

УДК 544-971

Г. А. СЕЙЛХАНОВА, Н. С. АШИМХАН, А. К. ОСПАНОВА

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ ЦИНКА С ПЭИ И ТРИЛОНОМ Б

Исследованы процессы взаимодействия в тройных системах ПЭИ – ионы металлов подгруппы цинка – трилон Б потенциометрическим, кондуктометрическим, вискозиметрическим, ИК-спектроскопическим методами. Установлено, что в тройных системах образуются разнолигандные полимерные комплексы ионов металлов подгруппы цинка, и предложены схемы их формирования.

В плане синтеза новых полимерметаллических комплексов с определенными физико-химическими характеристиками полиэтиленмин как полимерный хелатообразующий реагент и трилон Б ($\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}$), обладающие высокой комплексообразующей способностью, являются перспективными. Полимерные координационные соединения широко используются в качестве катализаторов для многих химических производств, лекарственных препаратов, термо- и механостойких материалов [1,2]. Кроме того, результаты исследования тройных систем могут послужить основой для получения новых эффективных сорбентов ионов токсичных металлов, в частности Hg_2^{2+} и Hg^{2+} [3,4]. Ионы цинка и кадмия, присутствующие в сточных промышленных водах, концентрация которых выше допустимых норм – вредные для живых организмов. В связи с этим проблема очистки воды от ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg_2^{2+} , Hg^{2+} актуальна.

В настоящей работе представлены результаты исследования процессов взаимодействия в тройных системах ПЭИ – ионы металлов подгруппы цинка – трилон Б различными физико-химическими методами.

Потенциометрические исследования проведены на иономере И-130 с использованием хлор-серебряного и стеклянного электродов с точностью измерения $\text{pH} \pm 0,02$ ед. Кондуктометрические исследования выполнены в электролитической ячейке с помощью моста переменного тока Р-5010 с платиновыми электродами. Измерения вязкости осуществлены с помощью вискозиметра Убеллоде с висязим уровнем. ИК-спектры поглощения образцов снимали в таблетках из KBr на спектрофотометре Spectrum BX Series (Perkin Elmer, USA).

Ранее авторами [5] были исследованы двойные системы ПЭИ – ионы металлов подгруппы

цинка. Установлены составы, устойчивость образующихся двойных полимерметаллических комплексов (ПМК), а также термодинамические характеристики процессов их формирования. Полиэтиленминовые комплексы ионов цинка и кадмия водорастворимые, а комплексы ПЭИ с ионами ртути выпадают в осадок в водной среде, но степень их осаждения составляет $\approx 40\text{--}50\%$. В целях эффективного извлечения (повышения степени осаждения) указанных ионов металлов нами был использован в качестве низкомолекулярного лиганда трилон Б, который образует с ними устойчивые комплексы [6].

На рис. 1 представлены кривые потенциометрического титрования систем ПЭИ–ионы металлов трилоном Б. Как видно, добавление комплексона к двойным системам приводит к понижению pH растворов до значения $\text{p} \approx 0,1$

($n = \frac{C_{\text{Na}_2\text{H}_2\text{edta}}}{C_{\text{ПЭИ}}}$ – относительная концентрация три-

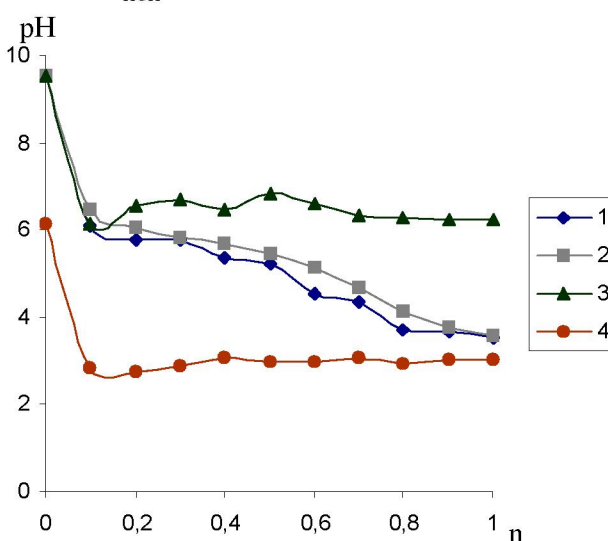


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования систем ПЭИ- Zn^{2+} (1), Cd^{2+} (2), Hg_2^{2+} (3), Hg^{2+} (4) трилоном Б

лона Б). Это, вероятно, объясняется освобождением протонов карбоксильных групп в процессе образования тройных полимерметаллических комплексов, в которых на один ион edta^{4-} приходится два поликатиона. Кроме того, при добавлении комплексона к двойным системам ПЭИ – M^{n+} ($\text{M} = \text{Zn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}, \text{Hg}_2^{2+}$) при относительной концентрации трилона Б выше 0,5 происходит осаждение комплексов.

В целях установления конформационных изменений макромолекулы, координационно связанной с ионом металла, в результате его взаимодействия с комплексоном нами использован метод вискозиметрии. Как показано на рис. 2, вязкость растворов уменьшается по мере добавле-

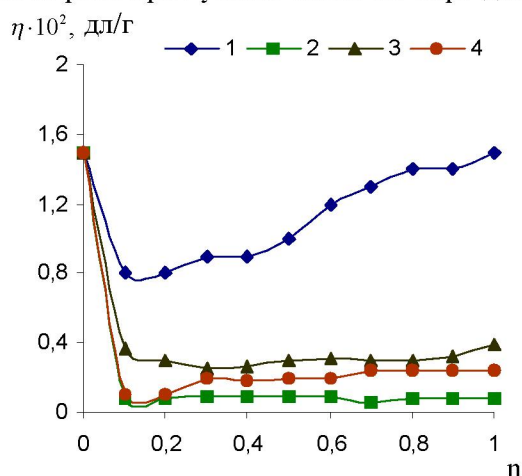


Рис. 2. Кривые вискозиметрического титрования систем ПЭИ- Zn^{2+} (1), Cd^{2+} (2), Hg_2^{2+} (3), Hg_2^{2+} (4) трилоном Б

ния трилона Б до $n \approx 0,1$, что, вероятно, объясняется нейтрализацией заряда на поликатионе вследствие электростатического взаимодействия реагентов, и макромолекула переходит к более компактной форме. Увеличение количества низкомолекулярного лиганда приводит к уменьшению плотности заряда полимерного клубка и возрастанию гидрофобности образующихся комплексов, и, как следствие, происходит их осаждение.

Для подтверждения процессов образования тройных комплексов нами был использован метод кондуктометрического титрования, которым можно исследовать реакции взаимодействия реагентов с образованием осадков.

Кривые титрования ПЭИ- M^{n+} трилоном Б представлены на рис. 3. Добавление трилона Б к двойным системам приводит к увеличению электропроводности растворов. Это, вероятно, обусловлено выделением более подвижных ионов — протонов в процессе взаимодействия реагирую-

щих компонентов. Кроме того, образование тройных полимерметаллических комплексов, как видно из рис. 3, приводит к понижению вязкости за счет уменьшения размеров макромолекулы, при этом подвижность ионов увеличивается, в резуль-

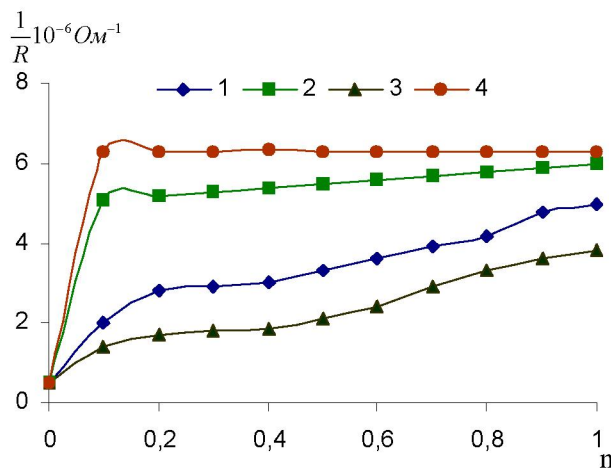


Рис. 3. Кривые кондуктометрического титрования систем ПЭИ- Zn^{2+} (1), Cd^{2+} (2), Hg_2^{2+} (3), Hg_2^{2+} (4) трилоном Б

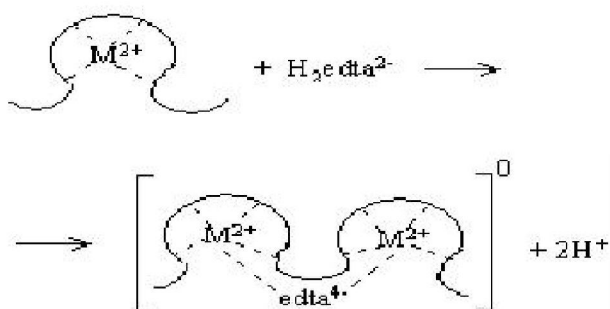
тате чего повышается электропроводность систем.

Сравнение констант устойчивости координационных соединений ионов цинка, кадмия и ртути с трилоном Б и ПЭИ указывает на более высокую прочность комплексов с комплексоном ($\lg\beta(\text{Hg}_2^{2+}\text{-H}_2\text{Edta}^{2-})=21,80$; $\lg\beta(\text{Hg}_2^{2+}\text{-ПЭИ})=2,82$, $\lg\beta(\text{Hg}_2^{2+}\text{-ПЭИ})=4,38$; ($\lg\beta(\text{Zn}^{2+}\text{-H}_2\text{Edta}^{2-})=16,50$; $\lg\beta(\text{Zn}^{2+}\text{-ПЭИ})=11,73$; $\lg\beta(\text{Cd}^{2+}\text{-H}_2\text{Edta}^{2-})=16,46$; $\lg\beta(\text{Cd}^{2+}\text{-ПЭИ})=12,91$) [5,6]. Следовательно, в тройных системах возможно формирование разнолигандных комплексов, в которых ион металла образует координационную связь с азотом иминогрупп полимера, а также, вероятно, и с кислородом карбоксильных групп комплексона. В соответствии с принципом жестких и мягких кислот и оснований Р. Дж. Пирсона [7] иминогруппы и карбоксильные группы относятся к жестким основаниям и соответственно могут «сосуществовать» в одной координационной сфере согласно имеющимся представлениям о симбиозе лигандов [8]. Кроме того, на основании результатов вискозиметрического метода установлено, что анион кислоты электростатически связывается с положительно заряженным ионом металла, координационно связанным с макромолекулой.

На основании результатов исследований с учетом литературных данных можно предположить следующую схему образования тройных ПМК:

Отнесение некоторых характеристических частот (см⁻¹) в ИК-спектрах исходных компонентов и синтезированных комплексов

Соединения	Частоты, см ⁻¹				
	$\nu(\text{NH})$	$\delta(\text{NH})$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{C-N})$
ПЭИ	3500 3300 (3282)	1651 1580	-	-	-
Na ₂ H ₂ edta	-	-	1678	1395	1361 1316
п э и - з н ²⁺ - H ₂ edta ²⁻	3434	1598	-	1399	1325 1282
п э и - с д ²⁺ - H ₂ edta ²⁻	3427	1588	-	1410	1338 1285
п э и - н г ²⁺ - H ₂ edta ²⁻	3428	1596	-	1384	1121
п э и - н г ₂ ²⁺ - H ₂ edta ²⁻	3427	1629 1596	-	1384	1121



Нами были синтезированы четыре тройных полимерметаллических комплекса ионов металлов подгруппы цинка и исследованы их ИК-спектры. В таблице представлены характеристические полосы поглощения функциональных групп реагентов.

Сравнение ИК-спектров поглощения ПЭИ, трилона Б со спектрами комплексов показывает, что деформационные колебания иминогрупп ПЭИ ($\delta(\text{NH})$) в комплексах смещены в низкочастотную область, что свидетельствует, вероятно, об образовании координационной связи М—N. При этом происходит удлинение связи N—H и, как следствие, уменьшение частоты колебания данной группы атомов. В спектрах синтезированных ПМК происходят значительные изменения валентных колебаний функциональных групп трилона Б: смещение, отсутствие полос поглощения и изменение их интенсивности, что, вероятно, обусловлено их участием в образовании связей в комплексах (ν_{as} и ν_{s} – асимметричные и симметричные валентные колебания).

Таким образом, формирование разнолигандных полимерных комплексов осуществляется за счет реализации координационной (ковалентной)

и ионной связей. Кроме того, вероятно, в стабилизации образующихся координационных соединений играют определенную роль и гидрофобные силы, что является характерным в процессах комплексообразования с участием полимерных лигандов.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ергожин Е.Е., Уткелов Б.А.* Хелатные полимерные реагенты. Алматы: Ғылым, 1998. 248 с.
2. *Бектуров Е.А., Кудайбергенов С., Хамзамулина Р.Э.* Катионные полимеры. Алматы: Наука, 1986, 160 с.
3. Патент РК №11822, кл. С 02 А 1/62, 2002. Способ очистки промышленных и бытовых сточных вод от ионов ртути / *Оспанова А.К., Сейлханова Г.А., Оспанов Х.К., Абилов Ж.А., Амиргалиева Т.А.*
4. Патент РФ №2101370, С 22 В 3/24, 1998. Способ сорбции тяжелых металлов из водных растворов / *Анненкова В.З., Анненкова В. М., Хабибулина А.Г.*
5. *Оспанова А.К.* Термодинамика процессов комплексообразования полиэтиленimina с ионами Zn (II) и Cd (II) // Материалы международной научно-практ. конференции «Химия, наука, образование, промышленность» Павлодар, 2001. С. 290-295.
6. *Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д.* Комплексоны. М: Химия, 1970. 417 с.
7. *Лирсон Р.Дж.* Жесткие и мягкие кислоты и основания // *Успехи химии.* 1971. Т.4, вып.7, С. 1259-1282.
8. *Фридман Я.Д.* Устойчивость смешанных комплексных соединений в растворах. Фрунзе: Илим, 1971. 181 с.

Резюме

ПЭИ – мырыш топшасындағы металл иондары – трилон Б тұратын үштік жүйелері потенциалдік, кондуктометрлік, вискозиметрлік әдістермен зерттелді. Берілген үштік жүйелерде мырыш топшасындағы металл иондарымен әртүрлі лигандты полимерлі комплексе түзілетіні анықталды және олардың әрекеттесу сызбасы ұсынылды.

Казахский национальный университет
им. аль-Фараби,
г. Алматы

Поступила 14.03.2006 г.