

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XVI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 12

1974

УДК 541.64:547.333

ИМИНОДИУКСУСНЫЕ КИСЛОТЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ
ВИНИЛАМИНА И ВИНИЛПИРРОЛИДОНА*Л. И. Тихонова, О. И. Самойлова, Е. Ф. Панарин,
В. Г. Яшунский*

Синтезированы три водорастворимые высокомолекулярные иминодиуксусные кислоты карбоксиметилированием сополимеров виниламина и винилпирролидона в водной щелочной среде. Потенциометрическим методом изучены кислотно-основные свойства полученных полимерных кислот. Определены их константы диссоциации при ионной силе 0,1 (NaNO_3) и 20°.

В настоящее время широкое применение находят синтетические высокомолекулярные соединения, обладающие комплексообразующими свойствами. В этом плане большой интерес представляют водорастворимые полимерные комплексоны — производные α -аминоуксусных кислот, мономерные аналоги которых характеризуются способностью образовывать устойчивые хелаты со многими катионами металлов в водных растворах. Однако в литературе известны лишь различные полимерные комплексоны, в основном, ионообменные смолы или другие продукты, нерастворимые в воде [1, 2].

Нами получены водорастворимые полимерные иминодиуксусные кислоты карбоксиметилированием сополимеров виниламина и N-винилпирролидона [3] различного состава с молекулярными весами $(8-10) \cdot 10^3$, $(33-35) \cdot 10^3$ и $(96-100) \cdot 10^3$. Методом потенциометрического титрования определены их константы диссоциации при ионной силе 0,1 (NaNO_3) и 20°.

Раствор сополимера в воде приливали к нейтрализованной щелочью монохлоруксусной кислоте, взятой в избытке. При перемешивании и нагревании до 80–90° прибавляли раствор 6 н. KOH, так чтобы pH реакционной среды был 10–11. После выдержки в течение суток при комнатной температуре раствор подвергали электро-диализу с ионообменными мембранными MA-40 и MK-40 (рабочее напряжение 70 в). Диализат упаривали досуха, остаток обрабатывали спиртом и поликомплексон сушили в вакууме над P_2O_5 . Синтезировали три поливинилпирролидонполивинилиминодиуксусные кислоты I–III (табл. 1).

Таблица 1

Условия получения, выход и состав комплексонов

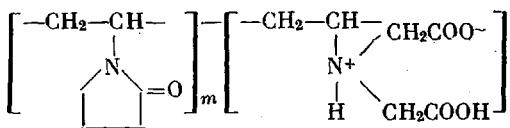
Комплексон	m	$M \cdot 10^{-3}$	Исходные вещества			Выход комплексона, г	Найдено, %		Брутто-формула мономерного звена	Вычислено, %
			сополимер, г	хлоруксусная кислота, г	6 н. KOH, м.л.		C	H	C	
I	1,75	8–10	15,3 *	7,56	27	16,4	52,3	7,44	$\text{C}_{66}\text{H}_{99}\text{N}_{11}\text{O}_{23} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	52,0
II	3	33–35	10,2 *	6,0	22	9,1	53,3	7,89	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{10} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	52,8
III	1,75	96–100	4,87	2,83	10	2,2**	49,0	7,76	$\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{N}_4\text{O}_{10} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	48,6

* Сополимер брали в виде хлоргидрата.

** Исходное вещество трудно растворимо, поэтому реакция протекает неполно.

Потенциометрическое титрование проводили на pH-метре ЛПУ-01 со стеклянным и каломельным электродами, предварительно тщательно прокалиброванными, в ячейке с перемешиванием и в атмосфере азота. Титровали $2 \cdot 10^{-3}$ и $4 \cdot 10^{-3} M$ водные растворы полимерных кислот в $0,1 M$ NaNO_3 , $0,1 M$ раствором NaOH в $0,1 M$ растворе NaNO_3 . При этом в первой области нейтрализации титрования проводили в обычном варианте, во второй — по методике «ступенчатого» титрования [4], т. е. после каждого добавления $0,1$ эквивалентного количества щелочи растворы перемешивали в течение 5–10 дней до установления равновесия.

Полученные комплексоны I–III после высушивания до постоянного веса представляют собой твердые вещества светло-желтого цвета, содержащие кристаллизационную воду, в которых практически не определяются свободные аминогруппы. На основании данных элементного анализа, характера кривых потенциометрического титрования, а также скорости установления равновесия реакции нейтрализации (в первой области равновесие устанавливается практически мгновенно, во второй — в течение 5–10 дней) полимерным соединениям приписано строение иминодиуксусных производных



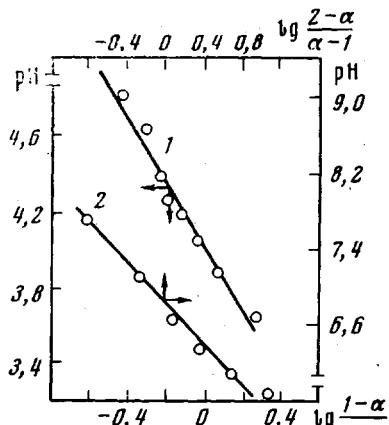
Еще одним подтверждением наличия в комплексонах I–III иминодиуксусных группировок являются четкие экстремумы при $\alpha \approx 1$ на дифференциальных кривых титрования (α — число молей щелочи, добавленных на моль титруемых групп полимерных кислот).

Потенциометрическим методом определены эквивалентные веса синтезированных полимерных кислот I–III [4]; найдены следующие величины: 381 ± 8 ; 547 ± 12 и 411 ± 8 , что соответствует значению $m = 1,75$; 3 и 1,75.

Из кривых потенциометрического титрования рассчитаны константы диссоциации K_{a_1} и K_{a_2} двумя способами — по методу Бьеरрума и Шварценбаха [5, 6] и по модифицированным нами уравнениям Гендерсона — Хассельбаха

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_1} - n' \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_{a_2} - n'' \lg \frac{2-\alpha}{\alpha-1}$$



Зависимость $(1-\alpha)/\alpha$ (1) и $(2-\alpha)/(\alpha-1)$ (2) от pH для кислоты I

По первому способу аналогично мономерным иминодиуксусным кислотам вычислены константы

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HX}^-]}{[\text{H}_2\text{X}]} \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{X}^{2-}]}{[\text{HX}^-]},$$

где HX^- и X^{2-} — анионы кислот H_2X . Однако известно, что для полимерных кислот константы диссоциации зависят от заряда z на мономерном звене [4, 7], за который принимают отношение концентраций заряженных и незаряженных групп $K_a = K \cdot f(z)$, где $f(z) = z^{n-1}$ и n — коэффициент. Поэтому в этом варианте расчетов построены кривые $\text{pH} - \lg \frac{(1-\alpha)}{\alpha}$

Таблица 2

Константы диссоциации полимерных иминодиуксусных кислот I—III

α	pH	$K_1 \cdot 10^4 / K_2 \cdot 10^8$	$K_{a_1} \cdot 10^4 / K_{a_2} \cdot 10^6$ (первый метод)	pK_{a_1} / pK_{a_2} (второй метод)
Кислота I				
0,0997	3,05	9,90	0,78	4,10
0,1997	3,13	9,24	1,57	3,80
0,3002	3,23	8,29	2,21	3,63
0,4011	3,35	7,29	2,67	3,54
0,5023	3,48	6,46	3,03	3,48
0,6040	3,65	5,40	3,10	3,44
0,7061	3,87	4,33	2,96	3,45
0,8084	4,18	3,50	2,77	3,49
0,9112	4,77	28,2	25,4	3,65
1,0146	5,80	2,49	2,51	8,85
1,1181	6,91	1,65	1,78	8,37
1,2222	7,17	1,93	2,21	8,08
1,3266	7,54	1,40	1,69	8,06
1,4314	7,82	1,39	1,77	8,02
1,5366	8,17	0,78	1,04	8,06
1,6423	8,72	0,34	0,47	8,30
1,7484	9,06	0,25	0,37	8,25
1,9558	9,41	0,93	1,46	7,11
Кислота II				
0,1009	2,96	19,2	1,67	4,00
0,2023	3,03	19,8	3,42	3,67
0,3041	3,12	15,6	4,17	3,52
0,4064	3,24	12,7	4,70	3,42
0,5089	3,38	10,4	4,93	3,36
0,6119	3,57	7,8	4,55	3,35
0,7154	3,90	4,4	3,04	3,46
0,8190	4,50	1,6	1,28	3,78
0,9232	5,58	0,4	0,36	4,39
1,0279	6,39			
1,1328	7,09	1,18	1,19	9,19
1,2382	7,40	1,25	1,31	8,25
1,3440	7,56	1,24	1,36	8,12
1,4502	7,76	1,44	1,63	7,96
1,5568	8,09	1,52	1,78	7,88
1,6639	8,46	1,02	1,22	7,95
1,7714	8,77	0,69	0,85	8,04
1,8790	8,87	0,94	1,19	8,02
1,9873	9,01	0,91	1,19	7,65
		5,38	7,17	6,32
Кислота III				
0,1041	2,98	15,3	1,27	4,02
0,2086	3,07	14,8	2,64	3,71
0,3136	3,17	13,0	3,63	3,54
0,4190	3,30	10,2	3,92	3,46
0,5247	3,45	8,2	4,05	3,40
0,6309	3,66	6,3	3,81	3,40
0,7376	3,97	4,2	3,02	3,48
0,8445	4,45	2,2	1,82	3,74
0,9519	6,05	0,2	0,19	4,62
1,0599	7,08	0,53	0,54	8,65
1,1680	7,65	0,44	0,47	8,56
1,2767	8,08	0,32	0,34	8,63
1,3858	8,29	0,32	0,35	8,55
1,4953	8,40	0,39	0,44	8,56
1,6052	8,52	0,46	0,52	8,55
1,7156	9,08	0,20	0,24	8,56
1,8264	9,44	0,17	0,21	8,55
1,9374	9,67	0,31	0,39	8,13

Таблица 3

Средние величины констант диссоциации полимерных иминодиуксусных кислот

Кислота	n'/n''	pK_{a_1}	pK_{a_2}
I	1,11/1,67	$3,38 \pm 0,04$	$8,1 \pm 0,1$
II	1,10/1,42	$3,30 \pm 0,08$	$7,9 \pm 0,1$
III	1,10/1,31	$3,32 \pm 0,08$	$8,6 \pm 0,1$
Смола дауэкс А-1	—	$2,77 - 2,92$	$8,55 [8,9]$
β -Фенилэтилиминодиуксусная	—	2,66	$9,18 [10]$

$pH - \lg \frac{2-\alpha}{\alpha-1}$ (рисунок), которые позволили определить коэффициенты n' и n'' . Затем константы K_{a_1} и K_{a_2} рассчитаны по формулам: $K_{a_1} = K_1 \cdot z^{n'}$ и $K_{a_2} = K_2 \cdot z^{n''-1}$.

Оказалось, что значение K_{a_1} хорошо совпадает с величинами, полученными по уравнению Гендерсона — Хассельбаха, если применять указанную формулу, а не с коэффициентом $n'-1$. В табл. 2 в качестве иллюстраций приведены данные одного титрования, а в табл. 3 — средние величины констант диссоциаций, определенных из четырех — пяти параллельных титрований; для сравнения в табл. 3 даны константы аналогов синтезированных комплексонов: смолы дауэкс А-1, содержащей иминодиуксусные группы, и β -фенилэтилиминодиуксусной кислоты.

Как следует из приведенных данных, полимерные комплексы подобно мономерным иминодиуксусным кислотам имеют бетаиновое строение, поскольку значения pK_{a_1} малы, а характер величин pK_{a_2} явно отражает отщепление бетаинового протона. Величины констант pK_{a_1} и pK_{a_2} вообще аналогичны мономерным кислотам (табл. 3). Некоторое различие в константах можно объяснить электростатическими эффектами в полимерах, а именно: непрерывным изменением потенциала в полимерной цепи, а также возможностью образования водородных связей между незаряженными карбоксильными группами.

Синтезированные комплексы имеют близкие значения pK_{a_1} и pK_{a_2} , при этом лишь значения pK_{a_2} несколько варьируют в зависимости от состава и строения элементарного звена, что связано, по-видимому, с уменьшением основности иминодиацетатного азота под влиянием увеличения числа пирролидоновых остатков в звене полимера. Поэтому меньшая величина pK_{a_2} получена для кислоты II с большим числом пирролидоновых звеньев. Вероятно, можно также сказать о некотором влиянии степени полимеризации, поскольку для полимера III получено самое высокое значение pK_{a_2} . Это хорошо согласуется с литературными данными для одноосновных полимерных кислот [7, 11]. Наряду с этим напомним (табл. 3), что обе константы для изученных кислот близки к константам смолы дауэкс А-1, содержащей иминодиуксусные группы.

Из табл. 2 видно, что значение pK_{a_1} и pK_{a_2} для трех изученных полимерных кислот мало изменяются с увеличением заряда на мономерном звене или степени нейтрализации. Так, значения pK_{a_1} уменьшаются на 0,2–0,3 единицы с возрастанием значения α от 0,1 до 0,7–0,8, а в пределах $\alpha=0,3-0,7$ практически постоянны, при $\alpha>0,7-0,8$ они несколько увеличиваются. Величины pK_{a_2} практически не изменялись при $\alpha=1,1-1,7$ (1,8), далее заметно уменьшаются. По-видимому, это связано с тем, что в области $\alpha=0,8-1,0$ и $1,8-2,0$ трудно применить концепции Бьеरрума и уравнения Гендерсона — Хассельбаха, возможно, вследствие сильных взаимодействий соседних групп [7, 12, 13]. Небольшое варьирование констант дис-

социации в зависимости от заряда, вероятно, можно объяснить наличием пространственных препятствий.

Важно подчеркнуть, что найдены близкие значения коэффициентов n' и различные коэффициенты n'' , подобно pK_{a_1} и pK_{a_2} . Очевидно, значение n'' зависит от состава и строения элементарного звена.

В заключение еще раз отметим, что кислотно-основные функции изученных полимерных иминодиуксусных кислот близки к мономерным аналогам.

Институт биофизики

Поступила в редакцию
6 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. P. Херинг, Хелатообразующие ионообменники, «Мир», 1971.
2. C. Скорогодов, А. А. Ваншнейдт, Высокомолек. соед., 2, 1405, 1960.
3. Е. Ф. Панарин, С. Н. Ушаков, Хим.-фармакол. ж., 5, 28, 1968.
4. G. K. Hoschelle, J. B. Andelman, H. P. Gregor, J. Phys. Chem., 62, 1239, 1958.
5. Я. Бьоррум, Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций, Изд-во иностр. лит., 1961.
6. G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta, 38, 1147, 1955.
7. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loebel, J. Phys. Chem., 59, 34, 1955.
8. J. Krasner, J. A. Marinsky, J. Phys. Chem., 67, 2559, 1963.
9. D. E. Leyden, A. L. Underwood, J. Phys. Chem., 68, 2093, 1964.
10. И. Д. Киселева, Л. И. Тихонова, Л. И. Иванова, В. Г. Яшунский, Ж. общ. химии, 41, 2599, 1971.
11. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, S. M. Loebel, J. Phys. Chem., 59, 366, 1955.
12. M. Teyssie, P. Teyssie, J. Polymer Sci., 1, 253, 1961.
13. П. Тесси, Химия и технол. полимеров, 9, 3, 1966.