

678.744+541.49

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ,  
ОБРАЗУЕМЫХ ГИДРАЗИДОМ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ  
С ИОНАМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ

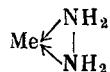
*В. Н. Толмачев, Л. А. Ломако, Л. А. Гурская*

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию комплексных соединений, образующихся при взаимодействии ионов металлов с макромолекулами, содержащими хелатофорные группировки атомов [1, 2]. Такого рода полихелатные комплексные соединения часто обладают свойствами, очень важными с практической точки зрения. Большой познавательный интерес имеет также исследование их природы, поскольку эти соединения стоят на грани между комплексными и высокомолекулярными соединениями и сочетают их свойства.

Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что главное внимание исследователей обращено на вопросы синтеза и практического использования новых типов полихелатных комплексных соединений [1]. Меньшее внимание уделяется исследованию их структуры, механизма образования и физико-химических свойств.

В последнее время в работах отечественных исследователей были получены интересные данные о строении и свойствах ряда полихелатных комплексных соединений [3—12]. Наша работа посвящена исследованию свойств полихелатных комплексов, образующихся при взаимодействии ионов металлов с гидразидом полиметакриловой кислоты. Это вещество, аналогично низкомолекулярным гидразидам, является сильным восстановителем. При взаимодействии с кислотами образует соли. Можно ожидать, что полигидразид, как и гидразин, способен к образованию комплексных соединений с ионами металлов. Известно, что гидразин образует многочисленные комплексы со многими ионами металлов [13—18].

Являясь донором двух пар электронов, гидразин может образовывать трехчленные кольца типа:

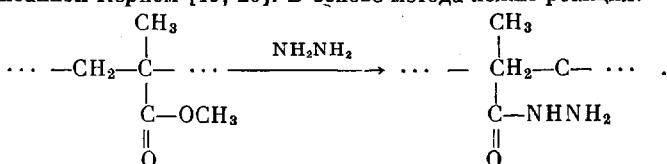


Были получены также соединения, в которых гидразин занимает одно координационное место [14], а также образует мостиковые структуры [15]. В образовании комплексов могут также принимать участие ионы гидразония  $\text{N}_2\text{H}_5^+$  [16].

В литературе нет данных о комплексных соединениях, образуемых гидразидом полиметакриловой кислоты. Представлялось интересным выяснить этот вопрос и исследовать физико-химические свойства возможных полихелатных соединений.

## Экспериментальная часть

Гидразид полиметакриловой кислоты был получен нами из полиметилметакрилата по методике, описанной Керном [19, 20]. В основе метода лежит реакция:



Необходимый для этого синтеза полиметилметакрилат получали блочной полимеризацией метилметакрилата в присутствии перекиси бензоила. Использовали также промышленный образец полимера, полученный методом эмульсионной полимеризации. Молекулярный вес полиметилметакрилата определяли вискозиметрически с помощью вискозиметра Уббелоде, видоизмененного Рафиковым [21]; растворителем служил бензол. Расчет производили по формуле:

$$[\eta] = 0,94 \cdot 10^{-4} M^{0.76},$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость.

Для разных образцов полимера молекулярный вес колебался в пределах 100 000—400 000. Для синтеза использовали технический гидразингидрат.

При использовании полученного нами полиметилметакрилата (ПММА) обычно получался нерастворимый полиметакрилгидразид (ПГ); эмульсионный ПММА обычно давал ПГ, растворимый в воде. Увеличение времени кипячения ПММА с гидразином способствует получению растворимого ПГ. Растворимый ПГ переосаждали метанолом, нерастворимый ПГ отмывали метанолом на центрифуге. Высушивание производили над серной кислотой. Определение азота по Дюма показало, что в растворимом ПГ содержание азота составляет от 12 до 17%, а в нерастворимом — 1,5—2%.

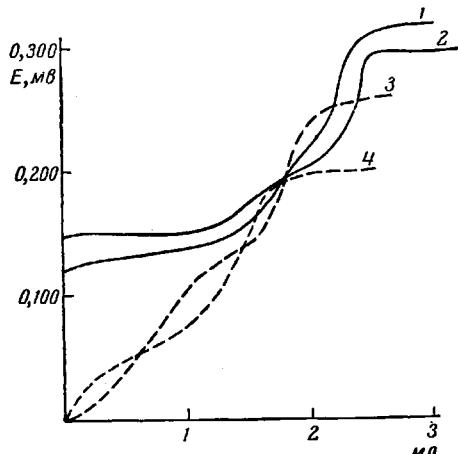


Рис. 1

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования двух образцов растворимого полиметакрилгидразида (1 и 2) и нерастворимого (3 и 4)

Рис. 2. Кривые зависимости приведенной вязкости от концентрации полиметакрилгидразида (1). То же с учетом времени (2):

*a* — в начале приготовления; *б* — через 24 часа; *в* — через 48 час.; *г* — через 72 часа

Для определения количества гидразидных группировок применяли потенциометрическое титрование нитритом натрия по методике, разработанной Литвиненко с сотрудниками для анализа низкомолекулярных гидразидов [22]. Титрование проводили в ледяной уксусной кислоте в присутствии концентрированной соляной кислоты. Результаты титрования приведены на рис. 1. Пересчет показывает, что 1 г нераство-

Таблица 1  
Определение обменной емкости  
(по водороду) нерастворимого  
полиметакрилгидразида

Образец нерастворимого ПГ	Начальная концентрация, моль/л	Равновесная концентрация, моль/л	Емкость, мг-экв/г
I	0,1	0,08	1,9
II	0,1	0,08	1,9
III	0,1	0,084	1,6
IV	0,1	0,076	2,2

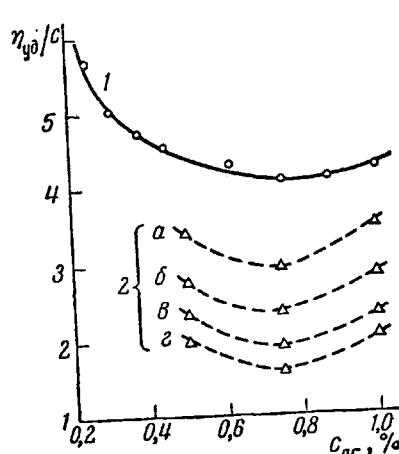


Рис. 2

римого ПГ содержит 1 мг/экв гидразидных групп. Результаты титрования использовали при приготовлении растворов ПГ с определенной концентрацией гидразидных группировок, а также при исследовании свойств нерастворимого ПГ. Количество гидразидных группировок в нерастворимых образцах ПГ определяли также по методике, используемой обычно при определении обменной емкости ионитов [23]. Результаты определений приведены в табл. 1. Средняя емкость (по водороду) различных образцов ПГ примерно равна 1,9 мг-экв/г.

В следующей серии экспериментов была исследована вязкость водных растворов ПГ в зависимости от концентрации, времени и среды при 25°, применяя обычную методику. На рис. 2 приведены кривые зависимости  $\eta_{уд}/c = f(c)$  при pH ~ 7,5. Каждая кривая соответствует определенному времени выдержки растворов после приготовления. На рис. 3 приведена зависимость вязкости растворов от pH среды; необходимое значение pH создавали с помощью едкого натра. При действии 0,1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl из растворов выпадает белый осадок соли (как и для низкомолекулярных гидразидов). Съемки спектров поглощения растворов ПГ (на спектрофотометре СФ-4) показали, что заметное поглощение света (для 0,25%-ного раствора ПГ) наблюдалось примерно при  $\lambda < 250-270$  мк. При увеличении pH оптическая плотность растворов несколько понижается.

Качественные исследования взаимодействия растворимого ПГ с ионами металлов проводили в двух сериях: а) исходя из растворов чистых сульфатов металлов (меди, кобальта, никеля, кадмия, цинка и хрома) и б) исходя из их аммиакатов (для предотвращения образования гидроокисей). Опыты показали, что ион меди восстанавливается до зеина. Другие металлы (при использовании растворов сульфатов) дают негомо-

Таблица 2  
Определение емкости нерастворимого полиметакрилгидразида  
по ионам никеля, кадмия и цинка

Ион металла	Навеска сорбента, г	Вес металла, г	Найдено металла, мг	Емкость сорбента, мг-экв/г
Ni <sup>2+</sup>	0,10	0,0400	8,1	2,7
	0,10	0,0400	8,1	2,7
Cd <sup>2+</sup>	0,11	0,0363	10,1	1,7
	0,11	0,0382	10,5	1,7
Zn <sup>2+</sup>	0,10	0,0425	8,5	2,5
	0,10	0,0375	8,1	2,5

енные, смешанные осадки (по-видимому, гидразинат металла + гидроокись или основная соль); осадки содержат азот. Были сняты спектры отражения влажных осадков, полученных с сульфатами никеля, кобальта и хрома. Измерения проводили на спектрофотометре СФ-2М. Кривые отражения приведены на рис. 4. Для сравнения на этом же рисунке приведены спектры отражения соответствующих гидроокисей металлов. Опыты показали, что при смешении растворов аммиакатов металлов с растворами ПГ видимых эффектов не наблюдается. Подробные исследования были проведены с аммиакатом никеля. Прежде всего были сняты кривые поглощения растворов аммиаката никеля, содержащие постоянную концентрацию ионов никеля и возрастающую концентрацию ПГ. Максимум поглощения на кривых во всех растворах расположен при  $\lambda = 570$  мк.

На рис. 5 приведена кривая зависимости  $D_{570} = f(c_{ПГ})$ , свидетельствующая о возрастании оптической плотности растворов при увеличении концентрации ПГ. Специальные измерения показали, что показатели преломления растворов при возрастании концентрации ПГ практически не изменяются ( $n \sim 1,36$ ). Попытка использовать метод Островысленского [24] для определения состава возможных комплексов, образующихся в системах «ионы никеля — ПГ», не дала надежных результатов. Это объясняется малыми оптическими эффектами, наблюдаемыми при смешении эквимолярных растворов аммиаката никеля и ПГ.

В заключение работы было исследовано взаимодействие ионов никеля, кадмия и цинка с нерастворимым ПГ. Качественные опыты показали, что нерастворимый ПГ способен поглощать из аммиачных растворов ионы указанных металлов. Количественные определения абсорбируемости проводили следующим образом: навески нерастворимого ПГ (0,1 г) заливали 10 мл раствора аммиаката соответствующего металла и оставляли на сутки. Затем твердую фазу отфильтровывали, промывали водой и в заключение обрабатывали 3 М раствором уксусной кислоты. Полученные при этом фильтраты содержали ацетаты металлов. В этих растворах никель определяли весовым путем с диметилглиоксисом, а цинк и кадмий — в виде фосфатов. В табл. 2 приведены результаты опытов. Как видно из табл. 2, 1 г ПГ способен поглощать примерно одинаковые количества ионов никеля, цинка и кадмия (в среднем 2,3 мг-экв/г).

## Обсуждение полученных результатов

Исследование вязкости водных растворов ПГ показывает (рис. 2 и 3), что в данном случае зависимость  $\eta_{уд}/c = f(c)$  не является линейной. Большое значение имеет фактор времени — приведенная вязкость растворов заметно уменьшается со временем (рис. 2), что связано, по-видимому, с медленно идущим процессом дезагрегации макромолекул ПГ после растворения. Вязкость растворов ПГ сильно зависит от pH среды (рис. 3). В области pH 9–10 вязкость резко падает. Вероятно, это объясняется заклубливанием макромолекул ПГ в связи с разрывом полигидразидных ионов ...R—N<sub>2</sub>H<sub>4</sub><sup>+</sup> в щелочной среде и образованием нейтральных макромолекул.

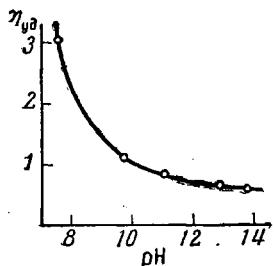


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость удельной вязкости 1%-ного раствора полиметакрилгидразида от pH среды

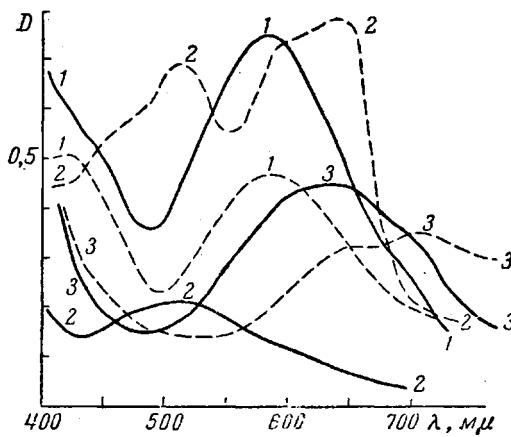


Рис. 4

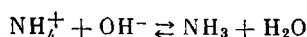
Рис. 4. Кривые отражения осадков гидроокисей (пунктирные линии) и полигидразинатов (сплошные линии) металлов:

1 — хром; 2 — кобальт, 3 — никель

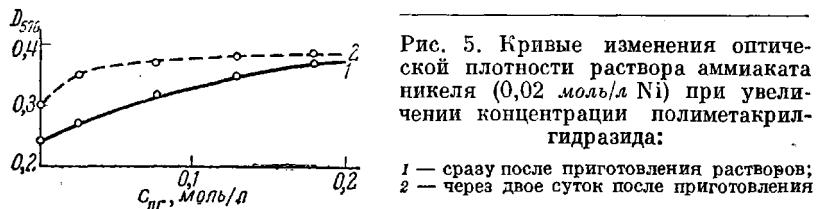
Проведенные эксперименты по взаимодействию ионов металлов с ПГ убеждают нас в том, что при этом имеют место реакции комплексообразования. Осадки, которые выпадают из растворов ПГ после взаимодействия с сульфатами металлов, содержат заметные количества азота, а также ионы соответствующего металла. Вряд ли осадки образуются в результате коагуляции полимера, так как даже большое количество ионов натрия или кальция не приводит к выпадению твердой фазы. Кроме того, осадки легко растворяются в аммиаке. Сравнение спектров отражения этих осадков и гидроокисей соответствующих металлов (рис. 4) показывает заметное различие, особенно для никеля и кобальта. Идентичность этих кривых отражения для хрома, по-видимому, связана с отсутствием комплексообразования в данных условиях; из растворов, очевидно, выпадает только гидроокись хрома. Такая особенность в поведении ионов хрома связана с малой склонностью их к образованию в водных растворах комплексов типа аммиакатов или гидразинатов, хотя в твердом виде эти комплексы существуют.

При взаимодействии растворимого ПГ с ионами кобальта, никеля, цинка и кадмия в аммиачных средах осадки не образуются. В этих условиях не выпадают также гидроокиси металлов. Спектры растворов (в присутствии ПГ) не отличаются от спектров аммиакатов. Наблюдается только увеличение интенсивности поглощения света по мере увеличения концентрации ПГ (рис. 5). Поскольку коэффициенты преломления растворов при этом не изменяются, то, очевидно, наблюдаемые изменения в интенсивности поглощения связаны не с физическими факторами [25],

а с состоянием равновесия в растворах аммиаката никеля в присутствии полимерных молекул ПГ. Возможно, что введение этих макромолекул, обладающих основными свойствами, смешает равновесие



вправо, что способствует смещению реакций образования аммиакатов в сторону получения более богатых аммиаком комплексов, интенсивнее поглощающих свет. Мало вероятно, чтобы сравнительно небольшое увеличение оптической плотности растворов аммиакатов металлов в присутствии растворимого ПГ было связано с реакцией образования полигидразинатов металлов. При использовании аммиачных сред макромолекулы

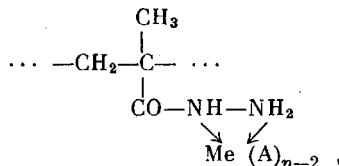


полигидразида не в состоянии конкурировать с молекулами аммиака за обладание ионами металлов. Однако такая возможность создается при использовании сульфатов металлов. Процесс комплексообразования сопровождается при этом выпадением гидроокисей металлов, а также явлением соосаждения или адсорбции, что способствует стабилизации образующихся комплексных соединений с ПГ. Аналогичные условия могут также создаваться на поверхности нерастворимого ПГ. Действительно, эксперименты показали, что нерастворимый ПГ способен адсорбировать на своей поверхности ионы металлов даже из их аммиакатов (табл. 2).

Интересно сравнить значения обменной емкости нерастворимого ПГ (2 мг-экв/г), результатов потенциометрического определения количества гидразидных группировок в нем (1 мг-экв/г) и данных о поглощении ионов никеля, цинка и кадмия (2,3 мг-экв/г). Данные потенциометрического титрования, как следует из методики [22], дают общее количество гидразидных группировок в растворе. Вдвое большая обменная емкость по водороду свидетельствует о присоединении ионов водорода по двум азотам гидразидной группировки:



Емкость нерастворимого ПГ по ионам металлов практически та же, что и по водороду. Это дает возможность приписать поликомплексам структуру:



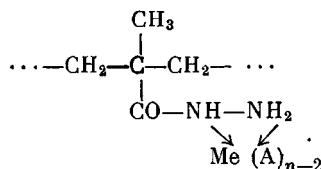
где  $\text{A} = \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3, \text{OH}^-$  и т. д., а  $n$  — координационное число металла. Это находится в соответствии со способностью гидразина образовывать трехчленные кольца [13]. Возможно, конечно, взаимодействие ионов металлов с различными гидразидными группировками одной и той же макромолекулы или даже различных макромолекул. Однако эта возможность менее вероятна, чем рассмотренная выше.

Проведенные нами исследования показывают, что гидразид полиметакриловой кислоты обладает способностью образовывать полихелатные комплексные соединения с ионами некоторых металлов. В дополнение к описанным ранее свойствам обратимо взаимодействовать с веществами, имеющими карбонильные группировки [26], а также проявлять восстановительные свойства в растворах [27], гидразид полиметакриловой кислоты обнаруживает еще одно ценное свойство. Нерастворимые образцы ПГ могут обратимо адсорбировать на своей поверхности ионы металлов, в частности ионы никеля, цинка, кадмия и кобальта. В последнее время появились сведения о синтезе гидразинсодержащих смол, которые способны связывать также ионы меди и хрома [28].

### Выводы

1. Получен растворимый и нерастворимый в воде гидразид полиметакриловой кислоты (ПГ). Проведено окислительно-восстановительное титрование и исследование вязкости растворов ПГ. Изменение вязкости не подчиняется линейному закону  $\eta_{ud}/c \neq f(c)$ . Вязкость уменьшается во времени и при увеличении pH среды.

2. Исследовано взаимодействие ПГ с ионами никеля, кобальта, хрома, цинка и кадмия в растворах и на поверхности нерастворимого ПГ. Изучены спектры отражения продуктов взаимодействия ПГ с ионами металлов, свидетельствующие об образовании полихелатных комплексов. На основании экспериментальных данных полихелатным комплексам можно приписать следующую структуру:



Остальные координационные связи иона металла могут быть заняты другими аддендами, например молекулами воды, амиака, окси-группами и др.

Харьковский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
15 IX 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Успехи химии, 29, 277, 1960.
2. С. Е. Бреслер, Успехи химии, 29, 993, 1960.
3. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 2261.
4. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. И. Шерле, Авт. свид. № 126612, 1960
5. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, Высокомолекул. соед., 1, 1643, 1959.
6. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмансон, Высокомолек. соед., 1, 1647, 1959.
7. В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, А. М. Сладков, В. Е. Шеина, Л. К. Лунева, Высокомолек. соед., 1, 1764, 1959; В. В. Коршак, Е. С. Кронгауз, В. Е. Шеина, Высокомолек. соед., 2, 662, 1960.
8. В. В. Коршак, С. В. Виноградова, В. С. Артемова, Высокомолек. соед., 2, 492, 1960; В. В. Коршак, С. В. Виноградова, Т. М. Бабчинице, Высокомолек. соед., 2, 498, 1960.
9. Н. А. Глухов, М. М. Котон, Ю. В. Митин, Высокомолек. соед., 2, 791, 1960.
10. А. П. Терентьев, В. В. Родэ, Е. Г. Рухадзе, Высокомолек. соед., 2, 1557, 1960.
11. М. М. Котон, Успехи химии и технологии полимеров, сб. 3, Госхимиздат, 1960, стр. 107.

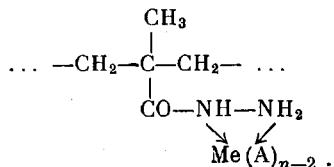
12. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, Г. З. Недедова, Ж. ВХО им. Д. И. Менделеева, 5, 108, 1960.
13. Л. Одрит, Б. Огг, Химия гидразина, Изд. ин. лит., 1954, стр. 174
14. Л. А. Чугаев, С. Григорьев, Вег., 47, 2446, 1914.
15. И. И. Черняев, Изв. Ин-та платины, 1928, 55.
16. В. И. Горемыкин, Докл. АН СССР, 33, 227, 1941; Ж. общ. химии, 14, 13, 1944.
17. Р. Н. Савельева, Н. Г. Ключников, Ж. неорг. химии, 1, 2759, 2764, 1956.
18. П. В. Гогоришили, М. Г. Цкитишвили, Ж. неорг. химии, 5, 2377, 1960.
19. W. Kern, R. C. Schulz, Angew. Chem., 69, 153, 1957.
20. W. Kern, R. Holländer, Th. Hücke, R. Schneider, Makromolek. Chem., 22, 31, 1957.
21. С. Р. Рафиков, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
22. Л. М. Литвиненко, Д. Г. Арлозоров, В. И. Королева, Укр. хим. журн., 22, 527, 1956.
23. Р. М. Салладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, М., 1960.
24. А. К. Бабко, Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах, Изд. АН СССР, Киев, 1955.
25. Б. С. Непорент, Н. Г. Бахшиев, Сб.: Молекулярная спектроскопия, Изд. ЛГУ, Л., 1960, стр. 35.
26. M. Sugihara, N. Okamoto I. Matsubashi «Kagaku to koge» Sci. and Industr., 33, 343, 450, 1959; РЖХим, 1961, 13П34.
27. G. Manaseki, Agnew. Chem., 67, 613, 1955.
28. Пат. США 2845400, 1958; РЖХим, 14П 171, 1961.

### COMPLEX COMPOUNDS OF POLYMETHACRYLHYDRAZIDE WITH SOME METAL IONS

*V. N. Tolmachev, L. A. Lomako, L. A. Gurskaya*

#### Summary

Water-soluble and insoluble hydrazides of polymethacrylic acid have been obtained. Oxidation — reduction titration was carried out on polymethacrylhydrazide solutions and their viscosities have been investigated. Viscosity changes do not obey the linear law:  $\eta_{sp}/c = f(c)$ . Viscosity changes with time and with the pH of the medium. The reaction of pH with nickel, cobalt, chromium, zinc and cadmium ions in solution and on the surface of the insoluble compound has been carried out. The reflection spectra of the products of this reaction bear evidence of the formation of polychelate complexes. Based on the experimental results the following structure can be ascribed to the complexes:



The other coordination bond of the metal ion can be occupied by other addends, e. g. molecules of  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ , hydroxy groups etc.