

УДК 541.64+547.979.7+541.427.49

Н.М. ЖУНУСБЕКОВА

ИММОБИЛИЗАЦИЯ Со (II)- И Fe (III)-МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ФЕОФИТИНА «б» НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА В СРЕДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Изучена иммобилизация металлокомплексов феофитина *b* на гидрогеле поли-4-винилпиридина в среде этилового и изопропилового спиртов. С помощью спектрофотометрических методов исследований рассчитано количество иммобилизованного Co^{2+} -феофитина, установлено, что образование комплексов г-4ВП- Co^{2+} -феофитин и г-4ВП- Fe^{3+} -феофитин в среде этилового и изопропилового спиртов происходит за счет координационного связывания. Обнаружено, что основной вклад в образование координационно связанных комплексов вносит природа центрального атома металла. Показано влияние жесткости структуры г-4ВП и качества растворителей на «частичное» комплексообразование.

Интерес к самоорганизующимся структурам на основе металлокомплексов порфиринов как природного происхождения, так и их моделям неизменно возрастает. Порфирины – макроциклы, обладающие особой многоконтурной ароматической структурой, способные к образованию сверхпрочных внутрикомплексных соединений практически со всеми металлами периодической системы и к сверхкоординации. Указанные свойства позволяют решать многие научные проблемы. В данной области исследования проводятся на протяжении многих лет, и к настоящему моменту были просмотрены перспективы развития с помощью порфиринов теории строения молекул, внутримолекулярной энергетики, теории строения растворов, теории ферментативного катализа и т. д. [1, 2].

Данная работа посвящена изучению иммобилизации Со (II)- и Fe (III)-металлокомплексов феофитина «*b*» на полимерных матрицах поли-4-винилпиридина в среде изопропилового и этилового спиртов.

Экспериментальная часть

Порфирин (феофитин «*b*») выделен из растительного сырья - крапивы двудомной. Методика выделения и разделения порфиринов описана в работе [3].

Гели поли-4-винилпиридина синтезировали путем радикальной полимеризации исходных мономеров в присутствии сшивающего агента эпихлоргидрина. Синтезированные образцы гелей

промывали дистиллированной водой в течение двух недель до постоянных значений pH. Образцы высушивали при комнатной температуре, затем – в экскаторе над P_2O_5 до постоянного веса [4]. Коэффициент набухания (K_n) гидрогелей определяли гравиметрическим методом. Электронные спектры поглощения (ЭСП) феофитина *a* и *b*, а также оптическую плотность растворов комплексов порфиринов при различном мольном соотношении компонентов, участвующих в реакции, измеряли на спектрофотометре UV/VIS spectroscopy Lambda 35, Perkin Elmer.

Результаты и их обсуждение

Известно, что введение небольших азотсодержащих молекул, таких как пиридин и имидазол, в металлопорфириновые каталитические системы существенно влияет на их каталитическую активность и на селективность некоторых процессов [5, 6].

Исследование комплексообразования г-4ВП с Co^{2+} и Fe^{3+} -феофитином «*b*» в среде этилового и изопропилового спиртов показало разное поведение изучаемого геля.

На рис. 1 наглядно представлена кинетика набухания исходного сухого г-4ВП в воде (кривая 1), в среде этилового спирта (кривая 4), изопропилового спирта (кривая 5) и сжатия исходного набухшего г-4ВП при взаимодействии с Fe^{3+} -феофитином в среде этилового и изопропилового спиртов (кривые 2, 3), а также в присутствии Co^{2+} -феофитина в растворах соответствую-

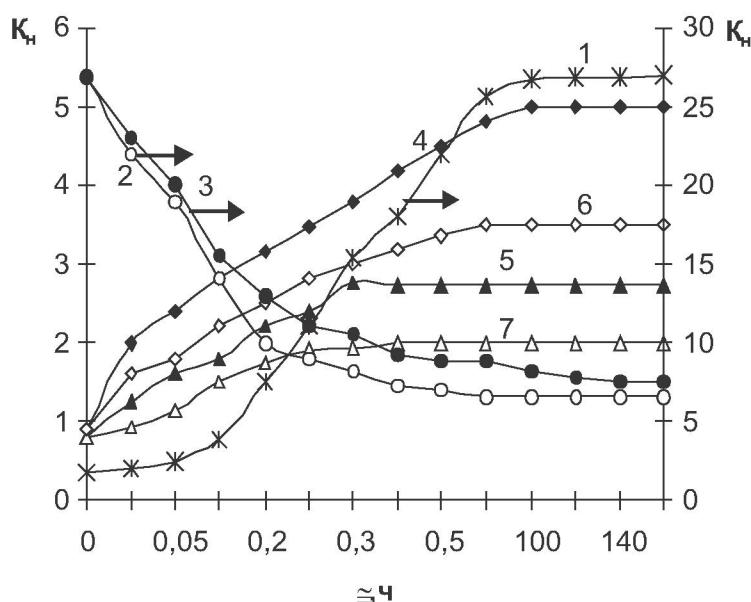


Рис.1. Зависимость коэффициента набухания г-4ВП от времени в воде (1), при взаимодействии с Fe^{3+} -феофитином в среде этилового (2) и изопропилового спиртов (3), набухания исходного сухого г-4ВП в среде этилового спирта (4), изопропилового спирта (5), в растворах Co^{2+} -феофитина с этиловым спиртом (6) и в растворах Co^{2+} -феофитина с изопропиловым спиртом (7)

ющих спиртов (кривые 6,7) в зависимости от времени.

При рассмотрении кинетики набухания исходного сухого г-4ВП в воде, в среде этилового и изопропилового спиртов со временем наблюдалось быстрое увеличение размеров сетки в воде, достигших постоянных значений при $K_n > 25$.

Как видно из рисунка, полученные значения K_n в воде преобладают над полученными критическими значениями K_n в спиртах, равных ~5 в этаноле и ~2,74 в изопропиловом спирте. Различие значений K_n г-4ВП в растворах этилового и изопропилового спиртов можно объяснить с учетом качества растворителя и жесткости структуры трехмерной сетки пиридина, которая в том или ином растворителе ведет себя по-разному. Для данной системы изопропиловый спирт является худшим растворителем по сравнению с этиловым спиртом, а вода в свою очередь лучшим, чем этиловый спирт [7].

Аналогичным образом исследована кинетика набухания исходного сухого г-4ВП в присутствии Co^{2+} -феофитина в среде этанола и изопропанола. При сравнении полученных кривых видно, что характер кривых не изменился, за исключением низких значений K_n , свидетельствующих о «частичном» комплексообразовании. Отсюда

можно предположить, что «частичное» комплексообразование возникает за счет подавления спиртами полного набухания образца г-4ВП, препятствующего глубокой диффузии Co^{2+} -феофитина в фазу геля.

Иначе обстоит дело при изучении кинетики комплексообразования с Fe^{3+} -феофитином в среде этилового (кривая 2) и изопропилового спиртов (кривая 3) предварительно набухших образцов г-4ВП. Так, с увеличением времени комплексообразование г-4ВП с Fe^{3+} -феофитином в среде органических растворителей сопровождается постепенной контракцией образцов геля, достигающей предельных значений за 40 мин. при $K_n > 6$.

Следует полагать, что контракция или сжатие гидрогеля происходит за счет изменения гидродинамических размеров сетки вследствие координационного взаимодействия азотных групп сшитого пиридина с ионом металла, закрепленном на феофитине внутрикомплексной связью.

Исходя из измерений оптической плотности надгелевой жидкости после комплексообразования, нами рассчитано количество иммобилизованного Co^{2+} -феофитина, соответствующее $3,5 \times 10^{-8} \text{ г}$ на образец полимера (рис. 2).

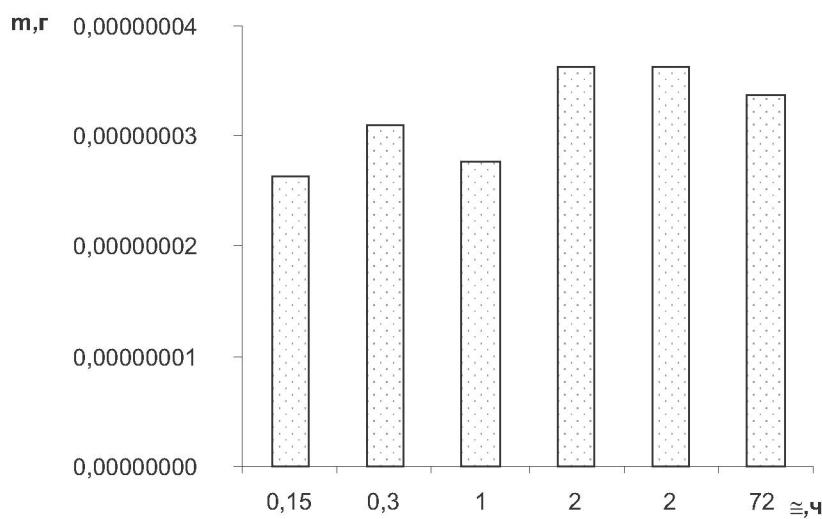


Рис.2 . Зависимость количества иммобилизованного Co^{2+} -феофитина от времени

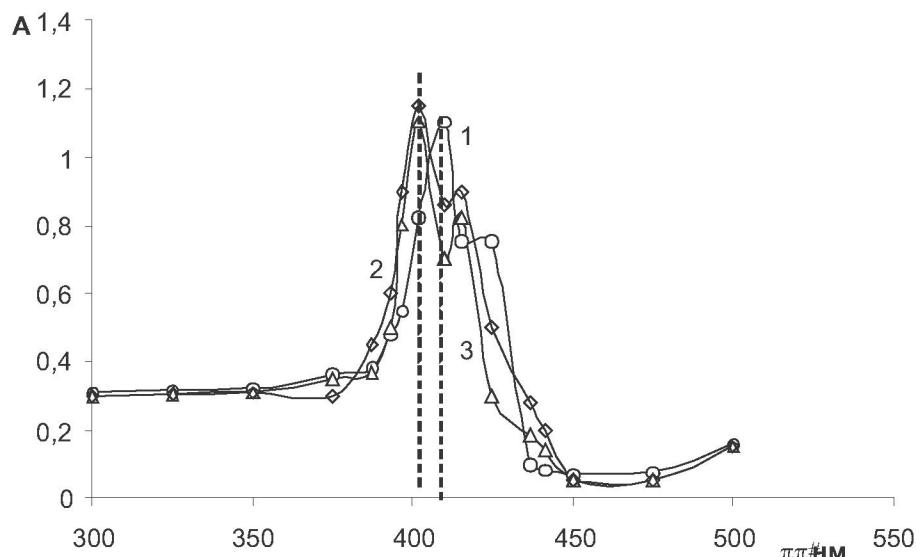


Рис. 3. УФ спектры раствора металлопорфирина до (1) и после комплексообразования (2, 3) в среде этилового спирта

Незначительное количество адсорбированного вещества можно объяснить неглубоким, а «частичным» комплексообразованием за счет жесткости структуры г-4ВП и качества растворителей, способствующих слабому или «частичному» проникновению металлофеофитина в фазу геля пиридина.

С помощью спектрофотометрических методов исследований получены УФ спектры, подтверждающие образование координационных комплексов г-4ВП- Co^{2+} -феофитин и г-4ВП- Fe^{3+} -феофитин (рис. 3). При сравнении спектров, снятых до и после комплексообразования, очевидно сме-

щение максимумов полос поглощения от 410-410,5 до 402-401 нм.

В результате проведенных экспериментов изучена иммобилизация металлокомплексов феофитина b на гидрогеле поли-4-винилпиридина в среде этилового и изопропилового спиртов. Установлено, что иммобилизация металлокомплексов пигmenta феофитина b на полимерном носителе происходит за счет координационного комплексообразования заряженных групп полимерного гидрогеля с центральным атомом металла порфирина, причем значительный вклад вносит природа окружающего растворителя. Из полу-

ченных результатов можно сделать вывод о том, что при взаимодействии металлофеофитина с другими соединениями во внутренней сфере лучше совмещаются близкие по своей электронной природе лиганда. Также обнаружено, что основной вклад в образование координационно связанных комплексов вносит природа центрального атома металла. С помощью спектрофотометрических методов исследований доказано образование координационных комплексов г-4ВП- Co^{2+} -феофитин и г-4ВП- Fe^{3+} -феофитин в среде этилового и изопропилового спиртов, при этом рассчитано количество иммобилизованного Co^{2+} -феофитина. Однако данные гравиметрических методов исследований и невысокие значения количества адсорбированного пигмента объясняются неглубоким, а «частичным» комплексообразованием за счет жесткости структуры г-4ВП и качества растворителей, способствующих слабому проникновению металлофеофитина в фазу геля пиридина.

Таким образом, сделано только несколько выводов по исследованию особенностей комплексообразования г-4ВП с Co^{2+} - и Fe^{3+} -феофитином в среде органических растворителей, незатронутыми остались такие вопросы, как способ повышения реакционной способности смешанного пиридина, возможности применения полученных комплексов в области катализа для создания активных полимер-порфириевых катализаторов, в области медицины для создания фоточувствительных препаратов против раковых заболеваний и т. д. Все вышеизложенное создает предпосылки для дальнейшего глубокого изучения взаимодействия полимеров с порфириями и их металлокомплексами, а также поиска практического применения конечных продуктов их комплексообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Janson T., Katz J. The porphyrins. N.Y.: Acad.press. 1975. V. 4. P.1-60.
2. Аскаров К.А., Березин Б.Д., Евстигнеева Р.П. и др. Порфирины: структура, свойства, синтез. М.: Наука. 1985. С. 178-179.

3. Жұнусбекова Н.М., Сарова Н.Б., Джумадилов Т.К., Бектуров Е.А. Комплексообразование металлопорфиринов с редкоспиртой полиакриловой кислотой // Хим. жур. Казахстана МОН РК. 2006. Т.1. № 10. С. 142 – 147.

4. Zhunusbekova N.M., Korganbaeva J.K., Jumadilov T.K., Bekturov E.A. The interactions of metalloporphyrins with poly-4-vinylpyridine hydrogel // III International workshop. Almaty. 2008. PS-13. P.50.

5. K.M. Smith. Porphyrins and metalloporphyrins. Amsterdam: Els. Sci. Publ. Company. 1975. 590 p.

6. Яцымирский К.Б., Лампека Я.Л. Физико-химия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова Думка. 1985. 256 с.

7. Райхардт Х. Растворители в органической химии. Л.: Химия. 1973. С. 93-96.

Резюме

Әтил және изопропил спирттері ортасында металды феофолин поли-4-винилпиридиннің гидрогелінде «b» комплекстерін иммобилизациялау зерттелді. 4ВП-г- Co^{2+} -феофитин және 4ВП-г- Fe^{3+} -феофитин комплекстерінің түзілуі әтил және изопропил спирттері ортасында координациялық байланыстар арқылы жүреді. Координациялық байланысқан комплекстер түзілуіне орталық металл атомының табигаты көп әсер ететін анықталды. Спектрофотометр әдісімен иммобилизацияланған Co^{2+} -феофитиннің массасы анықталды. 4ВП-гелінің құрылымының қаттылығы мен еріткіштердің сапаларының «ішінара» комплекс түзуіне әсері көрсетілді.

Summary

The immobilization of pheophytin “b” metal complexes on the poly-4-vinylpyridine hydrogel was studied in the medium of ethyl and isopropyl alcohols. The complexformation of g-4VP- Co^{2+} -pheophytin and g-4VP- Fe^{3+} -pheophytin in the medium of ethyl and isopropyl alcohols due to coordination bonding were established by the methods of spectrophotometric investigations. It was found that the main contribution to the formation of coordination-bonded complexes makes the nature of the central metal atom. The number of immobilized Co^{2+} -pheophytin has been calculated. The influences of the rigidity of the g-4VP structure and the quality of solvents on the «partial» chelation were shown.

АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова»
г. Алматы

Поступила 25.12.09 г.