

两性高分子与小分子及大分子的相互作用(上)

臧庆达

(中山大学高分子研究所, 广州, 510275)

摘要 两性高分子是分子链上同时含有正负电荷基团的一类高聚物, 具有独特的性质。本文就合成两性高分子与小分子物质(金属离子、表面活性剂、染料、有机探针等)及大分子化合物(聚电解质、蛋白质)的络合过程及影响络合的因素进行了综述。

关键词 两性高分子, 小分子, 大分子, 相互作用, 络合

1 前言

聚电解质(polyelectrolyte)是分子链上含有可离解基团的一类高聚物, 分子链上固定基团带正电荷的称为阳离子聚电解质(cationic polyelectrolyte), 带负电荷的称为阴离子聚电解质(anionic polyelectrolyte), 分子链上同时含有正负电荷基团的称为两性高分子(polyampholyte)或两性聚电解质(amphoteric polyelectrolyte)^[1]。

两性高分子与阳离子和阴离子聚电解质的区别在于它们同时含有正负电荷基团, 因而具有独特性质。只含有一种电荷的聚电解质, 其唯一特征是静电斥力对分子自由能有很大贡献, 这可由分子尺寸和在溶液中的有序度对电荷和离子强度的依赖性看出。但对于两性高分子, 随介质 pH 值的不同, 静电相互作用既可为排斥力, 也可为吸引力, pH 可控制正负电荷的相对数目。在强酸或强碱溶液中, 两性高分子存在大量净电荷, 其行为与阳离子或阴离子聚电解质相似。在一定 pH 条件下, 大分子链上的净电荷为零, 这即是两性高分子的等电点(isoelectric point, IEP)。等电点时, 大分子带不同电荷的链节间会形成内盐键, 高分子的性质会发生很大变化^[2]。

虽然对聚电解质溶液的物化性质进行过很多研究, 有过很多报道, 但比较而言, 对两性高

分子的研究较少。加强两性高分子的研究具有重要的理论价值和实际意义, 因为两性高分子在许多领域具有重要用途^[3~5]: 可作为离子交换剂, 该交换剂对金属离子具有很高的吸附能力, 并可对金属离子进行选择分离; 可作为有效的絮凝剂、凝结剂和络合剂; 能起催化作用, 具有生物催化剂——酶的性质; 可作为药物载体——高分子贮存库、微胶囊、橡胶浆等; 研究两性高分子与金属离子、表面活性剂、染料、有机探针的络合, 有助于理解 DNA 复制机理、生物高分子的变性、酶反应等。蛋白质和核酸均属两性高分子。与合成高分子不同, 生物高分子有其独特的结构、功能和性质, 它们基本上只存在于生物体中。研究合成两性高分子中酸碱基团之间的静电相互作用、疏水性接触、氢键和配位键, 可得到有关蛋白质的构象变化、蛋白质-类脂物质相互作用的性质、金属酶的作用等方面的信息。



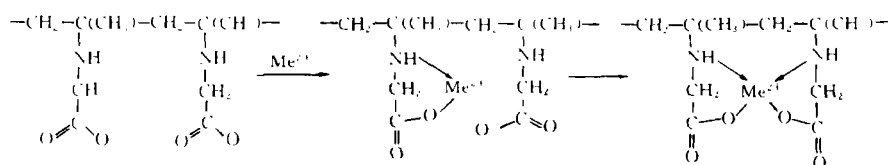
论文10余篇。

臧庆达 1963年11月生。1984年和1987年在华东化工学院分别获得学士和硕士学位, 1990年获中山大学理学博士学位后留校工作。现从事聚电解质的制备及结构与性能关系的研究, 并对研究生讲授高分子统计物理学。在国内外刊物发表学术

本文就两性高分子与过渡金属离子的配位络合,与染料、表面活性剂等小分子以及与大分子物质的相互作用进行讨论。

2 两性高分子与过渡金属离子的配位络合作用

金属离子与大分子络合剂(macromolecular ligands)形成络合物的问题从生物有机化学的角度看非常重要^[6,7]。两性高分子的结构及行为与生物配位高分子的非常接近,因此可通过研究两性高分子与金属离子的配位络合,模拟生物体内金属离子的作用。与带单一电荷基团的



由于形成五元环结构,两性高分子-金属离子络合物具有较高的稳定常数。

络合物的稳定常数 β 为两步络合常数之积:

$$\beta = K_1 K_2 = \frac{[\text{MA}_2]}{[\text{M}^{++}][\text{A}^-]^2}$$

Bjerrum 提出的形成常数或形成函数可用于估计金属离子与大分子络合剂键合强度^[9]。在金属离子存在及不存在下分别对大分子络合剂进行电位滴定,测定络合基团与金属离子配位的平均数目 $\bar{n}$,由此可求得高分子-金属络合物的稳定常数 β 。两性高分子的 $\bar{n}$ 与单体单元浓度 A_T 、金属离子浓度 M_T 、质子浓度 T_H 及每个单体单元未与金属离子键合的质子的平均数 $\bar{n}_H$ 有如下关系:

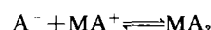
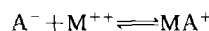
$$\bar{n} = \frac{A_T - [T_H - ([\text{H}^+] - (\text{OH}^-)]/\bar{n}_H]}{M_T}$$

实验结果表明,两性高分子与金属离子所形成的络合物稳定性变化如下^[8]: $\text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$,该顺序同乙二胺四乙酸(EDTA)与金属离子所形成的络合物的稳定性基本一致。

介质 pH 对络合物的形成有显著的影响。

聚电解质不同,两性高分子含有两种潜在的配位络合基团,通过测定共聚物的组成和结构、链节的离子化程度、构象状态对溶液离子强度、介质酸碱度及温度的依赖性,可得知两性高分子与金属离子形成络合物的能力^[8]。

一般而言,两性高分子(A^-)与金属离子(M^{++})的相互作用过程分为两步^[9]:

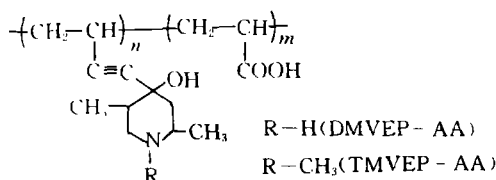


对于聚-N-丙烯基胺基乙酸(PPG)与金属离子的配位络合,上述过程表示为:

用电位滴定法研究甲基丙烯酸 N,N-二甲胺基乙酯与甲基丙烯酸的共聚物(DMAEM-MAA)同二价金属离子的络合时发现, Ca^{2+} 在任何 pH 条件下均不会形成络合物, Mg^{2+} 在 pH 低于 9.7 时能形成稳定的络合物, pH 高于 12.0 后则会产生 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, Cd^{2+} 在 $7.5 < \text{pH} < 9.5$ 期间与高分子发生键合,而 Zn^{2+} 和 Cu^{2+} 则在整个 pH 范围内均能形成水溶性络合物。

研究两性高分子与金属离子的配位络合最关键的问题是弄清络合物的组成和结构,常用的研究方法有粘度法、光谱法及电位滴定法、电导滴定法。以下讨论几种高分子与 Cu^{2+} 的配位络合情况。

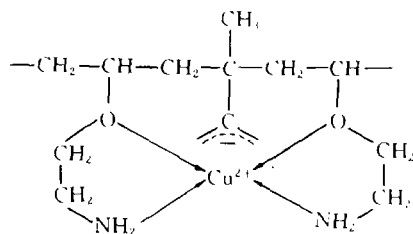
Bekturov 等人^[8,10]用 IR 光谱、Raman 光谱、 ^1H -NMR 谱、电位滴定及粘度法研究了 2,5-二甲基-4-乙炔基乙炔基哌啶醇-4 和丙烯酸



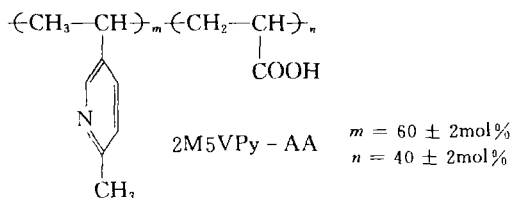
的共聚物(DMVEP-AA)与 Cu^{2+} 在水溶液中的相互作用。由 ^1H -NMR 谱、Raman 光谱可知, Cu^{2+} 既能与高分子的羧基也能与胺基发生相互作用, 羧基和胺基可分别或同时参与络合, 形成几种类型的络合物。

为弄清两性高分子与金属离子络合的类型和部位, C_{UCUTOB} 等人^[11,12] 使用多官能团的高分子进行了研究。乙烯基醚乙基胺-甲基丙烯酸共聚物(VEEA-MAA)与 Cu^{2+} 络合时, 除羧基外, 醚基和胺基也会参与配位络合。由 VEEA-MAA 水溶液的可见光谱可知, 单个组分在可见光区不存在吸收, 随 Cu^{2+} 浓度增加, 体系的光学密度增加。光学密度对初始组分摩尔比依赖性的最大值表明, pH 为 6.0~9.0 期间形成了一种组成的络合物, 组成比为 VEEA-MAA: $[\text{Cu}^{2+}] = 3:1$ 。

分析络合体系在酸性介质中的 IR 光谱可知, C-O-C- 的吸收谱带($\gamma = 1090 \text{ cm}^{-1}$)向低频区移了 15 cm^{-1} , 羧基吸收谱带的强度大为下降, 说明共聚物的 COC 和 COOH 参与了配位络合。络合物的 ^{13}C -NMR 谱中, 羧基的碳谱(186.8 ppm)有 α -甲基的碳谱移至低场, 季碳(46.7 ppm)和 COC 碳(45.8 ppm)谱分别移了 1.5 和 1.1 ppm, 而 C-N 中的碳位移无变化, 从而排除了共聚物中带电荷的胺基与 Cu^{2+} 的相互作用, 这是因为共聚物中胺基具有强碱性, 酸性介质中 N-H^+ 键比 N-Cu^{2+} 键更强。碱性介质中 COOH 不与 Cu^{2+} 配位络合, 配位体中含有 COC 和 NH_2 基团, 络合物结构为:



E. A. Bekturov 等人^[13,14] 用光谱法和电化学法研究了2-甲基-5-乙烯基吡啶和丙烯酸的无规共聚物(2M5VPy-AA, 结构如下)与 Cu^{2+} 的配位络合。电位滴定结果表明, 在所研究



的 pH 范围存在两种类型的络合物(图1), 一种的平均配位数 $\bar{n} = 2$, 出现在酸性区域($\text{pH} \leq 6.0$), 另一种的 $\bar{n} = 4$, $\text{pH} > 6.0$ 时开始形成。共聚物中羧基和吡啶基的 pK_a 分别为 3.60 和 8.10,

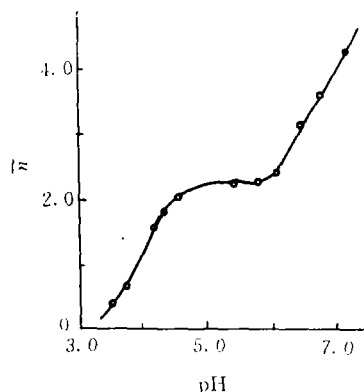


图1 2M5VPy-AA/ Cu^{2+} 络合体系的平均配位数 $\bar{n}$ 对 pH 的依赖性^[14]

酸性介质中吡啶基完全离子化(羧基离解受压抑), 而碱性介质中羧基离解(吡啶基发生去质子化)。酸性条件下 Cu^{2+} 主要被羧基所包围, 因此前一种络合物的配位体仅由两个羧基构成, 络合物组成为 $\text{Cu}(\text{COO})_2$ 。对于 $\bar{n} = 4$, 即 Cu^{2+} 的配位体中含有 4 个高分子单体单元的络合物, 酸基(A)和碱基(B)与 Cu^{2+} 的组合方式有: $\text{CuA}_4, \text{CuA}_3\text{B}, \text{CuA}_2\text{B}_2, \text{CuAB}_3, \text{CuB}_4$ 。虽然不能完全排除 CuA_4 和 CuB_4 存在的可能性, 但由于共聚物接近等比组成和无规分布, 同其它组合相比, 其数量微不足道, 一般只可观察到 3 种组合, 每种组合所占比例取决于溶液的 pH。

COOH 和 $\equiv\text{N}$ 基参与配位络合的程度可通过测定络合体系的可见-紫外和电子自旋共振(ESR)谱对 pH 的依赖性得到。图 2 为 (2M5VPy-AA)- Cu^{2+} 络合体系的紫外-可见光谱图, 可见光谱的最大吸收峰随 pH 增加逐渐向短波区移动。(2M5VPy-AA)- Cu^{2+} 络合

物的吸收光谱与 PAA - Cu²⁺^[15] 及 P2M5VPy - Cu²⁺^[16] 的相似,说明两性高分子中的羧基和胺基均参与了配位络合。

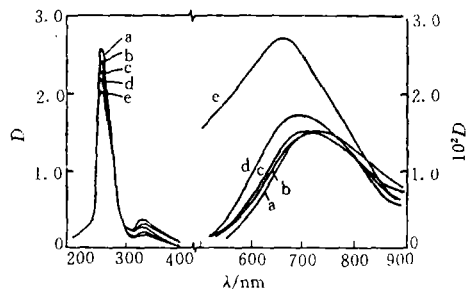


图2 [2M5VPy - AA]/[Cu²⁺]=4/1络合物在 $\mu=0.1$ 时的可见(右)和紫外(左)光谱^[13]
pH: a-7.0; b-8.0; c-9.0; d-10.1; e-11.5

在 pH 为 4.30~12.75 范围,络合物的 ESR 谱可对配位基的变化提供直接证据(图3)。分析光谱可知,存在多种类型的络合物,以下就其中

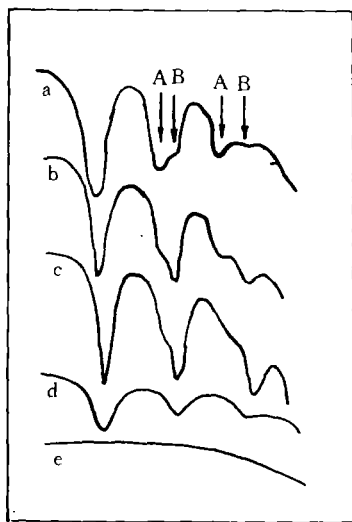
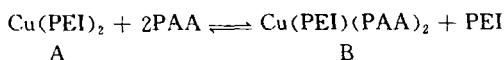


图3 2M5VPy - AA/Cu²⁺络合物在 $\mu=0.1$ 时的 ESR 光谱^[13]
pH: a-4.3; b-5.0; c-6.5; d-8.5; e-11.6

两类进行讨论。A 型络合物在酸性区域内稳定存在, pH 升高后,谱线强度减弱。B 型络合物 pH 高于 6.0 后,信号开始增强。A 型光谱的参数与 PAA - Cu²⁺ 络合物的光谱参数十分接近,故可推知酸性区域内, Cu²⁺ 与两个羧基配位。

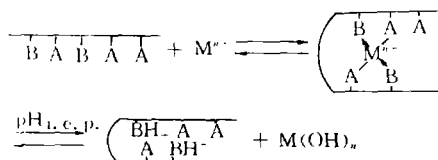
假设碱性介质中所形成的络合物结构为 Cu (AA)₂(2M5VPy)₂, 根据络合物 PAA - Cu²⁺ 和 P5M5VPy - Cu²⁺ 的 ESR 结果, 计算所假设络合物的参数值与 B 型的光谱参数非常吻合, 因此 B 型络合物为 Cu²⁺ 与两个羧基和两个吡啶基所配位。

分析以上几种高分子与 Cu²⁺ 的配位络合情况可知, 在酸、碱性介质中, 两性高分子的酸基和碱基分别与 Cu²⁺ 作用, 该结果与 Кабанов 等人^[17] 研究聚丙烯酸 - Cu²⁺ - 聚乙烯亚胺 (PAA - Cu²⁺ - PEI) 三元络合物的情况一致。PAA、线性 PEI 与 Cu²⁺ 的络合物有两种结构——A 和 B, 差别在于配位中心的组成不同。



高 pH 时 (pH > 10), PEI 的胺基不发生质子化, 基本上形成结构 A。pH 下降到一定程度 (7 < pH < 9), 部分胺基质子化, A 的量减少, B 的量增加。

虽然阳离子聚电解质和阴离子聚电解质均能与金属离子发生配位络合, 但受 pH 的影响很大, 一般只有在酸性或碱性区域方能形成络合物, 而两性高分子则在任何 pH 条件下都能与金属离子络合, 只是 pH 值不同, 络合物结构存在差异而已。等电点 (pH_{i.e.p.}) 时, 两性高分子带相反电荷的基团之间的静电吸引比络合剂 - 金属离子配位键更强, 结果受束缚的金属离子从大分子线团上释放出来^[18-20], 吸附和解吸过程示意如下:



如果两性高分子的等电点位于碱性区域, 则过渡金属离子会以氢氧化物的形式沉出, 而两性高分子仍处于溶液中, 可回收使用几次, 在此情

(下转第164页)

- 21 Newkome G R , Nayak A , Behera R K , et al. *J. Org. Chem.* , 1992, 57, 358
- 22 Broussard M , Juma B , Newkome G R , et al. *Acta Cryst.* , 1991, C47, 1245
- 23 Hawker C J , Frechet J M J. *Macromolecules.* , 1990, 23, 4726
- 24 Hawker C J , Frechet J M J. *J. Am. Chem. Soc.* , 1990, 112, 7638
- 25 Hawker C J , Wooley K L , Frechet J M J. *Polym. Preprints ACS* , 1991, Vol. 32, 3, 623
- 26 Gitsov I , Wooley K L , Frechet J M J. et al. *Polym. Preprints ACS* , 1991, Vol. 32, 3, 631
- 27 Hawker C J , Wooley K L , Frechet J M J. et al. *Polym. Mater. Sci. Eng.* , 1991, 64, 73
- 28 Wooley K L , Hawker C J , Frechet J M J. *Polym. Mater. Sci. Eng.* , 1991, 64, 235
- 29 Uhrich K E , Hawker C J , Frechet J M J. *Polym. Mater. Sci. Eng.* , 1991, 64, 237
- 30 Morikawa A , Kakimoto M , Imai Y. *Macromolecules.* , 1991, 24, 3469
- 31 Mathias L J , Carothers T W , *Polym. Preprints ACS* , 1991, Vol. 32, 3, 633
- 32 Roovers J , Toporowski P M , Zhou L. *Polym. Preprints ACS* , 1992, Vol. 33, 182
- 33 Padias A B , Hall Jr H K , Tomalia D A. *Polym. Preprints ACS* , 1989, Vol. 30, 119
- 34 Miller T M , Neenan T X , Bair H E. *Polym. Preprints ACS* . 1991, Vol. 32, 3, 627
- 35 Moore J S , Xu Z . *Polym. Preprints ACS* , 1991, Vol. 32, 3, 629
- 36 Tomalia D A , Swanson D R , Hedstrand D M. *Polym. Preprints ACS* , 1992, Vol. 33, 180
- 37 Tomalia D A , Hedstrand D M. Ferritto M S. *Macromolecules* , 1991, 24, 1435
- 38 Newkome G R , Hu Y , Saunders M J. *Tetrahedron Lett.* , 1991, 32, 1133
- 39 Moore J A , Cramer S M , Li Y. unpublished work

A New Category of Dendritic Polymers Synthesized

Li Yufei

(*Department of Chemistry, Rensselaer Polytechnic Institute, New York 12180 - 3590, U. S. A.*)

Summary This paper is a review on dendritic polymers. The concept and the characteristics of this new type of macromolecules are introduced. The major contributions in this field by Dr. Donald A. Tomalia, Dr. George R. Newkome and Dr. Jean M. J. Frechet are discussed and evaluated including their synthetic route.

Key words Dendritic polymer, Dendrimer Arborol, Multibranched polymer, Hyperbranched polymer

(上接第 154 页)

况下,两性高分子等电点时的行为接近高分子-金属离子-高分子三元络合物的协同效应。实验发现,对于 PEI-金属离子-PAA 体系,胺基-金属离子及羧基-金属离子配位键,一定 pH 条件下会被 PEI-PAA 的协同复合所取代⁽²¹⁾。与

两性高分子-金属离子体系相反,聚电解质复合物沉出,而金属离子仍处于溶液中。

(待续)