

УДК 541(64+49)

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙСТВ КОМПЛЕКСИТА ЦГ, СОДЕРЖАЩЕГО АМИДОКСИМНЫЕ И ГИДРОКСАМОВЫЕ ГРУППИРОВКИ, В ВОДНО-МЕТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ

Мирошник Л. В., Александров А. В., Толмачев В. Н.

Получены кривые потенциометрического титрования целлюлозного комплексита, содержащего амидоксимные и гидроксамовые группировки, в водно-метанольных средах, значения  $pK_a$  для амидоксимных и гидроксамовых групп полимера и найдены условные термодинамические константы диссоциации  $pK_a^t$ . Установлено ослабление кислотных свойств указанных группировок в комплексите с увеличением содержания метанола в смесях.

Реакционная способность функциональных групп в высокомолекулярных соединениях определяется не только их природой, но обусловлена также полимерной спецификой вещества [1]. Так, например, для ионизации полиэлектролитов в растворах существенны электростатический и конформационный эффекты. Эти и другие эффекты важны также и для процесса комплексообразования ионов металлов с полимерными молекулами [2]. Однако имеющиеся данные получены главным образом для водных растворов, причем не всегда должное внимание было уделено роли процессов сольватации в реакциях образования макрокомплексов. Неводные растворы обладают рядом особенностей [3]. В них более отчетливо выражены взаимодействия растворенных веществ друг с другом и с молекулами растворителя, чему благоприятствует более низкая диэлектрическая проницаемость среды. Влияние природы растворителя на реакции кислотной диссоциации макромолекул и комплексообразования с их участием проявляется в изменении механизма реакций, кислотно-основных функций групп, а также кинетических характеристик. Особенно это относится к спиртным полимерным лигандам, для которых характерны процессы наbuahия.

В настоящее время исследование влияния природы растворителя на процессы комплексообразования в макромолекулярных системах — одна из важных проблем физической химии полимеров. Эта проблема имеет также практическое значение в связи с все более широким использованием неводных растворов в промышленности, в препаративной химии, в анализе.

Ранее в серии работ были изучены в водных растворах комплексообразующие свойства волокнистого целлюлозного комплексита ЦГ, представляющего собой привитой сополимер целлюлозы и ПАН с группами гидроксамовой кислоты и амидоксима. Комплексит селективно поглощает из растворов ионы меди, железа, молибдена, ванадия [4–6]. Было показано, что взаимодействию ионов металлов с гидроксамовыми группами комплексита способствует более полная диссоциация гидроксамовой кислоты, а координационные связи образуются по карбонильной группе. В связи с этим кислотные свойства комплексообразующей группировки оказывают существенное влияние на равновесие реакции комплексообразования [4].

Цель настоящей работы — исследование влияния природы и состава смешанного растворителя вода — метanol на кислотные свойства указанного полимера. Выбор растворителя обусловлен широким применением ме-

танола в аналитической практике, высокой диэлектрической проницаемостью, достаточной изученностью его физико-химических свойств [7].

Эксперименты проводили в смесях метанола с водой при содержании метанола 30, 50, 90 вес.% и в абсолютном метаноле. Полимер использовали в водородной форме. Полная обменная емкость по 0,1 н. растворам NaOH и метилата натрия в 30-, 50- и 90%-ных смесях и в метаноле составила 4,6; 5,3; 4,1 и 2,6 мг-экв/г соответственно. Для изучения кислотных свойств комплексита ЦГ применяли метод потенциометрического титрования. Титрантами служили в водно-метанольных смесях 0,1 н. раствор NaOH, а в абсолютном метаноле – 0,1 н. раствор метилата натрия. Титрование проводили методом отдельных навесок в присутствии фонового электролита NaCl при ионной силе  $I=0,025$ ; 0,05; 0,075 и 0,1. Навески комплексита в водородной форме заливали определенными объемами растворов NaOH и CH<sub>3</sub>ONa и NaCl, приготовленных в водно-метанольных смесях и метаноле соответственно. Общий объем раствора поддерживали равным 3,0 · 10<sup>-5</sup> м<sup>3</sup>. Время установления равновесия зависело от содержания метанола в смеси и составляло 2 сут для 30% смеси, 3–4 сут для 50- и 90%-ных смесей и 5–6 сут для раствора в абсолютном метаноле. После наступления равновесия растворы отделяли от волокна и в них определяли значения pH и pNa. Параллельно было проведено титрование растворов в отсутствие комплексита – бензидроксамовой кислоты при  $I=0,025$ .

Измерения pH и pNa проводили с помощью стеклянных электродов с водородной и натриевой функциями в цепи с переносом. Калибровку стеклянного электрода с водородной функцией в смесях исследуемого состава проводили по стандартным буферным растворам [8]. Электрод с натриевой функцией калибровали в растворах с известной концентрацией ионов натрия. Их коэффициенты активности были взяты из работы [9]. Водородная функция стеклянного электрода была проверена также для щелочной области в абсолютном метаноле. Измерения проводили с помощью pH-метра марки pH-121 в термостате УТ-15 при 298 К с точностью 0,1°. Набухаемость полимера в зависимости от pH среды для всех исследуемых смесей определяли по изменению веса полимера в сухом и набухшем состояниях.

Кривые потенциометрического титрования и зависимость степени набухаемости комплексита от pH приведены на рис. 1 и 2. На рис. 1 для примера показаны кривые потенциометрического титрования в 30%-ной водно-метанольной смеси и в абсолютном метаноле. Кривые потенциометрического титрования для водно-метанольных смесей обнаруживают две области диссоциации функциональных групп комплексита. В первой (pH 4,8–8,5) происходит диссоциация протонной формы амидоксимной группы, во второй (pH 9,5–12) гидроксамовой кислоты. В абсолютном метаноле кривые не имеют четких перегибов. Во всех исследуемых смесях отнесение перегибов на кривых титрования к диссоциации амидоксимных или гидроксамовых групп проводили путем сопоставления с полученными ранее экспериментальными данными в водных растворах [4], а также используя кривые потенциометрического титрования бензидроксамовой кислоты в исследуемых смесях (рис. 1, кривая 2).

На основании кривых титрования по известной методике [10] были рассчитаны рабочие емкости комплексита  $a_m$  при различных значениях pH. Характер изменения рабочих емкостей в зависимости от pH для каждой исследуемой смеси показывает, что в области pH 8,5–9,0 значения  $a_m$  достигают постоянства. Это связано с оттитровкой протонированных амидоксимных групп полимера. Величины  $a_m$  затем вновь растут и достигают предельного значения при более высоких pH, что совпадает снейтрализацией гидроксамовых групп комплексита ЦГ. С увеличением доли метанола в смесях рабочая емкость полимера в каждой точке кривой титрования несколько снижается, но в пределе она соответствует полной обменной емкости, полученной для каждой смеси из данных статических экспериментов.

Точки эквивалентности на кривых потенциометрического титрования во всех исследуемых смесях были получены с помощью дифференциальных кривых. Следует отметить, что по мере роста содержания метанола в смесях точка эквивалентности смещается в сторону уменьшения объема щелочи, пошедшей на титрование. Особенно резкое изменение объема проявляется для 90%-ной смеси и в абсолютном метаноле. Это свидетельствует о значительном снижении количества диссоциирующих функциональных групп полимера, что может быть связано с уменьшением их доступности. Этот факт иллюстрируют кривые зависимости набухаемости от pH

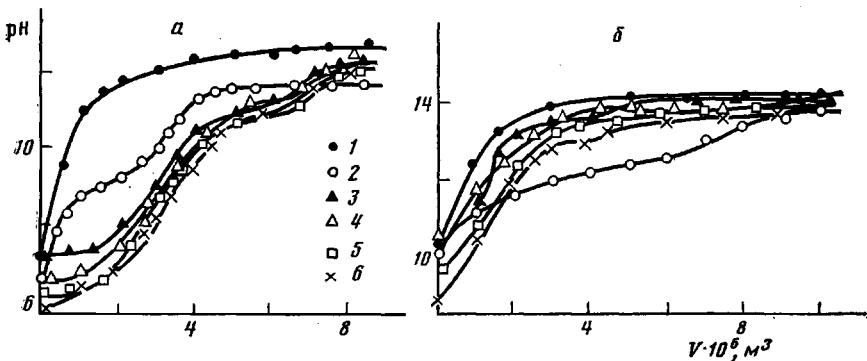


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования бензогидроксамовой кислоты и комплексита ЦГ в 30%-ной смеси (а) и метаноле (б): 1 – холостой опыт; 2 – кислота при  $I=0,025$ ; 3–6 – комплексит при  $I=0,025; 0,05; 0,075$  и  $0,1$  соответственно

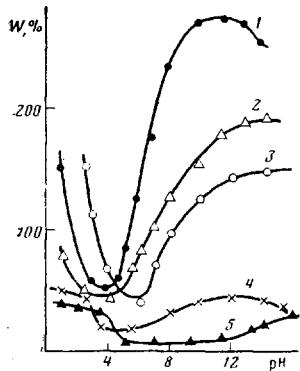


Рис. 2

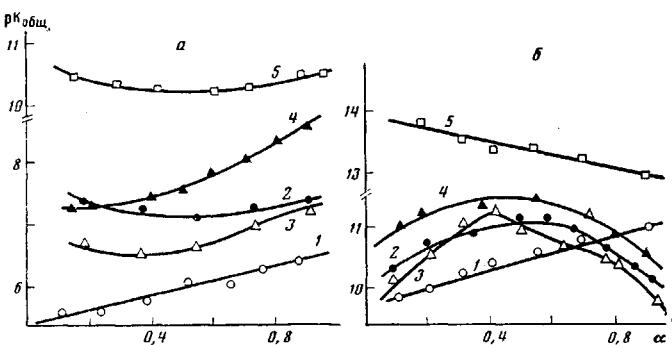


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость набухаемости  $W$  комплексита ЦГ от  $\text{pH}$  в воде (1), смесях, содержащих 30 (2), 50 (3) и 90% метанола (4), и чистом метаноле (5)

Рис. 3. Зависимость  $\text{pK}_{\text{общ}}$  от  $\alpha$  для амидоксимных (а) и гидроксамовых (б) групп комплексита ЦГ в воде (1), смесях, содержащих 30 (2), 50 (3) и 90% метанола (4), и чистом метаноле (5)

(рис. 2). Здесь наблюдается изоэлектрическая область, свидетельствующая о принадлежности комплексита к полиамфолитам. Причем происходит сдвиг этой области в щелочную среду и одновременно резкое падение набухаемости с увеличением доли метанола в смеси, что, вероятно, связано с ослаблением сольватирующей способности метанола по сравнению с водой. Ранее в работе [4] было показано, что в комплексите ЦГ на 100 элементарных звеньев целлюлозы приходится  $\sim 70\%$  амидоксимных и 30% гидроксамовых группировок. Несмотря на общую тенденцию к снижению значений полной обменной емкости, для комплексита ЦГ с увеличением содержания метанола это соотношение в целом сохраняется.

Известно, что интерпретация кривых титрования полиэлектролитов представляет определенные трудности, так как их форма определяется не только природой имеющихся в макромолекуле кислотно-основных группировок, но и их взаимовлиянием, ионным окружением и другими факторами [11]. Для расчета констант диссоциации в гомогенных системах может быть использовано уравнение

$$\text{pH} = \text{pK}_0 + \lg(\alpha/1-\alpha) + \Delta \text{pK}(\alpha), \quad (1)$$

а для спиртных полиэлектролитов [12]

$$\text{pH} = \text{pK}_0 + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} + \Delta \text{pK}(\alpha) + \lg \frac{a_{\text{Na}^+}}{\bar{a}_{\text{Na}^+}} + \frac{\pi}{2,3RT} (\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} - \bar{V}_{\text{Na}^+}), \quad (2)$$

где  $\text{pK}_0$  – отрицательный логарифм константы диссоциации (при данной ионной силе) ионизируемой группы, изолированной от соседних заряжен-

ных групп;  $\Delta pK(\alpha)$  — член, характеризующий электростатические и другие взаимодействия заряженных групп цепи. В уравнении (2) появляются еще два слагаемых, учитывающих ионообменные процессы, приводящие к замене протона на ион натрия, а также изменение гидростатического давления, которым можно пренебречь [12]. Проведенные нами эксперименты показали, что значения  $pNa$  в исходных и равновесных растворах в пределах ошибки опыта не изменяются. Это дает основание использовать уравнение (1) для расчета общих констант диссоциации для амидоксимных и гидроксамовых групп в водно-метанольных смесях и в абсолютном метаноле по формуле

$$pK_{\text{общ}} = pH - \lg (\alpha / 1 - \alpha) = pK_0 + \Delta pK(\alpha)$$

Общие константы зависят от степени диссоциации групп, причем эта зависимость имеет разный характер (рис. 3). В водных растворах зависимость  $pK_{\text{общ}} = f(\alpha)$  практически линейна. По мере увеличения степени диссоциации амидоксимных и гидроксамовых групп комплексита величина  $pK_{\text{общ}}$  растет, что связано с усилением влияния электростатических эффектов в макромолекуле. Вклад  $\Delta pK(\alpha)$  становится ощутимым, константа диссоциации  $K_{\text{общ}}$  уменьшается. В метаноле процесс диссоциации идет в иных условиях. Здесь ниже диэлектрическая проницаемость, что влияет на силу электростатических взаимодействий и может приводить к образованию ионных пар и ассоциатов в растворе, ниже набухаемость комплексита, т. е. степень его сольватации растворителем, снижается обменная емкость комплексита. Все это приводит к существенному увеличению значений  $pK_{\text{общ}}$  по сравнению с водными растворами. Для смесей наблюдается сложный ход зависимости  $pK_{\text{общ}}$  от  $\alpha$ . Здесь для гидроксамовых групп  $pK_{\text{общ}}$  растет до значений  $\alpha=0,5-0,6$ , а затем уменьшается. Для амидоксимных групп (рис. 3) характерна общая тенденция: увеличение значений  $pK_{\text{общ}}$  с увеличением степени диссоциации  $\alpha$  и содержания метанола в смешанном растворителе.

Значения  $pK_0$  были получены графически из зависимости  $pK_{\text{общ}} = f(\alpha)$  экстраполяцией к  $\alpha=0$ . Они приведены в таблице для ионных сил 0,025–0,1. Графики зависимости  $pK_0 = f(\sqrt{I})$  линейны, что дает возможность путем экстраполяции к  $\sqrt{I} \rightarrow 0$  определить условные термодинамические константы кислотной диссоциации  $pK_0^*$  гидроксамовых и амидоксимных групп полимера. В воде, в 30-, 50-, 90%-ных смесях и в метаноле они соответственно составляют:  $pK_{0a}^*=5,6; 6,9; 6,5; 7,7; 10,9$ ;  $pK_{0g}^*=9,9; 10,9; 11,4; 11,6; 14,3$ . Как видно, с увеличением содержания метанола снижаются константы кислотной диссоциации амидоксимной и гидроксамовой группировок в комплексите ЦГ. Обращает на себя внимание резкое снижение силы кислот в чистом метаноле.

Обнаруженная в настоящей работе сложная зависимость констант кислотной диссоциации функциональных групп в комплексите ЦГ от их степени диссоциации и состава смешанного растворителя свидетельствует о совместном влиянии различных факторов на кислотные свойства исследованного полизэлектролита. Найденные константы  $K_0^*$  можно рассматривать как величины, характеризующие кислотные свойства сольватированных функциональных группировок в набухшем комплексите, поскольку

#### Величины $pK_0$ амидоксимных гидроксамовых групп комплексита ЦГ в водно-метанольных смесях в зависимости от ионной силы раствора

Титруемая группа	Ионная сила	Значения $pK_0$ при содержании метанола, вес. %				Титруемая группа	Ионная сила	Значения $pK_0$ при содержании метанола, вес. %			
		30	50	90	100			30	50	90	100
Амидоксимная	0,025	6,7	6,1	6,9	10,1	Гидроксамовая кислота	0,025	10,4	10,5	11,1	14,0
	0,05	6,4	5,9	6,6	9,4		0,05	10,2	10,4	10,9	14,1
	0,075	6,3	5,8	6,5	9,3		0,075	9,9	10,2	10,7	13,9
	0,1	6,3	5,6	6,2	9,1		0,1	9,8	10,1	10,5	13,8

при их определении методом экстраполяции были элиминированы сопутствующие диссоциации другие процессы, связанные с полимерной природой исследуемого вещества, например электростатические, конформационные, эффекты взаимного влияния и т. д. [1], а также ступенчатый характер диссоциации ионогенных групп.

Свой вклад в изменение кислотных свойств полиэлектролита вносят также специфические особенности растворителя, который выступает не только в качестве среды, но и в роли непосредственного участника реакции кислотной диссоциации гидроксамовых и амидоксимных групп.

При интерпретации с этой точки зрения полученных констант  $K_0^r$  необходимо учитывать взаимодействия в сопряженной системе «полимерная кислота — молекулы растворителя». Известно, что метанол — амфотерный растворитель и по сравнению с водой является более слабым основанием. Переход от воды к метанолу сопровождается уменьшением диэлектрической проницаемости среды, изменением плотности и вязкости раствора. Известно, что для смесей вода — метанол по мере увеличения доли метанола (40–60%) резко увеличивается вязкость и значительно понижается энталпия смешения, свидетельствующая об упрочнении структуры растворителя [3, 13]. Поэтому при переходе от воды к метанолу константы диссоциации кислот снижаются, причем существенное снижение наблюдается только при большом содержании спирта (85%) в смесях с водой. При меньшем содержании спирта растворитель ведет себя как вода с измененной диэлектрической проницаемостью [7]. Такая же картина наблюдается и в нашем случае для амидоксимной и гидроксамовой групп полимера.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Платэ Н. А., Литманович А. Д., Ноа О. В. Макромолекулярные реакции. М.: Химия, 1977. 256 с.
2. Саладзе К. М., Копылова-Балова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплексы). М.: Химия, 1980. 336 с.
3. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 256 с.
4. Толмачев В. Н., Мирошник Л. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 1076.
5. Толмачев В. Н., Мирошник Л. В., Луговая З. А. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 16, № 5, с. 389.
6. Мирошник Л. В., Дубына А. М., Толмачев В. Н. Координац. химия, 1980, т. 6, № 6, с. 870.
7. Измайлов Н. А. Электрохимия растворов. Харьков: Изд-во Харьк. ун-та, 1959. 958 с.
8. Александров В. В. Кислотность неводных растворов. Харьков: Вища школа, 1981. 152 с.
9. Akerlöf G. J. Amer. Chem. Soc., 1930, v. 52, № 6, p. 2353.
10. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976, с. 162.
11. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965. 772 с.
12. Ионный обмен/Под ред. Маринского Я. М.: Мир, 1968. 568 с.
13. Белоусов Б. П., Морачевский А. Г. Теплоты смешения жидкостей. Л.: Химия, 1970. 253 с.

Харьковский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
11.VI.1985

#### STUDY OF ACIDIC PROPERTIES OF CELLULOSE COMPLEXITE CONTAINING AMIDOXIME AND HYDROXAME FRAGMENTS IN WATER-METHANOL MEDIA

Miroshnik L. V., Aleksandrov A. V., Tolmachev V. N.

#### Summary

The curves of the potentiometric titration of cellulose complexite containing amidoxime and hydroxamate fragments have been obtained. The  $pK_0$  values of amidoxime and hydroxamate groups and the conditional thermodynamic dissociation constants  $pK_0^r$  were determined. The decrease of acidic properties of these groups in the complexite with increasing of methanol content in mixtures was observed.