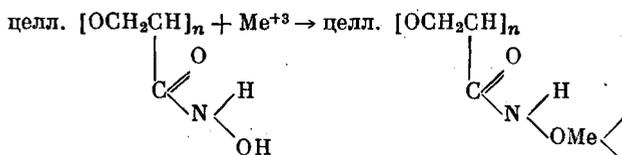


УДК 661.728+678.01:53+678.01:54

**ИЗУЧЕНИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИАКРИЛГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ
С ИОНАМИ Fe⁺³ И Cu⁺² МЕТОДОМ
ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ***

*М. Д. Балабаева, Т. В. Владимирова, Л. С. Гальбрайх,
Р. Г. Жбанков, Э. А. Роговин*

Ранее одним из нас [1] были синтезированы привитые сополимеры целлюлозы и полиакрилгидрооксамовой кислоты и охарактеризован их состав. В настоящей работе приводятся данные по исследованию методами ИК-спектроскопии указанных привитых сополимеров с ионами поливалентных металлов. Реакция протекает по следующей схеме:



Комплексообразующие производные целлюлозы подобного типа представляют значительный интерес для разделения смесей ионов при помощи тканей из модифицированных целлюлозных волокон. Методы ИК-спектроскопии для изучения этих соединений до сих пор не использовались.

Характеристика привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилгидрооксамовой кислотой и их комплексов с ионами Fe⁺³ и Cu⁺²

№№ п/п	Продолжительность синтеза привитого сополимера, часы	Содержание в привитом сополимере, %		Содержание в привитом сополимере после обработки растворами, %	
		азота	ОСН ₂ -групп	Cu	Fe
1	3	3,34	2,03	5,03	4,79
2	8	4,45	1,10	5,0	5,38
3	12	3,98	0,81	5,20	5,70
4	18	3,03	0,33	7,80	—
5	24	2,94	0,0	7,61	5,62
6	48	2,89	0,0	4,44	—

Характеристика изученных в работе продуктов представлена в таблице.

Получение ИК-спектров производилось по ранее разработанной методике [2, 3]. Образцы готовили в виде тонких пленок из волокон

* 165-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

толщиной 10—11 μ , которые для уменьшения светорассеяния помещали в жидкую иммерсионную среду тетрахлорэтилен. Получение спектров производили на спектрометре UR-10 в области 3600—2000 см^{-1} (призма LiF), 2000—700 см^{-1} (призма NaCl) и 700—400 см^{-1} (призма KBr).

В спектрах исходных соединений (рис. 1) наблюдается наличие полос в области 3600—3100, 2900, 1730, 1680, 1540, 1430, 1370, 1170, 1120, 1060, 1040 см^{-1} и т. д.

Сильная размытая полоса 3600—3100 см^{-1} и полоса 2900 см^{-1} обязаны соответственно валентным колебаниями OH - и CH -групп. Полоса

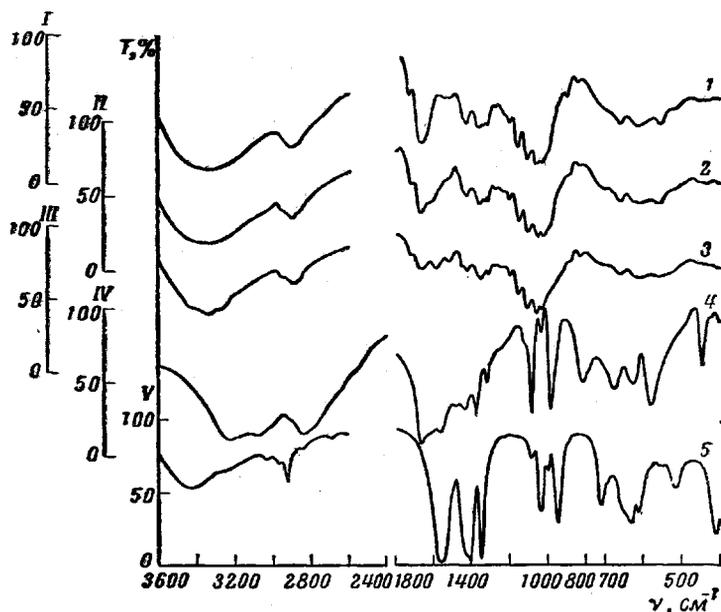


Рис. 1. Спектры поглощения привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилгидроксамовой кислотой до обработки (1) и после обработки катионами Cu^{+2} (2) и Fe^{+3} (3) спектр ацетогидроксамовой кислоты (4) и медной соли ацетогидроксамовой кислоты (5)

около 1430 см^{-1} — внутренним деформационным колебаниям групп CH_2 и т. д. Ряд полос поглощения специфичен для введенных в структуру целлюлозы остатков полиакрилгидроксамовой кислоты. Так, например, полосе при 1670 см^{-1} нужно отнести к валентным колебаниям $\text{C}=\text{O}$ в

группе $-\text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \parallel \\ \text{NHOH} \end{array}$. Действительно, по приведенным в монографии [4]

данным, полоса карбонильного $\text{C}=\text{O}$ амидных групп расположена в области 1630—1710 см^{-1} . Полосы в интервале частот 1680—1670 см^{-1} (разбавленные растворы) и около 1667 см^{-1} (твердая фаза) наблюдались в спектрах пенициллина [5]. Ричардс и Томпсон [6] при исследовании спектров растворов монозамещенных амидов также установили наличие полос в области около 1680—1675 см^{-1} . Как показано в работе [7], в спектрах гидроксамовых кислот появлялись полосы около 1656 и 1558 см^{-1} , которые были отнесены соответственно к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$.

Из рис. 1 наглядно видно, что в процессе обработки привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилгидроксамовой кислотой растворами, содержащими Fe^{+3} и Cu^{+2} , происходит существенное изменение спектра в области 1500—1800 см^{-1} : уменьшение интенсивности полосы 1670 см^{-1} , появление новых полос в области 1600—1580 см^{-1} и слабой около

1530 см^{-1} . Аналогичные изменения в рассматриваемой области спектра наблюдаются и для исследованных модельных соединений при переходе от ацетогидроксамовой кислоты к медной соли ацетогидроксамовой кислоты: исчезновение интенсивной полосы около 1670 и появление новой 1580 см^{-1} (рис. 1, кривые 4, 5).

Как известно, в случае образования солей карбоновых кислот и карбоксилсодержащих производных целлюлозы также происходит уменьшение интенсивности полосы карбонильного $\text{C}=\text{O}$ и появление новой полосы в области 1650—1580 см^{-1} .

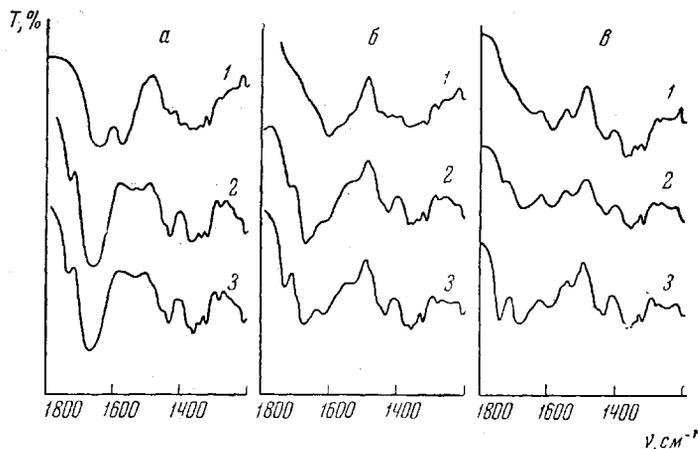


Рис. 2. Спектры поглощения привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилгидроксамовой кислотой до обработки (а), после обработки катионами Cu^{+2} (б) и Fe^{+3} (в): 1, 2, 3 — соответственно образцы 5, 2, 1

Совершенно очевидно, что перечисленные выше факты позволяют сделать вывод о протекании процесса ионного обмена при обработке привитых сополимеров на основе целлюлозы и полиакрилгидроксамовой кислоты растворами катионов металлов по приведенной выше схеме.

Отмеченные спектральные изменения в процессе обработки рассматриваемых соединений растворами катионов металлов чувствительны к природе катионов. Как видно из рис. 1 и 2, в случае обработки катионами Fe^{+3} происходит гораздо более значительное уменьшение по интенсивности полосы 1670 см^{-1} и появление новой полосы около 1580 см^{-1} , в то время как в случае катионов Cu^{+2} эта полоса расположена в области 1600 см^{-1} . Помимо этого, при обработке катионами Fe^{+3} наблюдается несколько большая интенсивность новой полосы 1530 см^{-1} .

Появление двух новых полос в области частот двойных связей в процессе ионообменных реакций не является случайным. Подобное явление наблюдалось, например, для солей жирных кислот [8], окисленных целлюлоз [9] и было отнесено либо за счет различий в связывании поливалентных катионов, либо за счет наличия ионизированных и неионизированных металлкарбоксилатных групп [10]. Относительное постоянство полосы 1530 см^{-1} в случае рассматриваемых в данной работе соединений при их обработке растворами различных катионов металлов дает некоторое основание к отнесению этой полосы за счет ионизированных гидроксамовокислых групп. Однако этот вывод нуждается в дополнительной проверке.

Таким образом, полученный экспериментальный материал свидетельствует о том, что привитые сополимеры целлюлозы с полиакрилгидроксамовой кислотой реагируют с катионами поливалентных металлов за счет

взаимодействия этих катионов с группами $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{NOH} \end{array}$. Заметных изменений спектра исследуемых соединений в области поглощения спиртовых гидроксильных групп не обнаружено. Последнее дает основание сделать заключение об отсутствии связи между гидроксильными группами и катионами металлов.

Представляло также интерес выяснение влияния условий получения привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилгидроксамовой кислотой на строение этих продуктов и их способность к взаимодействию с катионами металлов. Как следует из рис. 3, при увеличении продолжительности синтеза привитого сополимера происходит увеличение поглощения в области 1580 и 1300—1450 см^{-1} . Естественно, что в этом случае увеличение интенсивности полосы 1580 см^{-1} нельзя отнести за счет ионообменных процессов.

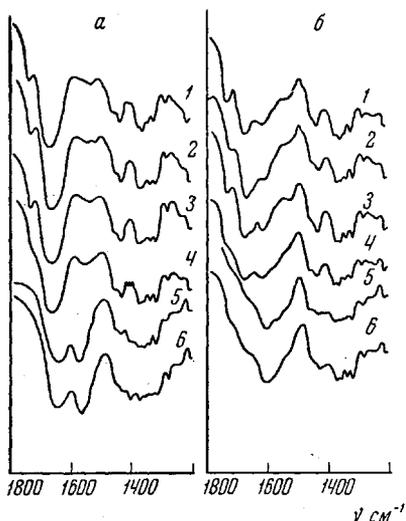


Рис. 3. Спектры поглощения привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилгидроксамовой кислотой до обработки (а) и после обработки катионом Cu^{+2} (б): 1—6 — соответственно образцы 1—6

Как уже упоминалось, в спектрах гидроксамовых кислот наблюдалось появление полос в области 1656 и 1558 см^{-1} , которые были отнесены соответственно к валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{N}$ [7]. Известно, что гидроксамовая кислота может существовать в двух тауто-

мерных формах: кето $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{NOH} \end{array}$ и энольной $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{NOH} \end{array}$. Появление

полосы в области 1580 см^{-1} может быть обусловлено появлением энольной формы. В подтверждение этого вывода можно сослаться также на работы [4, 11], где указывается, что частоты валентных колебаний связей $\text{C}=\text{N}$ могут лежать в рассматриваемой области спектра.

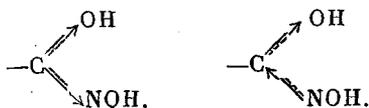
В литературе известны данные [4] о том, что в группах $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{NOH} \end{array}$

могут образовываться полуторные связи типа $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{NOH} \end{array}$. В этом случае, по аналогии с ионизированными карбоксильными группами

$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, должны появляться полосы, соответствующие симметричным

и асимметричным валентным колебаниям групп $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \parallel \\ -\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{NOH} \end{array}$. Этим мож-

но объяснить обнаруженное в спектрах соединений 5, 6 (рис. 3) увеличение поглощения в области 1400 см^{-1} наряду с увеличением интенсивности полосы 1580 см^{-1} , что можно отнести соответственно за счет симметричных и асимметричных валентных колебаний типа



Согласно данным химических исследований, в процессе ионного обмена равновесие должно сместиться в сторону образования кетоформы. Действительно, в процессе обработки соединений 5,6 катионами металлов различия их спектров в области $1300\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ по отношению к спектрам исходных продуктов 1,2 нивелируются.

Таким образом, можно допустить, что в зависимости от продолжительности синтеза привитого сополимера в принятых нами условиях опыта происходит изменение соотношения между кето- и энольной формой остатков полиакрилгидроксамовой кислоты. Из приведенных на рис. 3 спектров видно, что этот фактор оказывает заметное влияние на процесс ионного обмена.

На рис. 4 приведена зависимость коэффициента экстинкции в максимуме полосы 1580 см^{-1} от времени обработки исходных продуктов. Как видно из этого рисунка, в начальной стадии реакции (в течение 10—15 час.) образуется, по-видимому, с сравнительно высокой скоростью энольная форма гидроксамовой кислоты; при дальнейшем увеличении времени реакции интенсивность образования энольной формы несколько снижается, что можно связать, вероятно, со сдвигом равновесия в сторону образования кетоформы. Как видно из данных химического анализа, приведенных в таблице, одновременно снижается и содержание азота в привитом сополимере, по-видимому, вследствие протекания побочного процесса омыления остатков гидроксамовой кислоты.

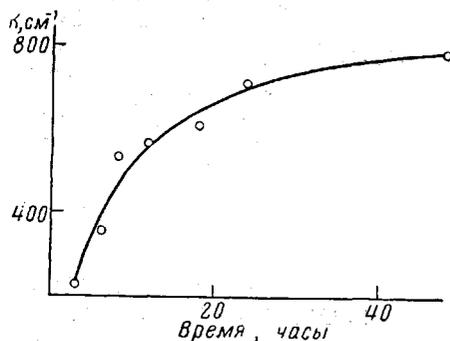


Рис. 4. Зависимость коэффициента экстинкции в максимуме полосы 1580 см^{-1} исходного сополимера от времени его обработки

В спектрах соединений 1, 2, 3 (рис. 3) наблюдается наличие относительно слабой полосы в области 1720 см^{-1} . Присутствие этой полосы в образцах 1, 2, 3 (а) следует отнести за счет небольших количеств карбоксильных или метилированных карбоксильных групп, которые, как показывают результаты химических анализов, содержатся в небольших количествах и в структуре (см. таблицу).

В условиях обработки привитых сополимеров СООН-группы, по-видимому, не могут взаимодействовать с металлом (сильно кислая среда). Но содержание СООН-групп в образцах 2—6 увеличивается, а интенсивность полосы 1720 см^{-1} уменьшается. Следовательно, эта полоса обусловлена не карбоксильными группами, а метилированными карбоксильными группами. Как следует из сопоставления данных табл. и рис. 3, наблюдается хорошее соответствие между интенсивностью полосы 1720 см^{-1} и результатами химических анализов по содержанию метилированных карбоксильных групп.

Выводы

1. Изучены ИК-спектры продуктов взаимодействия привитых сополимеров целлюлозы с полиакрилгидроксамовой кислотой и растворами, содержащими ионы поливалентных металлов Cu^{+2} и Fe^{+3} , и произведена интерпретация основных частот.

2. Установлено наличие химического взаимодействия катионов металлов с остатками полиакрилгидроксамовой кислоты по механизму ионного обмена. Показано изменение характера спектра в зависимости от природы катиона и условий обработки исходных соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1. З. А. Роговин, Л. С. Гальбрайт, Т. В. Владимирова, Авт. свид. СССР по заявке № 817495/23—12, 1963.
2. Р. Г. Жбанков, И. Н. Ермоленко, Изв. АН БССР, серия физ.-техн. наук, 1956, № 1, 15.
3. Б. И. Степанов, Р. Г. Жбанков, Р. М. Марупов, Высокомолек. соед., 3, 1933, 1961.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит., 1957.
5. The Chemistry of Penicillin, Princeton University Presses, 1949, 1399.
6. R. E. Richards, H. W. Thompson, J. Chem. Soc., 1947, 1248.
7. Sakai Takenshi, Annual Rept. Fac. Pharmacy Kanazawa Univ., 10, 1, 3, 1960.
8. L. R. J. Faure, Mikrochim. acta., 1955, 517.
9. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, Ж. физ. химии, 33, 1194, 1949.
10. И. Н. Ермоленко, Р. Г. Жбанков, Коллоидн. ж., 20, 429, 1958.
11. Применение спектроскопии в химии (под ред. Б. Веста), Изд. ин. лит., 1959.

IR SPECTROSCOPIC STUDY OF THE ION EXCHANGE OF CELLULOSE-POLYACRYLHYDROXAMIC ACID GRAFT COPOLYMERS WITH Fe^{+3} AND Cu^{+2} IONS

*M. D. Balabaeva, T. V. Vladimirova, L. S. Galbraikh,
R. G. Zhabankov, Z. A. Rogovin*

Summary

An IR study has been made of the products of the treatment of cellulose-polyacrylhydroxamic acid graft copolymers with solutions containing iron and copper ions. An interpretation of the fundamental frequencies has been given. The results are in accord with the results of chemical analysis. Suggestions have been made as to the structure of the hydroxamic acid residues in the graft copolymer.
