

УДК 541(64+49):543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ (II) С НАСТРОЕННЫМИ ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ МЕТОДОМ ЭПР

Кабанов В. А., Молочников Л. С., Ильичев С. А., Бабкин О. Н.,
Султанов Ю. М., Оруджев Д. Д., Эфендиев А. А.

Методом ЭПР исследованы комплексы меди (II) с полимерными сорбентами на основе полиэтиленполиаминов. Показано, что предварительная конформационная настройка сорбентов обеспечивает при последующем связывании ионов металла преимущественное формирование комплексов, строение которых идентично строению их низкомолекулярных аналогов в растворе, и более равномерное распределение меди в объеме образцов по сравнению с ненастроенными сорбентами.

Комплексообразующие полимерные сорбенты широко применяют для селективной сорбции металлов из растворов [1, 2], а комплексы, образуемые ими с переходными металлами, являются эффективными катализаторами и используются в различных химических процессах [3, 4].

Ранее нами был разработан принцип получения полимерных комплексообразователей для применения их в качестве селективных сорбентов с улучшенными сорбционными свойствами. Принцип предусматривает использование «памяти» полимерной композиции и заключается в конформационной настройке макромолекул неспирального полимера в выгодное для комплексообразования с металлом положение с последующей фиксацией образующихся конформаций межмолекулярным спшиванием и удалением шаблонных ионов из сшитой системы [5, 6].

Макромолекулы, сшитые таким образом, могут «запоминать» свою конформационную предысторию, т. е. конформации, предпочтительные для адаптации к структуре молекулярных орбиталей комплексов шаблонного металла, что приводит к существенному улучшению сорбционных свойств полимеров: сорбционной емкости, скорости и селективности сорбции.

Улучшение сорбционных свойств полимерных комплексообразователей обусловлено, по-видимому, уменьшением вследствие настройки энергетических и энтропийных затрат, требующихся для конформационной перегруппировки сегментов макромолекул при комплексообразовании с металлом. Было установлено, что эффективность настройки определяется как природой самого полимера (гибкостью макромолекул, типом лигандных групп), так и природой сорбируемого металла (координационным числом и геометрической формой образуемых им комплексов) [7, 8].

Следует отметить, однако, что взаимосвязь между строением комплексов и эффективностью настройки практически не исследована. При формировании комплексов металлов с полимерными комплексообразователями, особенно со сшитыми, могут наблюдаться искажения геометрической формы комплексов и даже, как показано в работе [9], переходы из одной формы в другую.

Эти вопросы представляют значительный интерес для прогнозирования свойств полимерных комплексообразователей и требуют специальных исследований с использованием магнетохимических и спектральных методов.

Настоящая работа посвящена исследованию комплексов меди (II) с полимерными комплексообразователями на основе полиэтиленполиаминов (ПЭПА) и их настроенными аналогами методом ЭПР.

Объектами исследования служили синтезированные нами на основе ПЭПА и олигомера эпихлоргидрина с аммиаком (ЭХГА) при соотношении ПЭПА : ЭХГА = 1 : 1,3 сорбенты АН-31л и АН-31ln (индекс «л» означает, что образец синтезирован в лаборатории; индекс «н» означает, что сорбент настроеный) [10].

Исследовали также промышленные иониты: АН-31, получаемый на основе ПЭПА и ЭХГА при соотношении 1 : 3 [11], и АНКБ-1, получаемый на основе карбоксилированного ПЭПА (ПЭПАК) и ЭХГА [1], и их настроенные аналоги. Кроме того, исследовали гранулированный сорбент АН-31г, получаемый так же, как и АН-31, но с применением в качестве суспензионной среды трансформаторного масла [12] и его настроенный аналог АН-31гн.

Сорбцию меди осуществляли в статических условиях из растворов CuSO_4 на сорбентах различной исходной степени протонирования: $\alpha \rightarrow 1$ и $\alpha \sim 0,4$. В случае АНКБ катионообменные группы были в водородной и натриевой формах. Сорбенты насыщали медью до 5% от максимальной сорбционной емкости. При этом выполняются условия образования в фазе сорбентов магнито-разбавленных систем. Сорбцию проводили при pH 4, близком к максимальному, при котором ионы меди в растворе существуют в виде аквакомплексов. С целью выявления влияния степени заполнения ионита и влияния примесей на состояние меди (с учетом схожести свойств ионов меди и цинка и отсутствия парамагнетизма у последнего) были приготовлены образцы настроенного сорбента АНКБ-1н, содержащие 1,25 и 0,125 ммоль/г цинка и меди соответственно.

Спектры ЭПР снимали на радиоспектрометре РЭ-1307 при температуре жидкого азота и комнатной температуре, при этом различия в параметрах комплексов не наблюдалось.

Изучение методом ЭПР влияния настроенности сорбентов на тип образующихся комплексов потребовало знания состава и условий существования комплексов меди в растворе, так как одним из критериев настроенности может служить образование таких же по составу комплексов в фазе сорбента. В табл. 1 приведены параметры спектров ЭПР комплексов меди, образуемых с низкомолекулярными моделями исследуемых сорбентов в растворах – этилендиамином (ЭДА), диэтилэтилендиамином (ДЭЭДА) и этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭТДА), а также ПЭПА, ПЭПАК и их смесями с ЭХГА.

Из таблицы видно, что медь в растворе образует пять типов комплексов. Комплекс I является трехаминным комплексом, а комплексы II–IV – четырехаминными и отличаются степенью искаженности квадрата, характерного для этилендиаминового комплекса. В комплексе II медь связана с четырьмя изолированными аминными группами, а в комплексе III – с двумя изолированными этилендиаминовыми фрагментами. Для комплекса IV характерно участие четырех аминных групп, непосредственно соседствующих в цепи ППА и связанных друг с другом тремя этилендиаминовыми мостиками. Комплекс V образуется с ПЭПАК и является аминокарбоксильным с двумя глицинатными и одним этилендиаминовым циклами с размещением двух аминогрупп в экваториальной плоскости вытянутого октаэдра и карбоксильных кислородов на аксиальной оси октаэдра. В водных растворах ПЭПА и смеси ПЭПА и ЭХГА в щелочной области существует лишь один комплекс IV.

Протекание реакции конденсации обычно не приводит к изменению строения комплекса меди. Например, для получаемого после отверждения комплекса смеси ПЭПА с медью и ЭХГА сорбента АН-31ln4 (цифра 4 показывает количество меди в мг-экв/г ПЭПА, введенной при настройке) характерен один комплекс меди с параметрами $g_{\parallel}=2,205$ и $A_{\parallel}=163 \cdot 10^{-4}$ Тл.

В табл. 2, 3 представлены параметры спектров ЭПР комплексов меди в фазе сорбентов. Из табл. 2 видно, что степень протонирования существенно влияет на состав медных комплексов в фазе как ненастроенных, так и настроенных сорбентов. При $\alpha \rightarrow 1$ в фазе ненастроенного сорбента формируется комплекс II, а при $\alpha \sim 0,4$ – комплексы III или IV. Увеличение количества введенной при настройке меди в случае протонированной формы сорбента приводит к перестройке комплексов от межцепочечных (АН-31л, АН-31ln1) к внутрицепочечным (АН-31ln2, АН-31ln3, АН-31ln4). В случае частично протонированной формы комплекс IV, характерный для ПЭПА в растворах, образуется только в фазе АН-31ln4. В этом случае количество введенной при настройке меди максимально, поэтому фиксируются те наиболее благоприятные для комплексообразо-

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР комплексов меди I—V с низкомолекулярными моделями сорбентов

Низкомолекулярная модель	pH	g_{\parallel}	$A_{\parallel} \cdot 10^4$, Тл	pH	g_{\parallel}	$A_{\parallel} \cdot 10^4$, Тл	pH	g_{\parallel}	$A_{\parallel} \cdot 10^4$, Тл
	I			II			III		
ПЭПА	3—4	2,247	170	—	—	—	4—5,5	2,262	178
ПЭПА + ЭХГА	—	—	—	3	2,212	180	4—5,5	2,203	179
ПЭПАК	4—12	2,251	155	—	—	—	3—6	2,202	185
ПЭПАК + ЭХГА	2—12	2,248	161	—	—	—	4—6	Следы	—
ЭДА [13]	—	—	—	—	—	—	—	2,204	200
ДЭЭДА [14]	—	—	—	—	2,245	187	—	—	—
ЭДТА [13]	—	—	—	—	—	—	—	—	—

Низкомолекулярная модель	pH	g_{\parallel}	$A_{\parallel} \cdot 10^4$, Тл	pH	g_{\parallel}	$A_{\parallel} \cdot 10^4$, Тл
	IV			V		
ПЭПА	5,5—12,5	2,203	160	—	—	—
ПЭПА + ЭХГА	5,5—12,5	2,202	160	—	—	—
ПЭПАК	7—12	2,208	166	2—6	2,284	155
ПЭПАК + ЭХГА	7—12	2,206	166	2—8	2,289	150
ЭДА [13]	—	—	—	—	2,281	171
ДЭЭДА [14]	—	—	—	—	2,291	163
ЭДТА [13]	—	—	—	3—11	2,288	144

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР меди в фазе сорбентов с $\alpha \rightarrow 1$ и $\alpha \sim 0,4$

Сорбент	g_{\parallel}	$A_{\parallel} \cdot 10^4$, Тл	g_{\parallel}	$A_{\parallel} \cdot 10^4$, Тл
	$\alpha \rightarrow 1$		$\alpha \sim 0,4$	
АН-31л	2,221	176	2,210	183
АН-31лн1	2,220	174	2,205	185
АН-31лн2	2,216	179	2,205	188
АН-31лн3	2,215	178	2,204	166
АН-31лн4	2,214	176	2,198	167
АН-31	2,242	170	2,208	178
	2,227	169	—	—
АН-31н4	2,248	167	2,208	172
	2,211	176	—	—
АН-31г	2,246	168	2,202	182
	2,224	172	—	—
АН-31гп4	2,245	167	2,201	168
	2,283	174	—	—

Таблица 3

Параметры спектров ЭПР комплексов меди в фазе амфолита

Амфолит	Ион металла	g_{\parallel}	$A_{\parallel} \cdot 10^4$, Тл	g_{\parallel}	$A_{\parallel} \cdot 10^4$, Тл
		водородная форма		натриевая форма	
АНКБ-1	Cu ²⁺	2,280	156	2,281	150
АНКБ-1н	Cu ²⁺	2,282	149	2,202	163
		2,220	176	—	—
АНКБ-1н	Cu ²⁺ + Zn ²⁺	2,222	175	2,205	166
		—	—	2,218	180

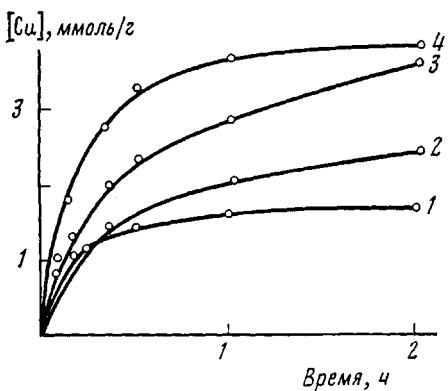


Рис. 1

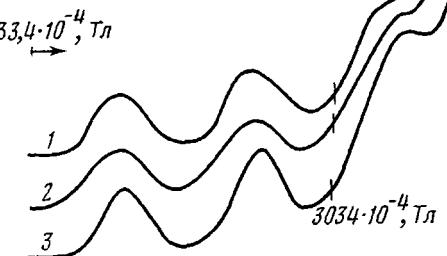


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые сорбции ионов меди ненастроенным (1) и настроенными сорбентами, полученными в присутствии 1 (2); 1,5 (3) и 2 ммоль меди/г ПЭПА (4)

Рис. 2. Спектры ЭПР комплексов меди в фазе сорбентов АН-31 (1), АН-31н4 (2) и АН-31н4 (3)

вания с медью конформации макромолекул, которые существовали в растворе, т. е. в условиях, когда макромолекулы обладали достаточной подвижностью. Отсюда следует ожидать наилучших сорбционных свойств именно у такого сорбента. И действительно, исследование сорбционных свойств показало, что АН-31н4 обладает максимальной сорбционной емкостью и скоростью сорбции (рис. 1).

При низких степенях протонирования в сорбентах формируются комплексы этилендиаминового типа. С ростом степени протонирования аминогрупп сорбента вместо комплексов III и IV образуется комплекс II. При дальнейшем увеличении степени протонирования обработкой насыщенного медью сорбента 0,5 м. раствором H_2SO_4 на стадии неполной десорбции металла происходит дальнейшая перестройка комплекса, что видно из изменения параметров спектра: g_{\parallel} становится равным 2,239, а $A_{\parallel} = 165 \cdot 10^{-4}$ Тл. Отсюда следует, что на этой стадии элюирования существует комплекс I с тремя аминогруппами и что значительная протонизация аминогрупп препятствует проявлению сорбентом своей настроенности.

Из сопоставления табл. 2 и рис. 2 следует, что в ненастроенных образцах образуется два типа комплексов — I и II. В настроенных образцах образуются комплексы лишь типа IV причем сохранение существующей в растворе формы комплексов достигается, когда количество меди, введенной при настройке, составляет 2 ммоль/г ПЭПА. Меньшее количество меди, используемое при настройке, приводит к искажению комплекса.

На водородной форме настроенного амфолита АНКБ-1 образуется два типа комплексов — V и II (табл. 3). В исходной смеси ПЭПАК и ЭХГА в водных растворах формируется четыре типа комплексов, причем три из них (I, III и V) образуются в кислых и нейтральных средах, а комплексы типа IV — в щелочной среде. Кроме того, в щелочной среде имеется и незначительное количество комплекса I. Комплекс II в растворе не образуется. Этот комплекс образуется в ненастроенных сорбентах типа АН-31 и в настроенном амфолите АНКБ-1н, и, таким образом, его присутствие отличает настроенный амфолит от ненастроенного. В последнем образуется только комплекс V.

В щелочной среде, в которой происходит синтез амфолита, в растворах существуют комплексы I и IV, причем последний преобладает. Именно комплекс IV и образуется в фазе настроенного амфолита в натриевой форме.

При совместной сорбции меди и цинка (в условиях значительного преобладания последнего) нужно ожидать связывания карбоксильных групп амфолита ионами цинка. В этих условиях в фазе водородной формы настроенного амфолита существует лишь один комплекс II, а в натриевой

Форме — в основном комплекс IV, хотя имеется и небольшое количество комплекса II. Присутствие этого комплекса в фазе настроенного амфолита натриевой формы обусловлено искажениями конформаций макромолекул, вносимыми ионами цинка при организации своих карбоксилатных комплексов. В результате в фазе амфолита образуются области с неблагоприятным для комплексообразования с ионами меди расположением этилендиаминовых фрагментов, что препятствует формированию комплекса IV. Сохранение настроенности амфолита на медь даже при столь неблагоприятном соотношении меди и цинка проявляется в том, что предпочтительно образуется комплекс IV, а комплекс II — лишь в незначительном количестве.

О характере распределения ионов меди в образце можно судить по ширине линий ЭПР. Теория ЭПР предсказывает, что с ростом концентрации металла и уменьшением расстояния между ионами ширина отдельной компоненты в спектре должна сначала возрастать за счет усиления дипольного взаимодействия, а затем (при достаточно близком расположении ионов) убывать в силу возрастания обменного взаимодействия.

Нами обнаружено, что ширина низкopolльной компоненты в спектре ЭПР меди в фазе натриевой формы настроенного амфолита на 20% меньше, чем в фазе ненастроенного. Значения ΔH составляют $(42 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ Тл для АНКБ-1н и $(51 \pm 1) \cdot 10^{-4}$ Тл для АНКБ-1. При малых количествах сорбированной меди трудно предполагать столь близкое расположение ионов в сорбенте, при котором может оказаться эффект обменного сужения линий. Поэтому соотношение ширин низкopolльных компонент в спектрах указывает на более равномерное распределение меди в настроенном сорбенте, что должно быть связано с более регулярным распределением функциональных групп в объеме образца.

Таким образом, применение ЭПР-спектроскопии к исследованию комплексов меди с настроенными полимерными сорбентами показало существенное изменение строения комплексов в таких сорбентах по сравнению с ненастроенными и позволило установить корреляцию между строением комплексов и сорбционными характеристиками сорбентов.

Настройка сорбентов, получаемых на основе ПЭПА и ЭХГА, при введении меди в количестве 2 ммоль/г ПЭПА обеспечивает наряду с сохранением в фазе сорбента строения комплекса, существовавшего в растворе, значительное улучшение их сорбционных и кинетических характеристик. При меньших количествах введенной при настройке меди такое строение не сохраняется, и эффект улучшения сорбционных характеристик сорбентов выражен в меньшей степени. Настройка амфолита АНКБ-1 также обеспечивает сохранение на натриевой форме сорбента строения комплекса меди, существовавшего в растворе ПЭПАК и ЭХГА.

Во всех случаях конформационная настройка обеспечивает формирование в фазе сорбентов комплексов преимущественно такого строения, которое характерно для их низкомолекулярных аналогов в растворе. Последнее обстоятельство особенно важно при использовании комплексов переходных металлов с полимерными сорбентами в качестве катализаторов. Оно является предпосылкой формирования однородных активных центров — важного условия получения селективных катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 336 с.
2. Мясоецова Г. В., Савин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 171 с.
3. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. И. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980. 248 с.
4. Катализаторы, содержащие нанесенные комплексы/Под ред. Ермакова Ю. И. Новосибирск: Наука, 1978. 182 с.
5. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д. А. с. 502907 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1976, № 6, с. 58.
6. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Самедова Н. М. Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № 2, с. 236.

7. Эфендиев А. А., Оруджев Д. Д., Кабанов В. А. Докл. АН ССР, 1980, т. 255, № 6, с. 1393.
8. Efendiev A. A., Kabanov V. A. Pure and Appl. Chem., 1982, v. 54, № 11, p. 2077.
9. Nishide H., Tsuchida E. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, p. 2295.
10. Efendiev A. A., Sultanov Yu. M., Kabanov V. A. In: IUPAC MACRO'83. Polymer Chemistry. Bucharest, 1983, p. 91.
11. Четвериков А. Ф., Самборский И. В., Грачев А. Л. А. с. 173406 (СССР).—Опубл. в Б. Й., 1975, № 15, с. 165.
12. Зубакова Л. Б., Тевлина А. С., Даванков А. Б. Синтетические ионообменные материалы. М.: Химия, 1978, с. 52.
13. Вишневская Г. П., Шапник М. С., Сафин Р. Ш. Журн. неорган. химии, 1981, т. 26, № 10, с. 5781.
14. Кабанов Н. М., Кокорин А. М., Рогачева В. Б., Зезин А. Б. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 209.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
23.IV.1985

Институт теоретических проблем химической
технологии АН АзССР

Уральский лесотехнический институт
им. Ленинского комсомола

ESR STUDY OF COPPER (II) COMPLEXES WITH ARRANGED POLYMERIC SORBENTS

**Kabanov V. A., Molochnikov L. S., Il'ichev S. A., Babkin O. N.,
Sultanov Yu. M., Orudzhev D. D., Efendiev A. A.**

S u m m a r y

The Cu(II) complexes with polymeric sorbents on the basis of polyethylene polyamines have been studied by ESR method. The preliminary conformational arrangement of sorbents is shown to provide for subsequent interaction with Cu ions the predominant formation of complexes of the structure identical to the structure of their low-molecular analogs in solution and more uniform distribution of copper in the sample volume as compared with nonarranged sorbents.