

УДК 541.64:543.422.27:596.46

ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРЕКУРСОРОВ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ С ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ

© 2023 г. М. В. Мотякин^{a,b}, А. С. Озерин^c, И. С. ИONOва^a,
Ф. С. Радченко^c, И. А. Новаков^c

^aФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

^bИнститут биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

^cВолгоградский государственный технический университет
400005 Волгоград, пр. им. В.И. Ленина, 28, Россия

*e-mail: asozerin@vstu.ru

Поступила в редакцию 08.12.2022 г.

После доработки 28.12.2022 г.

Принята к публикации 16.01.2023 г.

Методом ЭПР-спектроскопии исследован процесс комплексообразования полиэтиленимина с катионами меди в водном растворе с последующим выделением наночастиц меди. Показано, что в избытке полимера в растворе катион меди образует комплекс с тремя атомами азота в координационной сфере и искаженной тетрагональной геометрией. При увеличении концентрации меди начинает формироваться комплекс катиона меди с водой. Добавление в исследованные растворы восстановителя NaBH_4 приводит к образованию частиц $\text{Cu}(0)$, вызывает постепенное исчезновение ЭПР-сигнала $\text{Cu}(\text{II})$ и возникает сигнал ЭПР, характерный для моноядерных комплексов меди с полиэтиленимином.

DOI: 10.31857/S2308112023700372, EDN: VAIZAH

В последнее время комплексообразование металлов с высокомолекулярными соединениями вызывает особенный интерес исследователей. Это обусловлено несколькими причинами. Во-первых, ионы металлов играют важную роль в живых организмах, участвуя в ферментативных реакциях, мембранных процессах и процессах массопереноса, откуда следует возможное применение полученных результатов в медицинских целях. Во-вторых, понимание механизмов взаимодействия металлов с высокомолекулярными соединениями может обеспечить высокоэффективное извлечение редких и благородных металлов как из обогачительных руд, так и сточных вод. В-третьих, комплексы металлов с высокомолекулярными соединениями обладают интересными физико-химическими особенностями, что позволяет создавать перспективные материалы с регулируемыми на наноуровне физико-химическими свойствами [1–3].

Ранее нами были изучены закономерности образования комплексов макромолекул полиэтиленимина с ионами Cu^{2+} с целью использования их в качестве прекурсоров при получении наноразмерных металлических частиц [4]. Установлено,

что предельный состав комплекса (с максимальным содержанием ионов Cu^{2+}) достигается в интервале мольных соотношений $4.55 \leq [\text{ПЭИ}] : [\text{Cu}^{2+}] \leq 4.76$. При этом использование в качестве прекурсора комплекса ПЭИ– Cu^{2+} позволило получить частицы меди с узким распределением по размерам со средним диаметром 1.4 ± 0.2 [4]. В то же время ионы Cu^{2+} обладают парамагнетизмом, что позволяет широко применять их в качестве спиновых зондов для определения молекулярной организации полимеров, подвижности разных участков их цепей, особенностей комплексообразования полимеров с ионами металлов и т.д. [5–10]. Магнитно-резонансные параметры ионов меди в разных лигандных окружениях хорошо известны. Все это делает ЭПР-спектроскопию незаменимым методом для контроля процессов комплексообразования ионов меди с разными макромолекулами.

Цель настоящей работы — определение особенностей комплексообразования катионов меди (II) с макромолекулами полиэтиленимина в водных растворах и оценка возможности использования ЭПР-спектроскопии для контроля процессов образования наночастиц.

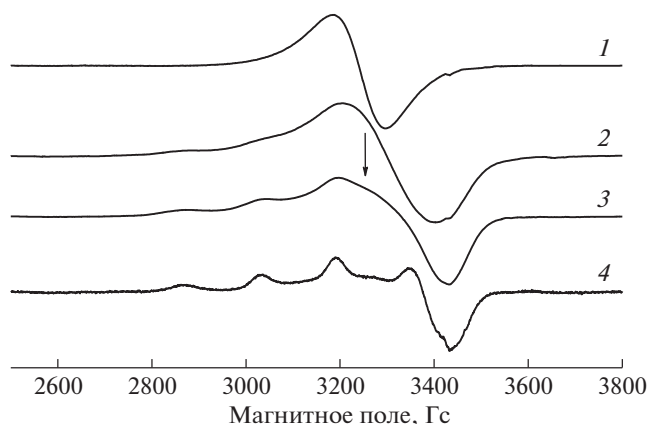


Рис. 1. Экспериментальные ЭПР-спектры комплекса Cu(II) при 77 К с ПЭИ при мольном соотношении $Z = [PЭИ] : [Cu^{2+}]$ = 3 (1), 12 (2), 24 (3) и 48 (4).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полиэтиленимин с молекулярной массой 2.5×10^4 , $CuSO_4 \cdot 7H_2O$ (99%), $NaBH_4$ (99%), все “Aldrich Chemical Co”.

Растворителем служила дистиллированная вода, полученная перегонкой при нормальных условиях с последующим пропусканием через установку для получения особо чистой воды “Водолей” (Общество с ограниченной ответственностью “НПП Химэлектроника”).

Образцы смесей ПЭИ с $CuSO_4$ с мольными соотношениями $Z = [PЭИ] : [Cu^{2+}]$, равными 3, 12, 24 и 40, готовили смешением водного раствора $CuSO_4$ с концентрацией 0.078 моль/л и водного раствора ПЭИ с концентрацией 1.740 моль/л. В каждую мерную колбу объемом 5 мл вносили 0.5 мл раствора $CuSO_4$ и раствора ПЭИ в количестве, необходимом для достижения указанных мольных соотношений. Дистиллированной водой доводили объем раствора до метки и перемешивали.

Частицы меди в присутствии ПЭИ получали восстановлением Cu^{2+} под действием $NaBH_4$, внося при интенсивном перемешивании 1.0 мл свежеприготовленного раствора $NaBH_4$ (0.050 моль/л) в раствор (1.0 мл) смеси полимера (0.188 моль/л) и $CuSO_4$ (0.016 моль/л). После введения восстановителя перемешивание продолжали до прекращения выделения газа.

Спектры ЭПР X-диапазона регистрировали на спектрометре “Bruker EMX” (Германия), оборудованном термоприставкой, в Центре коллективного пользования “Новые материалы и технологии” Института биохимической физики Российской академии наук.

Капилляр диаметром 1.0 мм с образцом помещали в кварцевый сосуд Дьюара, а затем в резона-

тор спектрометра. Микроволновая мощность во избежание эффектов насыщения была не более 2 мВт. При записи спектров амплитуда модуляции 100 кГц не превышала минимальную ширину линии сигнала. ЭПР-спектры регистрировали при температуре 293 и 77 К. Для определения магнитно-резонансных параметров ЭПР-сигналов использовали программы WINEPR и SIMFONIA (“Bruker”).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образующиеся комплексы являются стабильными, независимо от мольного соотношения компонентов $Z = [PЭИ] : [Cu^{2+}]$. Различий в ЭПР-спектрах образцов, измеренных непосредственно в день их приготовления и спустя 15 суток зафиксировано не было.

Основными магнитно-резонансными параметрами, полученными при моделировании спектров, являются компоненты тензора А сверхтонкого взаимодействия электронного спина с ядерным (Cu, $I = 3/2$) и компоненты g-тензора. Сравнение значений А-тензора и g-тензора с уже известными в литературе данными [5–8] позволили установить геометрию комплексов меди при их взаимодействии с ПЭИ.

Для нивелирования влияния молекулярного движения на магнитно-резонансные параметры Cu(II) спектры образцов были записаны при низкой температуре. На рис. 1 представлены экспериментальные ЭПР-спектры комплекса Cu(II) при 77 К с ПЭИ при разных мольных соотношениях $Z = [PЭИ] : [Cu^{2+}]$.

В избытке ПЭИ (большие Z) все ионы меди образуют комплексы с полимером. Наилучшее совпадение модельного спектра с экспериментальным наблюдается при следующих магнитно-резонансных параметрах: $A_{prp} = 11$ Гс (перпендикулярная компонента), $A_{pll} = 168$ Гс (параллельная компонента), $g_{prp} = 2.03$, $g_{pll} = 2.20$. Значения данных параметров являются типичными для комплексов меди с тремя атомами азота в координационной сфере и искаженной тетрагональной геометрией [5–8].

Причиной искажения координационной сферы металла может быть вхождение в нее атомов азота из различных участков макромолекул. Возникновением по этой причине стерических препятствий комплексообразованию объясняется и предельный состав комплекса ($4.55 \leq [PЭИ] : [Cu^{2+}] \leq 4.76$).

При увеличении концентрации меди в растворе ($Z = 12–24$) появляется новый сигнал ЭПР (на рис. 1 он отмечен стрелкой). Данный сигнал, по видимому, относится к комплексам меди с водой. Как было показано в работах [7, 9, 10], вода в металлполимерных комплексах в приповерхност-

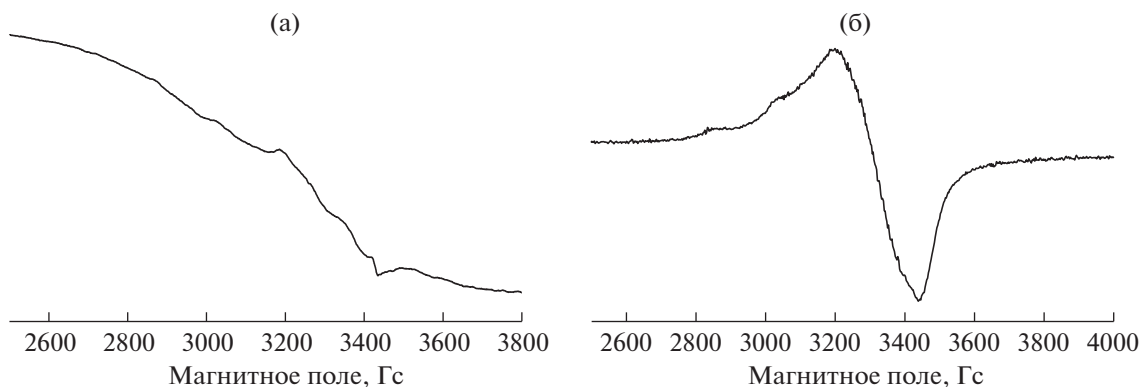


Рис. 2. Спектры ЭПР в водных растворах ПЭИ с Cu(II) ($Z = 6$) при 77 К через 3 (а) и 32 ч (б) после добавления в них борогидрида натрия.

ном слое теряет присущие ей свойства, в частности, не кристаллизуется. Именно с такими молекулами воды ионы меди образуют комплексы. Находясь в непосредственной близости от металлополимерных комплексов, ионы меди могут выступать в роли прекурсоров наночастиц металла.

Дальнейшее увеличение концентрации меди в растворе ($Z = 3$) приводит к доминированию в ЭПР-спектре сигнала от меди, вытесненной из кристаллической воды. Данный сигнал представляет собой широкий синглет из-за сильных диполь-дипольных и обменных взаимодействий парамагнитных ионов меди (II) в кластерах.

Добавление в исследованные растворы восстановителя NaBH_4 вызывает постепенное исчезновение ЭПР-сигнала Cu(II) . Через 3 ч появляется новый сигнал (рис. 2а). Аналогичный сигнал был зарегистрирован в работе [11] и отнесен к моноядерным комплексам меди. Со временем данный сигнал трансформируется в другой (рис. 2б).

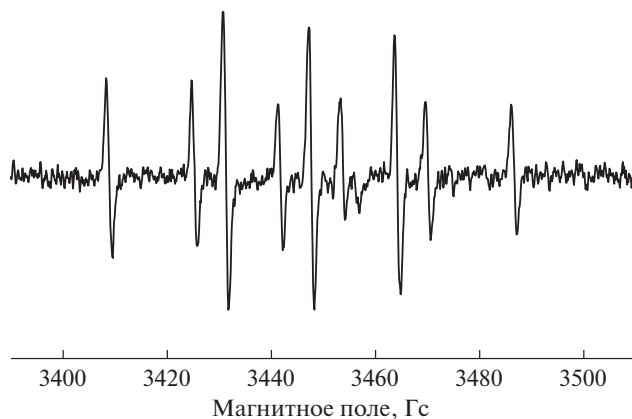


Рис. 3. ЭПР-спектр спинового аддукта DMPO/H , образующегося при гидролизе борогидрида натрия при 293 К.

Определение закономерностей трансформации сигналов ЭПР, а также их отнесение планируется в дальнейшем.

Отметим также, что в водном растворе при гидролизе восстановителя NaBH_4 с использованием спиновой ловушки DMPO был зарегистрирован ЭПР-спектр (рис. 3). Магнитно-резонансные параметры спинового аддукта $a_N = 16.4$ Гс, $a_H = 22.3$ Гс (2H) соответствуют захваченному атомарному водороду DMPO/H [12].

Таким образом, в водных растворах ПЭА с катионами меди (II) существует несколько типов структур, различающихся строением координационной сферы ионов меди. При больших мольных соотношениях $[\text{ПЭИ}] : [\text{Cu}^{2+}]$ в растворе доминируют комплексы функциональных групп ПЭА с катионами меди (II), в которых в координационной сфере катиона находятся три атома азота. Увеличение концентрации катионов меди (II) в растворе приводит к формированию аквакомплексов, причем как с “обычной” водой, так и с некристаллизующейся (или связанной с ПЭА). Добавление в раствор восстановителя NaBH_4 способствует образованию частиц меди и вызывает исчезновение ЭПР-сигналов катионов меди (II), а также появление новых. Для понимания механизма и общих закономерностей обнаруженных процессов необходимы дальнейшие исследования.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственного задания (шифр проекта FZUS-2021-0013).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Semenova A., Giles L.W., Vidallon M.L.P., Follink B., Brown P.L., Tabor R.F. // Langmuir. 2022. V. 38. № 34. P. 10585.*
2. *Kim K., Lee J.W., Shin K.S. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2012. V. 4. P. 5498.*

3. Recent Development in Bio-nanocomposites for Bio-medical Applications. New York.: Nova Sci. Publ. Inc., 2010.
4. *Ustyakina D.R., Chevtayev A.S., Tabunshchikov A.I., Ozerin A.S., Radchenko Ph.S., Novakov I.A.* // Polymer Science B. 2019. V. 61. № 3. P. 261.
5. *Ottaviani M.F., Bossmann S., Turro N.J., Tomalia D.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 661.
6. *Ottaviani M.F., Montalti F., Turro N.J., Tomalia D.A.* // J. Phys. Chem. B. 1997. V. 101. P. 158.
7. *Carone M., Moreno S., Cangiotti M., Ottaviani M.F., Wang P., Carloni R., Appelhaus D.* // Langmuir. 2020. V. 36. P. 12816.
8. *Кабанов Н.М., Кокорин А.И., Рогачева В.Б., Зезин А.Б.* // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 209.
9. *Alonso-Amigo M.G., Schlick S.* // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 6353.
10. *Rex G.C., Schlick S.* // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 3598.
11. *Chiarantini L., Cerasi A., Giorgi L., Formica M., Ottaviani M.F., Cangiotti M., Fusi V.* // Bioconjugate Chem. 2003. V. 14. P. 1165.
12. *Danileczuk M., Schlick S., Coms F.D.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 15. P. 6110.