

УДК 541.64:543.422.27:596.46

## ЭПР-ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРЕКУРСОРОВ НАНОЧАСТИЦ МЕДИ С ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ

© 2023 г. М. В. Мотякин<sup>a,b</sup>, А. С. Озерин<sup>c</sup>, И. С. Ионова<sup>a</sup>,  
Ф. С. Радченко<sup>c</sup>, И. А. Новаков<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук  
119991 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>b</sup>Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук  
119334 Москва, ул. Косыгина, 4, Россия

<sup>c</sup>Волгоградский 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 геометрий. При увеличении концентрации меди начинает формироваться комплекс катиона меди с водой. Добавление в исследованные растворы восстановителя  $\text{NaBH}_4$  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  $\text{Cu}^{2+}$  с целью использования их в качестве прекурсоров при получении наноразмерных металлических частиц [4]. Установлено,

что предельный состав комплекса (с максимальным содержанием ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ) достигается в интервале мольных соотношений  $4.55 \leq [\text{ПЭИ}] : [\text{Cu}^{2+}] \leq 4.76$ . При этом использование в качестве прекурсора комплекса ПЭИ– $\text{Cu}^{2+}$  позволило получить частицы меди с узким распределением по размерам со средним диаметром  $1.4 \pm 0.2$  [4]. В то же время ионы  $\text{Cu}^{2+}$  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.

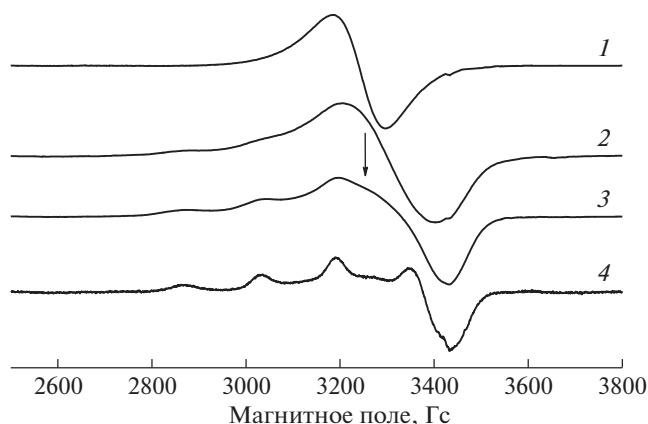


Рис. 1. Экспериментальные ЭПР-спектры комплекса Cu(II) при 77 К с ПЭА при мольном соотношении  $Z = 3$  (1), 12 (2), 24 (3) и 48 (4).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали полиэтиленимин с молекулярной массой  $2.5 \times 10^4$ ,  $\text{CuSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (99%),  $\text{NaBH}_4$  (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  $\text{CuSO}_4$  с мольными соотношениями  $Z = [\text{ПЭИ}] : [\text{Cu}^{2+}]$ , равными 3, 12, 24 и 40, готовили смешением водного раствора  $\text{CuSO}_4$  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  $\text{CuSO}_4$  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  $\text{Cu}^{2+}$  под действием  $\text{NaBH}_4$ , внося при интенсивном перемешивании 1.0 мл свежеприготовленного раствора  $\text{NaBH}_4$  (0.050 моль/л) в раствор (1.0 мл) смеси полимера (0.188 моль/л) и  $\text{CuSO}_4$  (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  $Z = [\text{ПЭИ}] : [\text{Cu}^{2+}]$ . Различий в ЭПР-спектрах образцов, измеренных непосредственно в день их приготовления и спустя 15 суток зафиксировано не было.

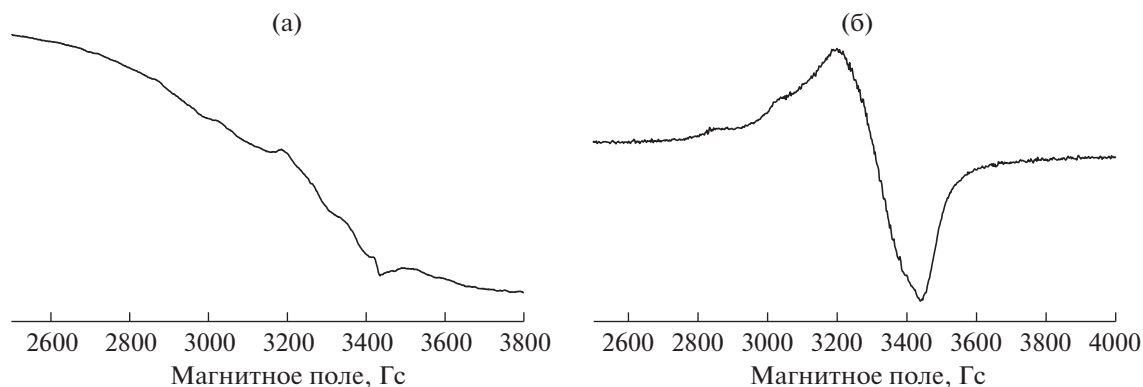
Основными магнитно-резонансными параметрами, полученными при моделировании спектров, являются компоненты тензора А сверхтонкого взаимодействия электронного спина с ядерным (Cu,  $I = 3/2$ ) и компоненты g-тензора. Сравнение значений А-тензора и g-тензора с уже известными в литературе данными [5–8] позволили 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  $Z = [\text{ПЭИ}] : [\text{Cu}^{2+}]$ .

В избытке ПЭИ (большие  $Z$ ) все ионы меди образуют комплексы с полимером. Наилучшее совпадение модельного спектра с экспериментальным наблюдается при следующих магнитно-резонансных параметрах:  $A_{ppp} = 11$  Гс (перпендикулярная компонента),  $A_{pll} = 168$  Гс (параллельная компонента),  $g_{ppp} = 2.03$ ,  $g_{pll} = 2.20$ . 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 ( $4.55 \leq [\text{ПЭИ}] : [\text{Cu}^{2+}] \leq 4.76$ ).

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-

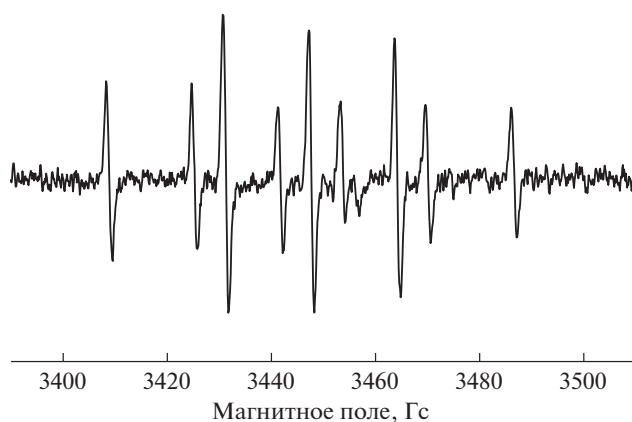


**Рис. 2.** Спектры ЭПР в водных растворах ПЭИ с  $\text{Cu(II)}$  ( $Z = 6$ ) при 77 К через 3 (а) и 32 ч (б) после добавления в них борогидрида натрия.

ном слое теряет присущие ей свойства, в частности, не кристаллизуется. Именно с такими молекулами воды ионы меди образуют комплексы. Находясь в непосредственной близости от металлполимерных 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  $\text{NaBH}_4$  вызывает постепенное исчезновение ЭПР-сигнала  $\text{Cu(II)}$ . 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 ДМРО/Н, 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  $\text{NaBH}_4$  с использованием спиновой ловушки ДМРО 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 ДМРО/Н [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 [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  $\text{NaBH}_4$  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., Chevtsev 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. *Danilezuk M., Schlick S., Coms F.D.* // Macromolecules. 2013. V. 46. № 15. P. 6110.