

УДК 541.64:546.56

**ТРОЙНЫЕ ПОЛИМЕР-МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОМПЛЕКСЫ НА
ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ, ЛИНЕЙНОГО
ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА И МЕДИ**

*A. B. Зезин, N. M. Кабанов, A. I. Кокорин,
B. B. Рогачева*

Методом потенциометрического титрования и спектрофотометрии исследованы реакции полиэтилениминового комплекса меди с полиакриловой кислотой и полиэлектролитного комплекса полиакриловая кислота – линейный полиэтиленимин с Cu^{2+} , приводящие к образованию тройного полимер-металлического комплекса, в стабилизации которого участвуют как солевые, так и координационные связи. При этом может быть достигнуто эффективное связывание меди в тройной комплекс вплоть до соотношения один атом меди на два атома азота.

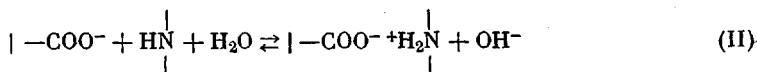
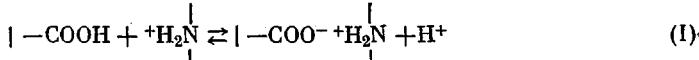
Известно, что полимерные электролиты образуют координационные комплексы с ионами переходных металлов [1–5]. Кроме того, имеется сообщение о том, что водорастворимые комплексы полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой кислот с медью, никелем и другими металлами могут быть эффективно извлечены из водных растворов при добавлении разветвленного полиэтиленамина (ПЭИ) [6]. В этой связи несомненное познавательное и практическое значение имеет исследование тройных полимер-металлических систем, содержащих два противоположно заряженных полиэлектролита и координационно-связанный ион металла.

Настоящая работа посвящена исследованию реакций образования комплекса ПАК – линейный ПЭИ – медь – (II).

Синтез ПАК с $M = 100\,000$ и линейного ПЭИ описан в работе [7]. В работе был использован трехводный кристаллогидрат нитрата двухвалентной меди марки х. ч. pH растворов контролировали при помощи потенциометра pH-673 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07 в качестве измерительного и насыщенным хлорсеребряным электродом ЭВЛ-1МЗ в качестве электрода сравнения.

Поглощение в ближней УФ- и в видимой областях спектра измеряли на приборе SPECORD-UV-VIS (ГДР); использовали кварцевые кюветы; толщина поглощающего слоя 1,0 см.

Известно, что ПАК и ПЭИ в водных растворах образуют полиэлектролитный комплекс (ПЭК), устойчивый в широком интервале pH и кооперативно разрушающийся при pH меньше 3 или больше 11 в соответствии со схемами (I) и (II) [7, 8]:



Кооперативные реакции между полиэлектролитами чувствительны к присутствию низкомолекулярных солей, особенно если катион или анион обладает повышенным сродством к индивидуальным полимерным реагентам [8, 9]. В этом случае низкомолекулярные ионы аналогично протонам

(схема I) или гидроксил-ионам (схема II) могут конкурировать с полимерными реагентами и разрушать ПЭК. Отсюда следует, что введение Cu^{2+} в смесь ПАК и ПЭИ может привести к смещению равновесий I или II влево. С другой стороны, непротонированный ПЭИ, имеющий неподеленную пару электронов на атоме азота, способен образовывать донорную связь с координационно-ненасыщенными металлами, в том числе и с Cu^{2+} . Полиэтилениминовый комплекс меди при соотношении $N/\text{Cu} < 20$, где N и Cu — мольные концентрации аминогрупп и меди, растворим в воде

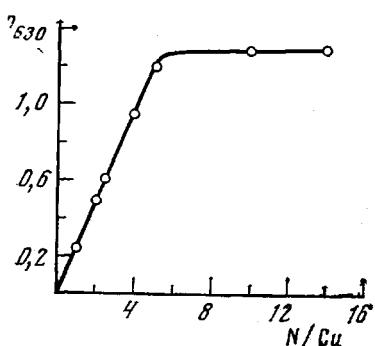


Рис. 1

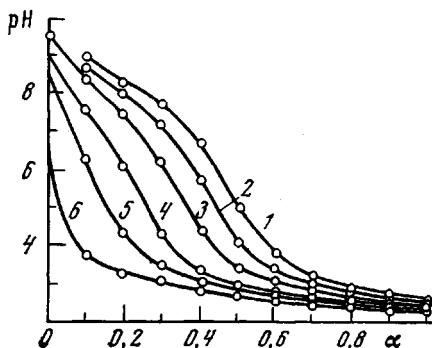
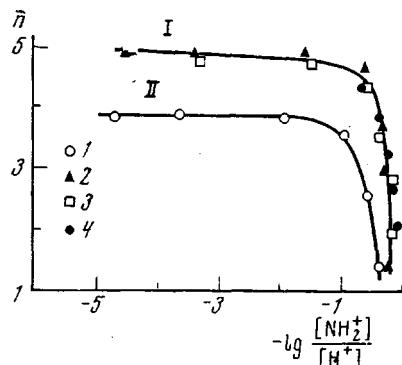


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость оптической плотности D_{630} растворов комплекса ПЭИ-Си от соотношения N/Cu в системе. $c_{\text{Cu}} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования растворов ПЭИ (1) и комплекса ПЭИ-Си с соотношениями $N/\text{Cu} = 20$ (2), 14(3), 10(4), 7(5) и 5(6). Концентрация ПЭИ — 0,01 осново-моль/л, α — степень нейтрализации ПЭИ

Рис. 3. Кривые образования комплекса ПЭИ-Си в модифицированных координатах Бееррума. Соотношение $N/\text{Cu} = 14$ (I), 10(2), 7(3), 5(4)



рума [1]. При этом мы полагали, что координационное число атома меди в таком комплексе равно четырем, и константа ионизации ПЭИ является функцией заряда цепи, независимо от того, привнесен ли заряд протоном или медью, т. е. $K(\alpha, \beta) = K(\alpha_0, 0)$, где α — доля протонированных аминогрупп ПЭИ, а β — доля звеньев, связанных координационной связью с атомами меди. Общая доля заряженных групп в цепи будет

$$\alpha_0 = \alpha + \frac{1}{2} \beta \quad (1)$$

(коэффициент $\frac{1}{2}$ обусловлен тем, что на четыре звена ПЭИ приходится двойной заряд Cu^{2+}).

Тогда в присутствии меди кислотная константа диссоциации ПЭИ имеет вид

$$K(\alpha, \beta) = \frac{[NH][H^+]}{[NH_2^+]} = \frac{(1 - \alpha - \beta)}{\alpha} [H^+] = \frac{1 + \alpha - 2\alpha_0}{\alpha} [H^+], \quad (2)$$

а в отсутствие меди

$$K(\alpha_0, 0) = \frac{1 - \alpha_0}{\alpha_0} [H_0^+], \quad (3)$$

где $[H_0^+]$ — концентрация водородных ионов в растворе ПЭИ со степенью ионизации α_0 в отсутствие меди. Приравнивая выражения (2) и (3), получим уравнение

$$pH_0 = pH + \lg \frac{(1 - \alpha_0)\alpha}{\alpha_0(1 + \alpha - 2\alpha_0)}$$

которое для заданного значения α можно графически решить относительно α и далее, зная соотношение N/Cu в системе, можно определить среднее координационное число атома меди

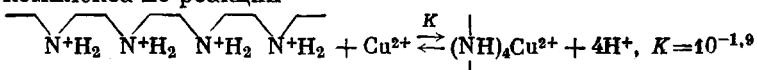
$$\bar{n} = \beta(N/Cu) = 2(\alpha_0 - \alpha)(N/Cu)$$

Кривая образования комплекса в модифицированных координатах — это кривая зависимости \bar{n} от $-\lg \frac{[NH_2^+]}{[H^+]}$. При этом

$$-\lg \frac{[NH_2^+]}{[H^+]} = -\lg[N]_t - \lg \alpha - pH,$$

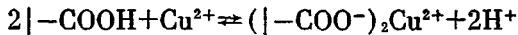
где $[N]_t$ — суммарная концентрация аминогрупп в системе.

На рис. 3 приведены полученные кривые образования комплекса ПЭИ- $\cdot Cu$ при различных соотношениях N/Cu в системе. Из представленных данных следует, что координационный комплекс ПЭИ- $\cdot Cu$ устойчив в широком интервале pH раствора и разрушается только при $pH < 3$. Отклонение среднего координационного числа от четырех, вероятно, обусловлено влиянием на ионизационное равновесие конформационных изменений полимерной цепи при взаимодействии с Cu^{2+} , которые трудно учесть. По кривой образования (кривая II, рис. 3) была определена константа образования комплекса по реакции



Для аммиака ($K = 10^{-24.7}$ [10]) связывание меди в четырехкоординационный комплекс значительно слабее.

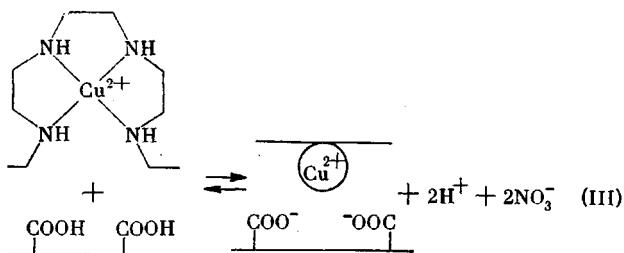
ПАК также способна образовывать координационные комплексы с Cu^{2+} , устойчивые в нейтральных и щелочных средах. Константа равновесия реакции



для 0,01 н. ПАК в 2 н. растворе $NaNO_3$ составляет $4,2 \cdot 10^{-3}$ [1].

Таким образом, оба полимерных реагента — ПАК и ПЭИ, составляющие ПЭК, способны образовывать координационные комплексы с Cu^{2+} . Поэтому можно ожидать, что наряду с конкурирующим влиянием нитрата меди возможно и внедрение меди в ПЭК с образованием сложного полимер-металлического комплекса, содержащего два противоположно заряженных полиэлектролита (ПАК и ПЭИ) и металл (Cu^{2+}). В стабилизации такого тройного комплекса, очевидно, должны принимать участие как солевые связи, так и координационные. Смеси ПАК, ПЭИ и Cu^{2+} получали следующим образом. К водорастворимым комплексам ПЭИ·Си определенного состава (нерасторимый в воде ПЭИ самопроизвольно переходил в раствор при добавлении нитрата меди) при перемешивании добавляли раствор ПАК; мольное соотношение карбоксильных и аминогрупп в смеси во всех опытах составляло 1:1. Смешение раствора комплекса ПЭИ·Си и ПАК сопровождается значительным подкислением среды. Так, например, при смешении нейтрального раствора ПЭИ·Си ($\text{N/Cu}=5$, $c_{\text{пэи}}=0,02$ осново-моль/л) с равным объемом 0,02 н. раствора ПАК (рН раствора ПАК после разбавления должен быть равен 3,5) рН понижается до 2,9, при этом образуется осадок синего цвета.

Между неионизованными карбоксильными группами ПАК и аминогруппами ПЭИ может протекать только реакция нейтрализации, не сопровождающаяся выделением протонов. Подкисление среды может произойти лишь в том случае, если заряженный атом меди является связующим звеном между цепями полиэлектролитов. В самом деле, взаимодействие комплекса ПЭИ·Си с ПАК можно рассматривать как взаимодействие поликатиона (комплекс ПЭИ·Си несет заряд, равный удвоенному количеству связанной меди) со слабой полимерной кислотой по следующей схеме:



Условное изображение структуры тройного полимер-металлического комплекса обусловлено тем, что строение первой координационной сферы атома меди в комплексе ПЭИ·Си·ПАК может и отличаться от ядра комплекса ПЭИ·Си. Например, карбоксильные группы ПАК могут образовывать координационные связи с атомом меди. Равновесие реакции, изображенной на схеме III, можно смещать вправо, связывая протоны (добавляя щелочь), т. е. реакцию между ПАК и ПЭИ·Си можно изучать методом потенциометрического титрования.

На рис. 4 приведены кривые потенциометрического титрования смесей ПЭИ — Си — ПАК, содержащих эквивалентные количества COOH и NH-групп и различные количества меди. Из рис. 4 видно, что подкисление среды тем больше, чем больше в системе меди. Это свидетельствует о том, что при взаимодействии ПЭИ·Си с ПАК действительно образуется тройной полимер-металлический комплекс, включающий медь. Существенно, что количество выделенных протонов, определенное по перегибам на кривых титрования, соответствует удвоенному количеству введенной в систему меди. Это означает, что при соотношениях $\text{N/Cu}=15, 10, 5, 4$ и 2 практически вся медь может быть связана в тройной комплекс по реакции III. Дальнейшее увеличение количества меди уже не приводит к смещению кривых потенциометрического титрования, т. е. предельная концентрация металла, связываемого в тройной полимер-металлический комплекс ПЭИ·

·Cu·ПАК соответствует половине концентрации аминогрупп ПЭИ или COOH-групп ПАК. При этом достигается практически количественное связывание меди. Например, при соотношении N/Cu=2 количество несвязанной меди, оставшейся в надосадочной жидкости и определенное с помощью диметилфенантролина с предварительным восстановлением гидроксилином [11], не превышало 5%.

Из данных потенциометрического титрования смесей ПЭИ·Cu – ПАК можно рассчитать степень превращения θ реакции – долю солевых связей, образованных с участием меди, от общей концентрации функциональных

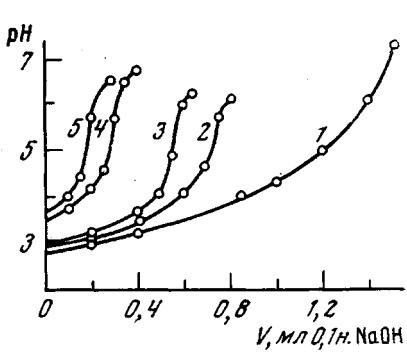


Рис. 4

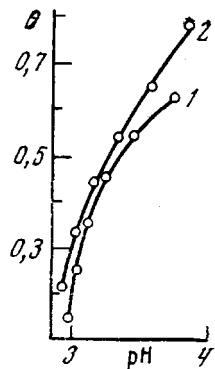


Рис. 5

Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования системы ПЭИ – Cu – ПАК с соотношением N/Cu=2 (1), 4(2), 5(3), 10(4) и 15(5). спэи=спак=0,01 осново-моль/л

Рис. 5. Зависимость степени превращения θ в реакции образования тройного комплекса от pH системы с соотношением N/Cu=4 (1) и 5(2)

групп, способных к образованию таких связей, т. е. фактически от концентрации введенной меди:

$$\theta = \frac{\text{концентрация солевых связей через медь}}{2 \cdot (\text{концентрация введенной меди})}$$

Коэффициент 2 обусловлен тем, что медь, имея двойной заряд, может участвовать в образовании двух солевых связей. Очевидно, это выражение имеет смысл при соотношении N/Cu>2. Расчет θ полностью аналогичен предложенному для анализа реакций между слабыми поликислотами и солями полиоснований, протекающих в кислых средах [8, 9].

$$c_k = 2\theta c_0 = \frac{q}{V} + [\text{H}^+] - \sqrt{K_{\text{кап}} \cdot \text{спак}},$$

где c_k – концентрация солевых связей, образующихся с участием меди (моль/л), c_0 – концентрация введенной меди, моль/л, q – количество введенной щелочи, моль, V – объем реакционной смеси, л, $[\text{H}^+]$ – концентрация протонов в растворе, моль/л, $K_{\text{кап}}$ – характеристическая константа кислотной диссоциации ПАК ($pK_{\text{кап}}=4,8$), спак – концентрация ПАК в растворе, осново-моль/л.

На рис. 5 в качестве примера приведены две кривые зависимости θ от pH для реакции ПЭИ·Cu+ПАК, соответствующие соотношениям N/Cu 5 и 4. Из рисунка видно, что реакция образования тройного полимер-металлического комплекса протекает в узком интервале pH (от 3 до 3,5), что свидетельствует о кооперативности процесса.

Выше отмечалось, что ПЭК, образованные слабыми полиэлектролитами ПАК и ПЭИ, разрушаются как в кислой, так и в щелочной среде из-за конкурирующего влияния протонов или гидроксилинов. Взаимодействие

ПЭИ с Cu^{2+} приводит к образованию нового поликатиона ПЭИ·Си, заряд которого не изменяется в щелочных средах (в отличие от ПЭИ, являющегося слабым полиоснованием). Поэтому тройной комплекс ПЭИ·Си·ПАК в отличие от поликомплекса ПЭИ·ПАК, оказывается устойчивым в щелочных средах.

При соотношении $N/\text{Cu} > 2$ комплекс ПЭИ·Си·ПАК растворим в щелочной среде, т. е. в тех условиях, когда реакция образования солевых связей по схеме III завершена. Следовательно, при больших соотношениях N/Cu растворимость комплексов, содержащих медь, оказывается выше, чем ПЭК ПЭИ·ПАК в щелочной области, теряющего растворимость в воде при содержании солевых связей в комплексе более 50% [7]. Можно полагать, что растворимость ПЭИ·Си·ПАК при больших N/Cu обусловлена наличием избыточных карбоксильных групп, ионизированных в щелочных средах, но не участвующих в реакции комплексообразования.

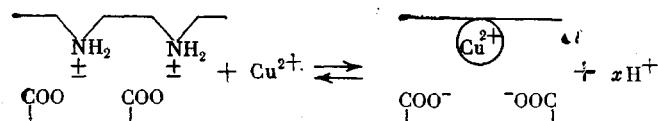
При увеличении количества связанной меди в системе до соотношения $N/\text{Cu} = 2$ комплекс становится нерастворимым в воде при всех значениях pH раствора.

Сам факт существования растворимых тройных комплексов свидетельствует о том, что комплекс ПЭИ·Си·ПАК не представляет собой однородную сетку макромолекул, связанных металлом. Реакцию образования тройного полимер-металлического комплекса следует рассматривать как кооперативную реакцию, протекающую в частицах молекулярных размеров.

Очевидно, устойчивость комплекса ПЭИ·Си·ПАК в кислой среде определяется свойствами слабой полиакриловой кислоты — известно, что практически все ПЭК на ее основе разрушаются в области pH 3,5–3,0 [8]. Вероятно, увеличения стабильности тройных комплексов в кислых средах можно достичь, заменяя слабую ПАК сильной, например, полистирол- или полиэтиленсульфокислотой.

Реакция образования тройного комплекса ПЭИ·Си·ПАК в той области (концентраций, соотношений N/Cu и pH), где нет коагуляции осадка, обратима, т. е. образовавшийся комплекс можно разрушить введением HNO_3 , причем данные прямого и обратного титрования практически совпадают. Более того, степень превращения в реакции не зависит от порядка смешения реагентов: комплекс ПЭИ·Си·ПАК может быть получен как смешением ПЭИ·Си и ПАК, как уже указывалось выше, так и добавлением Cu^{2+} к ПЭК ПЭИ·ПАК.

Внедрение меди в ПЭК должно сопровождаться выделением протонов по следующей схеме:



и установлением нового равновесия в реакциях образования солевых связей ($\text{COO}^- + \text{H}_2\text{N}$) и $[(\text{NH})_x\text{Cu}^{2+} \cdot (\text{COO})_z]$. И действительно, при добавлении нитрата меди в количестве, соответствующем $N/\text{Cu} = 10$, к 0,01 н. опалесцирующему раствору ПЭК ПЭИ·ПАК при pH 7 pH смеси понижается до 3,5, т. е. до того же значения, которое устанавливается при смешении растворов ПЭИ·Си ($N/\text{Cu} = 10$) и ПАК той же концентрации (рис. 4). Такое соответствие наблюдается в широком интервале соотношений N/Cu в системе.

Таким образом, в присутствии ионов Cu^{2+} происходит самопроизвольное превращение ПЭК ПЭИ·ПАК в тройной полимер-металлический комплекс ПЭИ·Си·ПАК. Это свидетельствует о большей стабильности тройного комплекса, в образовании которого участвуют и солевые, и координационные связи. При этом, как было показано выше, может быть достигнуто качественное связывание меди в тройной комплекс ПЭИ·

·Cu·ПАК вплоть до соотношения N/Cu=2, т. е. емкость тройного комплекса по меди в 2,5 раза больше, чем комплекса ПЭИ·Си, способного связывать медь в количестве не большем, чем один атом металла на пять атомов азота.

Авторы приносят искреннюю благодарность В. А. Кабанову за плодотворное обсуждение результатов работы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова
Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
7 VI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loeb, J. Phys. Chem., 59, 34, 1955.
2. T. D. Perrine, W. R. Landis, J. Polymer Sci., 5, A-1, 1993, 1967.
3. H. Thiele, K.-H. Gronau, Makromolek. Chem., 59, 207, 1963.
4. Ю. Е. Кириш, В. Я. Ковнер, А. И. Кокорин, К. И. Замараев, В. Я. Черняк, В. А. Кабанов, Europ. Polymer J., 10, 671, 1974.
5. Ю. Е. Кириш, В. Я. Ковнер, А. И. Кокорин, К. И. Замараев, В. А. Кабанов, Докл. АН СССР, 212, 138, 1973.
6. H. H. G. Jellinek, M. D. Luh, J. Polymer Sci., 7, A-1, 2445, 1960.
7. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, В. А. Комаров, Е. Ф. Разводовский, Высокомолек. соед., A17, 2637, 1975.
8. А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 3.
9. В. В. Луценко, А. Б. Зезин, Р. И. Калюжная, Высокомолек. соед., A16, 2411, 1974.
10. Дж. Н. Батлер, Ионные равновесия, «Химия», 1973, стр. 257.
11. G. F. Smith, W. H. McCurdy, Anal. Chem., 24, 371, 1952.