

НОВЫЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИМЕРЫ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

In this paper results of the study of complexing properties of polymers based on acyl derivatives of 1,2,5-trimethyl-4-vinylethynylpiperidol-4 and their hydrochlorides salts with transition metals ions are presented. It is shown that synthesized polymers form the strong complexes with the most resistant chemical contaminants of water – Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} cations. It is established that at when complexing in conditions of excess of piperidol polymers in water solution the maximum possible co-ordination number for studied cations is realized which is equal four.

The most perspective fields of such substances application are galvanic production at metallic goods plant and non-ferrous metallurgy enterprises, where they may be used both individual reagents, and as additives to already using system of sewages treatment.

Введение

Изучение особенностей реакций образования полимер-металлических комплексов привлекает внимание исследователей с точки зрения возможности создания высокоэффективных каталитических систем, моделирующих действие металлоферментов [1-3], термо- и механостойких полимерных материалов [4], а также материалов для извлечения металлов из сточных вод [5,6], позволяющих решить одну из наиболее острых экологических проблем по удалению химических загрязнителей стоков.

Особый интерес в этом плане представляют синтетические полимеры, в частности, полиэлектролиты [7,8]. Наибольшей практической ценностью обладают водорастворимые полимеры с комплексообразующими группами, способные образовывать устойчивые хелатные комплексные соединения с ионами металлов.

Одними из перспективных синтетических полимеров, являются полиэлектролиты, содержащие в цепи азотистые гетероциклы. Благодаря наличию ионогенных групп вторичных и третичных аминов, четвертичных аммониевых оснований или их солей они обладают поверхностно-

активными, флокулирующими свойствами и проявляют ярко выраженную способность к ионному обмену и комплексообразованию. К числу наименее исследованных гетероциклических полимеров относятся поливинилпиперидолы.

Ранее из этого класса соединений нами были синтезированы полимеры на основе производных винилэтинилпиперидолов – ацетил- и бензоилпроизводные 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперидола-4 (АВП и БВП, соответственно) [9,10].

С целью изучения возможности их применения в качестве сорбентов ионов переходных металлов были испытаны комплексообразующие свойства АВП, БВП и их гидрохлоридных солей с ионами меди (II), кобальта (II) и никеля (II). Кинетика взаимодействия в системе металл-полиэлектролит была получена потенциометрическим методом, позволяющим исследовать конкуренцию между протоном и ионом металла.

Экспериментальная часть

Полимеризацию АВП и БВП и их гидрохлоридных солей (ГХАВП и ГХБВП, соответственно) проводили в присутствии вещественного инициатора динитрил-азо-бисизомазляной кислоты по известной методике [11]. Для определения кинетики связывания ионов металлов линейными полимерами был использован метод потенциометрического титрования. Титрование растворов сополимеров проводили на иономере ЭВ-74 при постоянной температуре. Концентрацию солей металлов варьировали от $1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

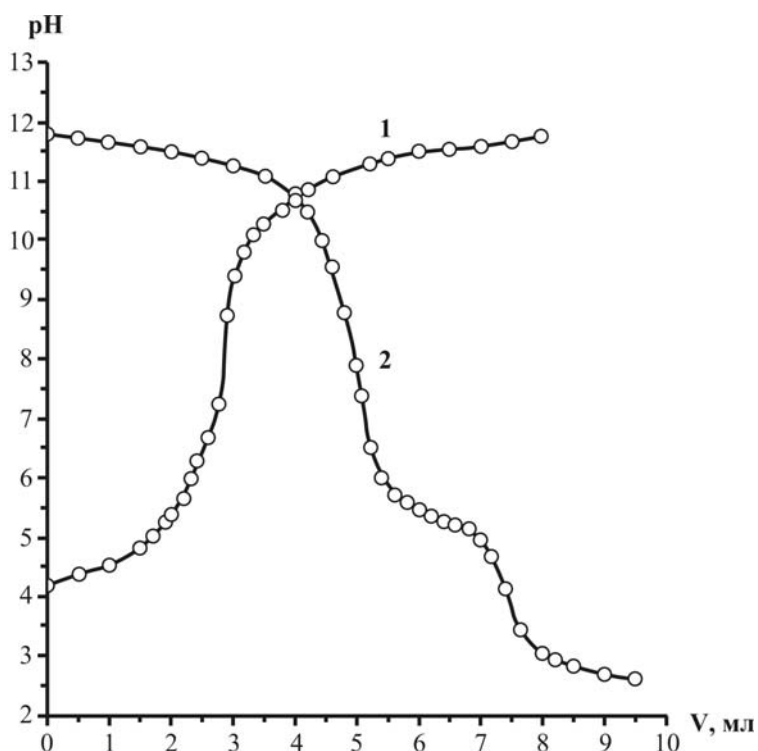
Результаты и их обсуждение

Синтезированные полимеры выделяли из реакционных растворов путем высаживания в ацетон с последующим двухкратным переосаждением, после чего сушили в вакууме до постоянной массы. Как показали

исследования синтезированные полимеры растворимы в спиртах и в сильнополярных апротонных растворителях – ДМФА, ДМСО, N-МП; гидрохлоридные соли полимерных пиперидольных производных хорошо растворяются также в воде. На основании значений характеристической вязкости были вычислены значения молекулярной массы, которые составляют от 7000 до 50000.

Потенциометрическим титрованием был определен эквивалент нейтрализации элементарного звена полимера. На рисунке 1 приведены кривые прямого и обратного потенциометрического титрования полимера ГХБВП.

Для определения рКа синтезированных полимеров использовали кривые потенциометрического титрования. На рисунке 2 представлена графическая зависимость рН от количества раствора 0,1N HCl при потенциометрическом титровании растворов полимеров свободных оснований ацетил- и бензоилпроизводных 1,2,5-триметил-4-винилэтилпиперида-4.



Навески полимера: 0,0946 (1); 0,0878 г (2); [HCl] = [NaOH] = 0,1 н

1 – прямое титрования раствором 0,1 н NaOH

2 – обратное титрования раствором 0,1 н HCl

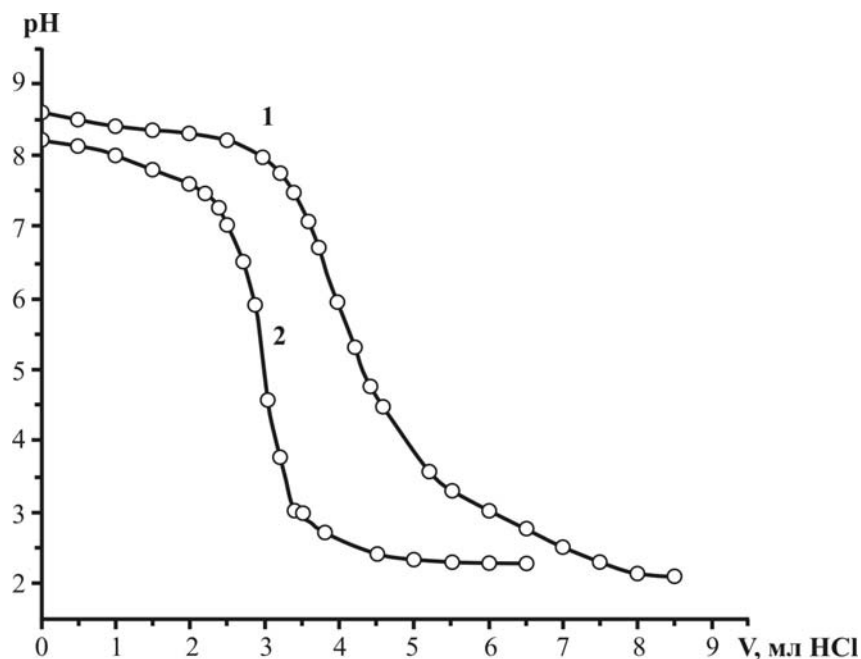
Рис. 1. Потенциометрические кривые титрования полимерного гидрохлорида ГХБВП

На основе этих графиков были вычислены значения степени протонирования α для различных точек потенциометрической кривой, зная что в точке эквивалентности (при $V_{\text{экв}}$) $\alpha=1$. Строя график зависимости рН от $\lg (1-\alpha)/\alpha$, приведенный на рисунке 3, определяли значение рКа в соответствии с уравнением Гендерсона-Гассельбаха, как отрезок на оси ординат этого графика. Найденные указанным способом значения рКа составляют для полимеров на основе АВП и БВП 8,25 и 7,98 соответственно.

При использовании катионов переходных металлов взаимодействие возможно не только за счет ионных, но и координационных связей. Чтобы установить наличие таких взаимодействий, потенциометрическое титрование растворов АВП и ГХАВП проводили в присутствии солей: CuCl_2 , CoCl_2 и NiCl_2 . Титрование проводили в разбавленных водных растворах полимеров (при их концентрации $1 \cdot 10^{-2}$ осново-моль/л). На рисунке 4 приведены полученные потенциометрические кривые титрования полимера на основе свободного основания АВП в присутствии хлорида меди. Титрантом являлся 0,01N раствор HCl. Из рисунка видно, что рН исходного раствора полимера значительно снижается при добавлении ионов меди, причем тем сильнее, чем выше концентрация добавляемой соли металла. Это указывает на появление в растворе избыточной концентрации ионов водорода за счет их вытеснения при комплексообразовании NH^+ - групп пиперидинового цикла с катионами металла.

Увеличение концентрации катионов металла в исходном растворе, по всей видимости, смещает равновесие в сторону образования комплекса,

что и приводит к снижению pH. Кроме того в присутствии катионов металла на потенциометрических кривых наблюдается два перегиба. Первый из них соответствует титрованию свободных недиссоциированных амино-групп пиперидинового цикла, а второй – связан с разрушением комплексов в избытке протонов соляной кислоты.



[Полимер] = 0,1027 (1) и 0,0903 г (2)

Рис. 2. Потенциометрические кривые прямого титрования свободных оснований АВП (1) и БВП (2) раствором 0,1 н НСІ

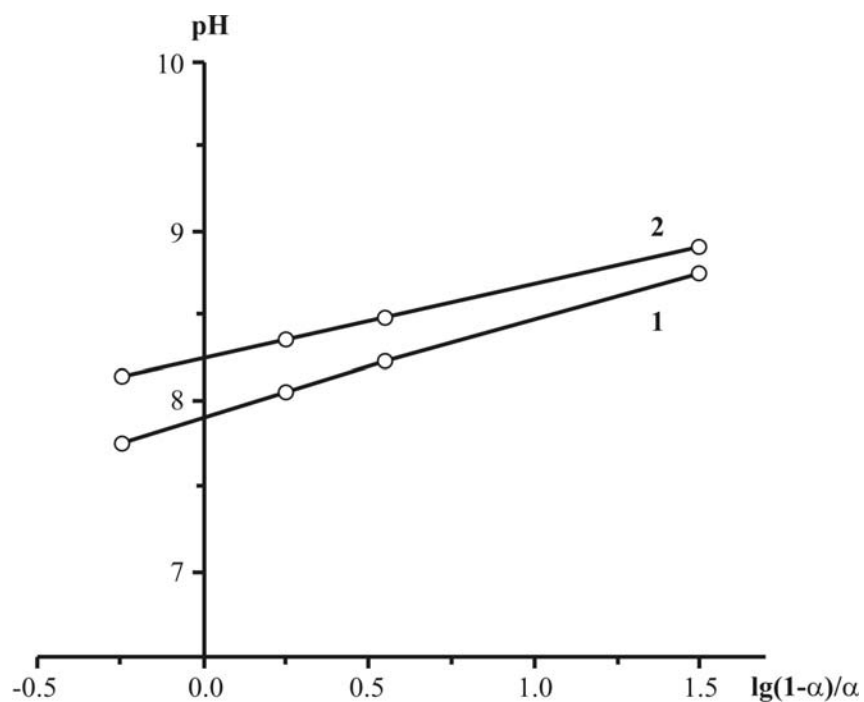
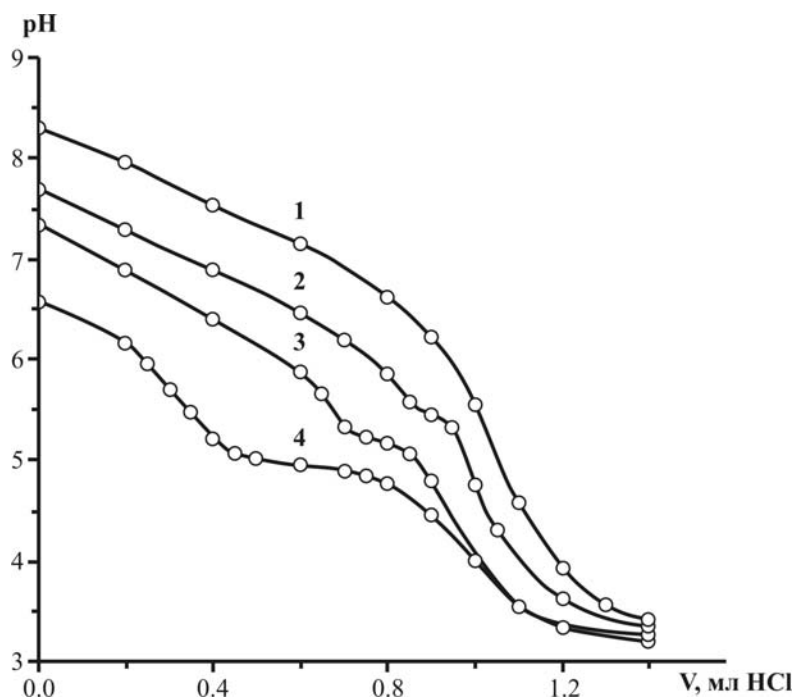


Рис. 3. Зависимость рН растворов полимеров ГХАВП (1) и ГХБВП (2) от $\lg(1-\alpha)/\alpha$

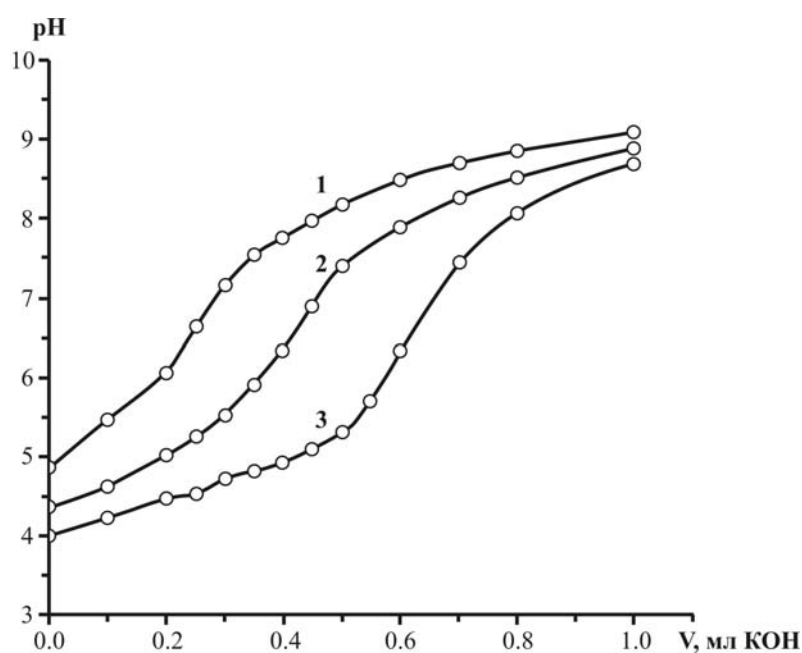


$$[\Pi] = 1 \times 10^{-2} \text{ моль/л}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = 0 \text{ (1); } 1 \times 10^{-3} \text{ (2); } 2.5 \times 10^{-3} \text{ (3); } 5 \times 10^{-3} \text{ (4) моль/л}$$

Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования полимера АВП 0.01 н раствором HCl в отсутствии и присутствии катионов Cu^{2+} различной концентрации

Аналогичные кривые, свидетельствующие о наличии комплексообразования, были получены при титровании полимерных гидрохлоридных солей ацилпиперидолов. На рисунке 5 приведены результаты потенциометрического титрования полимера ГХБВП раствором 0,01N NaOH. Из рисунка видно, что степень снижения pH исходного раствора полимера при смешении с раствором соли металла зависит не только от концентрации, но и от природы катиона металла. Значение pH уменьшается при добавлении раствора соли к исходному раствору полимера в большой степени в ряду: $\text{Cu} < \text{Co} < \text{Ni}$. Из потенциометрических кривых титрования были найдены оптимальные соотношения реагирующих при комплексообразовании компонентов. Пересечение касательных к прямолинейным участкам прямых на графике зависимости pH раствора от $[\text{M}^{+2}]/[\text{П}]$, определяет значение k (рис. 6).



$[\text{M}^{+2}] = 1 \times 10^{-3}$ (1); 2.5×10^{-3} (2); 5×10^{-3} (3) моль/л; $[\text{П}] = 1 \times 10^{-2}$ моль/л

Рис. 5. Кривые потенциометрического титрования раствора полимера ГХБВП 0.01 н раствором KOH в отсутствии (1) и присутствии ионов Cu^{2+} (1), Co^{2+} (2), Ni^{2+} (3)

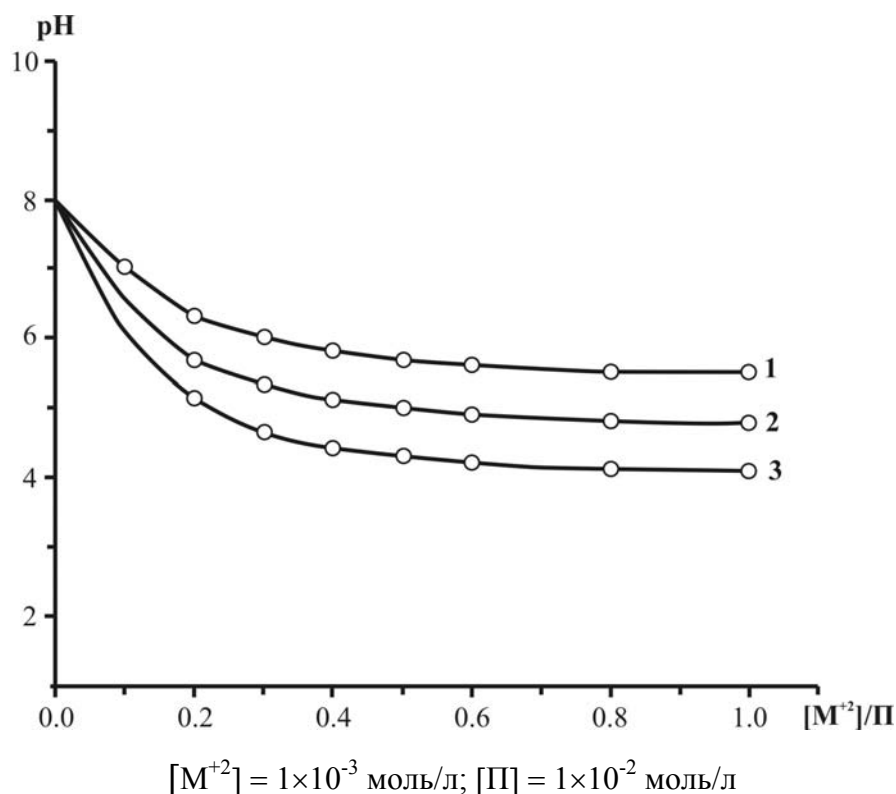


Рис. 6. Кривые потенциметрического титрования полимера АВП растворами хлоридов металлов: Cu^{2+} (1), Co^{2+} (2), Ni^{2+} (3)

Из рисунка видно, что для всех исследованных систем оптимальным мольным соотношением $[M^{+2}]/[\Pi]$ является 0,25, что свидетельствует об образовании комплексов состава металл: полимер = 1:4. При комплексообразовании при большом избытке пиперидольных полимеров в водном растворе реализуется максимально возможное координационное число для исследованных катионов (Cu^{+2} , Co^{+2} и Ni^{+2}), равное четырем.

Заключение

Таким образом, исследуемые полимеры на основе ацетил- и бензоилпроизводных 1,2,5-триметил-4-винилэтинилпиперида-4 и их гидрохлоридов проявили способность к комплексообразованию с ионами ряда переходных металлов - Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} . В водном растворе в избытке пиперидольных полимеров при комплексообразовании они реализовали максимально возможное координационное число для исследованных

катионов равное четырем.

Проведенные исследования показали, что, синтезированные полимеры, обладающие значительной степенью гидрофильности, обеспечивающих растворимость в воде полимерных комплексов, а так же большим числом функциональных групп проявили себя весьма перспективными комплексообразователями ионов переходных металлов, которые являются наиболее стойкими химическими загрязнителями вод. Наиболее перспективными областями применения данных соединений является гальваническое производство на заводах металлоизделий и предприятиях цветной металлургии. Исследуемые полимеры могут найти применение для связывания из стоков ионов переходных металлов как индивидуальные вещества и как дополнение к уже имеющейся на предприятии реагентной системе очистки.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Яцимирский К.Б.* Биологические аспекты координационных соединений. Киев, 1979. 268 с.
2. *Уильям Д.* Металлы жизни. М., 1980. 355 с.
3. *Хьюз М.* Неорганическая химия биологических процессов. М., 1983. 416 с.
4. *Осипова Е. А.* Водорастворимые комплексообразующие полимеры. Соросовский образовательный журнал: Химия. 1999. № 5. С. 48-53.
5. *Салдадзе К.М., Копылова–Валова В.Д.* Комплексообразующие иониты. М., 1980. 355 с.
6. *Аимеров А.* Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л., 1983. 295 с.

7. *Шайхутдинов Е.М., Ермаганбетов М.Е., Г.Ж.Елигбаева.* Новый полимерный флотореагент для обогащения медно-молибденовых сульфидных руд. //Вестник КазНТУ. 1997. N1-2. С. С .42-44

8. *Мусабеков Б.К., Абилов Ж.А., Маденова П.С.* Исследование влияния функциональных групп полиамфолитов на их взаимодействие с поверхностно-активными веществами // Тез.докл.науч.конф. по общей и прикладной химии. Алма-Ата, 1992. С.47-54.

9. *Shaikhutdinov E., Yermaganbetov M., Kerimkulova A.* Monomers and polymers synthesis based on the vinylacetylenic alcohols // Докл. НАН РК. 2002. № 4. P.65-70.

10. *Ермаганбетов М.Е., Елигбаева Г.Ж., Керимкулова А.Ж.* Синтез новых эфирных производных винилацетиловых пиперидолов // Известия МОН РК, НАН РК. Сер. хим. 2003. №.1. С.95-98.

11. *Торопцева А. М., Белгородская К. В., Бондаренко В. Н.* Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений - Л.: Химия, 1972. С. 416.