ММК со-

полимеров с низким содержанием карбоксильных групп (<20 мол. %) не теряют растворимость в воде при  $\beta > 1$  для  $\text{Ag}^+$  и при  $\beta > 0.5$  для  $\text{Cu}^{2+}$ . Состав ММК сополимер– $\text{Ag}^+$  при  $\beta > 1$  не изменяется ( $\theta \approx 1$ ), так как параметр  $I_0/I$  не увеличивается при возрастании  $\beta$ , и, следовательно, число ионов металла, включенных в ММК, не растет: все дополнительно добавленные ионы  $\text{Ag}^+$  остаются свободными. Состав ММК сополимер– $\text{Cu}^{2+}$  при  $\beta > 0.5$  изменяется по мере повышения  $\beta$ , так как при  $\beta > 0.5$  наблюдается дальнейшее увеличение параметра  $I_0/I$  с ростом  $\beta$ . Это означает, что при  $\beta > 0.5$  часть ионов  $\text{Cu}^{2+}$  образует электровалентные контакты не с двумя, а с одной ионизованной карбоксильной группой. Такие контакты оказываются менее устойчивыми. В системе наряду со связанными ионами меди появляются свободные ионы, а значения  $K_{\text{уст}}$  ММК уменьшаются до  $10^5\text{--}10^3$  (табл. 1).

Ионы  $\text{Ni}^{2+}$  также полностью связываются исследованными карбоксилсодержащими полимерами и сополимерами при низких значениях  $\theta < 0.5$  (при  $\beta < 0.25$ ). Но при более высоких значениях  $\theta$  уменьшается устойчивость ММК карбоксилсодержащих макромолекул с ионами никеля. В растворе появляются свободные ионы  $\text{Ni}^{2+}$ , а значения  $K_{\text{уст}}$  уменьшаются до  $10^7\text{--}10^8$  (табл. 1), т.е. устойчивость таких ММК зависит от степени

**Таблица 2.** Соотношение  $K_{\text{уст}}^{(1)} : K_{\text{уст}}^{(2)}$  для ММК ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  с макромолекулами  $P_1$  и  $P_2$  в воде при эквивалентном соотношении карбоксилсодержащих звеньев  $P_1$  и  $P_2$  ( $\beta' = [\text{Me}] : [\text{COO}^-P_1 \text{ и } P_2]$ , 25°C)

Опыт, №	$P_1 + P_2$	Ион	$\beta'$	$\theta_1$	$\theta_2$	$K_{\text{уст}}^{(1)} : K_{\text{уст}}^{(2)}$
1	Гомополимеры I + II	$\text{Cu}^{2+}$	$\leq 0.3$	$\leq 0.86$	$\leq 0.34$	$40 \pm 13$
2		$\text{Ag}^+$	$\leq 0.5$	$\leq 0.69$	$\leq 0.31$	$8 \pm 3$
3		$\text{Ni}^{2+}$	$\leq 0.25$	$\leq 0.54$	$\leq 0.46$	$3 \pm 1$
4	Гомополимеры I + III	$\text{Cu}^{2+}$	$\leq 0.2$	$\leq 0.63$	$\leq 0.17$	$18 \pm 2$
5			0.35	0.92	0.48	81
6		$\text{Ag}^+$	$\leq 0.6$	$\leq 0.68$	$\leq 0.52$	$1.8 \pm 0.2$
7		$\text{Ni}^{2+}$	$\leq 0.25$	$\leq 0.47$	$\leq 0.53$	$0.7 \pm 0.1$
8	Гомополимер I + сополимер III (18%) – IX	$\text{Cu}^{2+}$	$\leq 0.25$	$\leq 1$	$\approx 0$	$>100$
9			0.3	$\approx 1$	$\approx 0.2$	
10	Гомополимеры I + IV (V)		$\leq 0.25$	$\leq 1$	$\approx 0$	$>100$
11			0.3	$\approx 1$	$\approx 0.2$	
12		$\text{Ag}^+$	$\leq 0.6$	$\leq 0.82$	$\leq 0.38$	$10 \pm 3$
13	Гомополимеры I + IV	$\text{Ni}^{2+}$	$\leq 0.25$	$\leq 0.54$	$\leq 0.45$	$2.4 \pm 0.3$
14	Гомополимеры I + V		$\leq 0.25$	$\leq 0.52$	$\leq 0.48$	$1.6 \pm 0.2$
15	Гомополимеры III + IV (V)	$\text{Cu}^{2+}$	$\leq 0.12$	$\leq 0.48$	$\approx 0$	$>100$
16			0.2	0.57	0.23	8
17			0.35	0.7	0.7	1
18		$\text{Ag}^+$	$\leq 0.6$	$\leq 0.79$	$\leq 0.41$	$7 \pm 2$
19	Гомополимеры III + IV	$\text{Ni}^{2+}$	$\leq 0.25$	$\leq 0.55$	$\leq 0.45$	$2 \pm 0.2$
20	Гомополимеры III + V		$\leq 0.25$	$\leq 0.6$	$\leq 0.4$	$3.3 \pm 0.2$
21	Гомополимер III + сополимер III (17%) – IX		$\leq 0.25$	$\leq 0.7$	$\leq 0.3$	$10 \pm 1$
22	Сополимер III (18%) – IX + сополимер IV (18%) – IX	$\text{Cu}^{2+}$	$< 0.5$	$< 1$	$< 1$	1
23	Сополимер III (18%) – IX + сополимер V (17%) – IX		$< 0.5$	$< 1$	$< 1$	1
24	Сополимер III (17%) – IX + гомополимер IV	$\text{Ag}^+$	$\leq 0.5$	$\leq 0.5$	$\leq 0.5$	1
25	Гомополимеры V + IV	$\text{Cu}^{2+}$	$\leq 0.25$	$\leq 0.63$	$\leq 0.37$	$5 \pm 1$
26		$\text{Ag}^+$	$\leq 0.5$	$\leq 0.5$	$\leq 0.5$	1

заполнения карбоксильных групп полимера ионами никеля.

Поскольку в формировании ММК определяющую роль играют электровалентные взаимодействия, которые могут разрушаться при увеличении ионной силы раствора, важно знать, как влияет ионная сила раствора на формирование контактов ионов металла с заряженными карбоксильными группами (ко)полимеров. Эту проблему изучали на примере системы II (30%) – VIII +  $\text{Cu}^{2+}$ . Обнаружено, что увеличение ионной силы раствора (добавлением в раствор нейтральной соли  $\text{NaCl}$ ) приводит к существенному уменьшению  $K_{\text{уст}}$  ММК до  $6 \times 10^7$  (ионная сила  $i = 0.1$ ) и  $1 \times 10^7$  ( $i = 0.5$ ) (табл. 1). Однако важно, что даже при высокой ионной силе  $i = 0.5$  (т.е. в условиях, когда

концентрация ионов меди в системе на несколько порядков меньше, чем концентрация ионов натрия) молекулы карбоксилсодержащего сополимера сохраняют способность достаточно эффективно связывать ионы меди.

Влияние химического строения карбоксилсодержащих (ко)полимеров (в том числе, изомерного строения карбоксилсодержащих звеньев) на эффективность образования ММК с ионами  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  оценивали на основе изучения распределения ионов металла по макромолекулам  $P_1$  и  $P_2$  разного строения в системах  $P_1 + P_2 + \text{Me}$ . Рассчитанные на основе этих данных соотношения равновесных констант устойчивости ММК  $K_{\text{уст}}^{(1)} : K_{\text{уст}}^{(2)}$  представлены в табл. 2. Важно отметить, что и

при использовании люминесцентно меченых макромолекул  $P_1$  и при использовании люминесцентно меченых макромолекул  $P_2$  результаты совпадают.

Полученные данные показывают, что устойчивость ММК исследованных (ко)полимеров с ионами меди и серебра можно резко изменять при вариации химического (в том числе изомерного) строения карбоксилсодержащих звеньев. Влияние строения полимеров на устойчивость ММК оказывается более значительным при образовании ММК с двухвалентными ионами меди. Наиболее высокой устойчивостью обладают ММК ионов меди с молекулами гомополимера I. Например, в системах  $I + IV(V) + Cu^{2+}$  все ионы меди, добавляемые в раствор, связываются только с полимером I до тех пор, пока не исчерпывается возможность образования двух электровалентных контактов ионов  $Cu^{2+}$  с  $COO^-$ -группами I (опыты 10, 11).

В ряду гомополимеров III–V, различающихся изомерным строением звеньев, наиболее высокой способностью связывать ионы меди (и серебра) обладают гомополимеры III (*ортостроения*), на что указывают как соотношения  $K_{уст}^{(1)} : K_{уст}^{(2)}$  для системы III + IV(V) + Me (опыты 15, 18), так и анализ соотношений  $K_{уст}^{(1)} : K_{уст}^{(2)}$  для систем I + III + Me и I + IV(V) + Me (опыты 4 и 10, 6 и 12). Однако при высоких степенях заполнения карбоксильных групп гомополимера III ионами меди ( $\theta > 0.5$ ) (опыты 5, 16, 17) устойчивость ММК гомополимера III с ионами меди (в отличие от ММК с одновалентными ионами серебра) уменьшается. Это может означать, что наиболее устойчивые контакты возникают при образовании ионами меди двух электровалентных связей с соседними по цепи карбоксилсодержащими звеньями строения III, которое обеспечивает наиболее выгодное для образования системы электровалентных контактов и координационных связей взаимное расположение электронодонорных атомов и заряженных групп соседних по цепи звеньев. По мере увеличения  $\theta$  до значений  $\theta > 0.5$  возможность образования такой системы контактов уменьшается, и при  $\theta \geq 0.7$  изомерное строение карбоксилсодержащих звеньев в гомополимерах III, IV, V не оказывает заметного влияния на устойчивость ММК. Справедливость данного вывода подтверждается тем, что в сополимерах с низким содержанием

звеньев III (~20%), в которых они разделены звеньями инертного сомономера, эти звенья не обладают повышенной способностью связывать ионы меди по сравнению со звеньями строения IV, V (опыты 22, 23).

Ион серебра может образовать только одну электровалентную связь, но при его связывании важную роль может играть взаимное расположение электронодонорных атомов в соседних карбоксилсодержащих звеньях. Вероятно, этим можно объяснить более высокую константу устойчивости ММК ионов серебра с гомополимером III по сравнению с гомополимерами IV, V и отсутствие различий в устойчивости ММК при связывании этих же ионов сополимерами, содержащими звенья III, IV и V (опыты 18, 24).

При сопоставлении устойчивости ММК полимеров IV, V обнаружено незначительное повышение константы устойчивости ММК, содержащих ионы меди (в отличие от ионов серебра) при переходе от полимера IV (*мета-строения*) к полимеру V (*пара-строения*) (опыты 25, 26).

При взаимодействии ионов  $Ni^{2+}$  с карбоксилсодержащими полимерами их химическое (в том числе изомерное) строение сильно не влияет на устойчивость ММК (опыты 3, 7, 13, 14, 19, 20). Соотношение значений констант устойчивости ММК всех исследованных карбоксилсодержащих гомополимеров с ионами никеля менее 4.

Анализ полученных результатов показывает, что значительное влияние химического (в том числе изомерного) строения карбоксилсодержащих звеньев на устойчивость ММК, приводящее к изменению констант устойчивости на 1–2 порядка и более, обнаруживается при взаимодействии карбоксилсодержащих гомополимеров с ионами переходных металлов меди и серебра. Координационные связи таких ионов с электронодонорными атомами полимера в отличие от ионов никеля вносят существенный вклад в энергию взаимодействия иона металла с макромолекулами. Система электровалентных и координационных связей ионов металла с макромолекулами III, обладающая повышенной устойчивостью, возникает в результате взаимодействия иона металла с соседними по цепи звеньями. При высоких степенях заполнения карбоксильных групп полимера III ионами металла возможность образования такой системы контактов уменьшается, что приво-

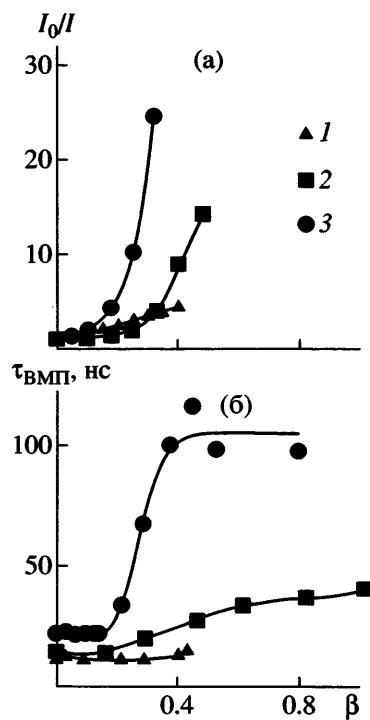


Рис. 1. Зависимости  $I_0/I - \beta$  (а) и  $\tau_{\text{BMP}} - \beta$  (б) при формировании ММК гомополимеров I (1), IV (2) и III (3) с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  (а) и  $\text{Ca}^{2+}$  (б) в воде.  $c_{\text{пол.}} = 0.2 \text{ мг/мл}, 25^\circ\text{C}$ .

дит к ликвидации различий в устойчивости ММК макромолекул III, IV, V с ионами меди. Именно поэтому авторам [13] не удалось обнаружить повышенную устойчивость ММК гомополимеров III с ионами меди по сравнению с ММК гомополимеров IV, V. В условиях эксперимента значения  $\beta$  варьировали от 0.5 до 2.0, т.е. ионы меди практически полностью заполняли карбоксильные группы полимера, часть их образовывала электровалентные связи не с двумя, а с одной карбоксильной группой, а сам ММК терял растворимость.

Повышенной устойчивостью не обладает и система связей ионов меди, серебра и никеля с изолированными звеньями III в сополимерах с низким содержанием звеньев III (<20 мол. %).

Устойчивость связей изолированного карбоксилодержащего звена с двухвалентным ионом меди (в отличие от одновалентного иона серебра) можно широко варьировать при введении в звено второй ионогенной кислотной группы и при ее ионизации. Об этом свидетельствуют результаты исследования распределения ионов меди и серебра по макромолекулам полимера I и сополиме-

ров, содержащих звенья строения VI или VII (табл. 3). Звенья VI и VII содержат наряду с карбоксильной группой группу OH, обладающую слабокислотными свойствами ( $pK \sim 10$ ). Если группа OH не заряжена (в систему введен NaOH в количестве, не превышающем эквимольного соотношения  $[\text{NaOH}] : [\text{COOH}]$ ), то устойчивость связей ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с изолированными звеньями VI и VII в сополимерах оказывается много меньшей, чем со звеньями гомополимера I (опыты 1, 2, 18, 19, 26, 27). При увеличении содержания щелочи в системе, при ионизации группы OH звеньев VI (или VII), устойчивость связей ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с такими звеньями становится выше (или даже много выше), чем со звеньями полимера I (опыты 4, 5, 8, 9, 11, 12, 23, 24, 32, 33). Такой эффект наблюдается даже в сополимере с очень низким содержанием звеньев VI (~5%).

Однако и при большом избытке щелочи в системе  $(\frac{\Delta \text{NaOH}}{[\text{VI(VII)}]} = 2-3$ , где  $\Delta \text{NaOH} = [\text{NaOH}] - [\text{COOH}]$ ), не все, а лишь некоторые из звеньев VI (VII) (одно звено из трех-четырех) приобретают способность образовывать высокоустойчивую систему связей с ионами меди (опыты 12, 13, 24, 25, 33, 34). Вероятно, из-за высокого значения  $pK$  групп OH, в звеньях VI и VII не удается достичь ионизации всех групп OH.

Таким образом, сополимеры, содержащие звенья VI или VII можно использовать как полимерные системы для связывания ионов меди, в которых стабильность связей ионов металла с сополимером можно резко изменять за счет изменения pH и которые не теряют растворимость при высоких степенях заполнения ионизованных групп макромолекул ионами металла.

Эффективность тушения люминесценции люминесцентно меченых карбоксилодержащих макромолекул ионами металла при формировании ММК (величина параметра  $I_0/I$ ) зависит не только от степени заполнения карбоксильных групп (ко)полимера ионами металла, но и от компактности макромолекул. Поэтому ход зависимости  $I_0/I - \beta$  может отражать структурные изменения макромолекул при формировании ММК. Например, обнаружено, что зависимости  $I_0/I - \beta$  при формировании ММК полимеров III, V с ионами  $\text{Cu}^{2+}$  (в отличие от полимера I) нелинейны (рис. 1а). При  $\beta > 0.2$  для полимера III и при  $\beta > 0.3$  для по-

**Таблица 3.** Значения  $[Me_{\text{связ}}] : [I]$  и  $[Me_{\text{связ}}] : [VI(VII)]$  в системе  $P_1 + P_2 + Me$  в воде для ионов  $Cu^{2+}$  и  $Ag^+$  при вариации содержания в растворе  $NaOH$  ( $\Delta NaOH = [NaOH] - [COOH]$ ) при эквимольном соотношении карбоксилсодержащих звеньев  $P_1$  и  $P_2$  ( $\beta' = [Me] : [COO^- P_1 \text{ и } P_2]$ ,  $25^\circ C$ )

Опыт, №	Ион	$\frac{\Delta NaOH}{[VI(VII)]}$	$\beta'$	$\frac{[Me_{\text{связ}}]}{[I]}$	$\frac{[Me_{\text{связ}}]}{[VI(VII)]}$
Гомополимер I + сополимер VI(20%) – IX					
1	$Cu^{2+}$	0	0.1	≈0.2	≈0
2			0.2	0.36	0.04
3			0.3	0.4	0.2
4		1	0.1	0.04	0.16
5			0.2	0.16	0.24
6			0.35	0.46	0.24
7			0.4	0.49	0.31
8		2	0.1	≈0	≈0.2
9			0.2	0.11	0.29
10			0.35	0.4	0.3
11		3	0.1	≈0	≈0.2
12			0.2	0.11	0.29
13			0.35	0.4	0.3
14	$Ag^+$	0	0.1	≈0.2	≈0
15			0.25	≈0.5	≈0
16		2	0.1	≈0.2	≈0
17			0.25	≈0.5	≈0
Гомополимер I + сополимер VI(5%) – IX					
18	$Cu^{2+}$	0	0.1	≈0.2	≈0
19			0.2	≈0.4	≈0
20			0.3	0.4	0.2
21		1	0.1	0.15	0.05
22			0.2	0.35	0.05
23		3	0.1	≈0	≈0.2
24			0.15	0.05	0.25
25			0.3	0.35	0.25
Гомополимер I + сополимер VII(20%) – IX					
26	$Cu^{2+}$	0	0.1	≈0.2	≈0
27			0.2	0.35	0.05
28			0.35	0.4	0.3
29		1	0.1	0.11	0.09
30			0.15	0.19	0.11
31			0.3	0.49	0.11
32		3	0.1	≈0	≈0.2
33			0.25	0.2	0.3
34			0.35	0.4	0.3

лимера V наблюдается резкий рост параметра  $I_0/I$  при увеличении  $\beta$ , что свидетельствует о компактизации макромолекул. Интервал резких изменений  $I_0/I$  и масштабы изменений  $I_0/I$  коррелируют с

интервалом и масштабами изменений времен релаксации  $\tau_{\text{ВМП}}$ , характеризующих внутримолекулярную подвижность (ВМП) макромолекул III, V при формировании ММК с ионами  $Ca^{2+}$ , не туша-

щими люминесценцию (рис. 1б). Рост времен релаксации  $\tau_{\text{ВМК}}$  отражает усиление внутримакромолекулярных контактов, за счет которых происходит компактизация макромолекул. Вероятно, компактизация макромолекул III, V при формировании ММК происходит за счет образования гидрофобных контактов неполярных групп в звеньях III, V при взаимной компенсации зарядов карбоксильных групп и ионов металла. Различия интервала и масштабов этих изменений возникают вследствие разной экранировки неполярных ароматических групп в звеньях III и V полярными группами при изменении изомерного строения мономерных звеньев.

Таким образом, полученные результаты демонстрируют эффективность использования эффекта тушения люминесценции люминесцентно меченых макромолекул ионами переходных металлов для исследования ММК. Установлена возможность широкой и направленной вариации устойчивости ММК (ко)полимеров при вариации химического строения последних и внешних условий. Показано, что эффективность тушения люминесценции отражает структурные изменения макромолекул при формировании ММК.

Р.Ю. Смыслов благодарит Фонд содействия отечественной науке (2003 г.) за финансовую поддержку работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Финкельштейн А.В., Птицын О.Б. Физика белка.* М.: Книжный дом “Университет”, 2002.
2. Улахович А.Н. // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 8. С. 27.
3. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е. Макромолекулярные металлохелаты. М.: Химия, 1991.
4. Помогайло А.Д., Уфлянд И.Е., Вайнштейн Э.Ф. // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 9. С. 913.
5. Помогайло А.Д. Полимерные иммобилизованные металлокомплексные катализаторы. М.: Наука, 1988.
6. Салададзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980.
7. Ануфриева Е.В., Краковяк М.Г., Ананьевая Т.Д., Громова Р.А., Лущик В.Б., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1847.
8. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Ананьевая Т.Д., Громова Р.А., Лущик В.Б., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 6. С. 994.
9. Ануфриева Е.В., Некрасова Т.Н., Краковяк М.Г., Ананьевая Т.Д., Лущик В.Б. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 5. С. 875.
10. Anufrieva E.V., Gotlib Yu. Ya. // Adv. Polym. Sci. 1981. V. 40. P. 1.
11. Ануфриева Е.В., Громова Р.А., Лущик В.Б., Некрасова Т.Н., Краковяк М.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 9. С. 1614.
12. Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей. Л.: Наука, 1967.
13. Ергожин Е.Е., Таусарова Б.Р., Сареева Р.Б. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 7. С. 22.

#### Macromolecular Metal Complexes with Transition-Metal Ions: Structure of a Polymer and Efficiency of Complexation

V. D. Pautov, E. V. Anufrieva, T. D. Anan'eva, V. B. Lushchik,  
T. N. Nekrasova, and R. Yu. Smyslov

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

**Abstract**—A quantitative method of estimating the efficiency of formation of macromolecular metal complexes of carboxyl-containing (co)polymers with transition-metal ions in dilute solutions was developed. This method is based on the luminescence quenching of luminescently labeled macromolecules by transition-metal ions. With the use of this method, the effect of the chemical (including isomeric) structure of carboxyl-containing (co)polymers and external conditions on the stability of macromolecular metal complexes based on copper, nickel, and silver ions was assessed. With consideration for the data obtained, a targeted variation in the functional characteristics of macromolecular metal complexes may be accomplished.