

УДК 541

ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ПОЛИ-N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ НА ИОНЫ КОБАЛЬТА И МЕДИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Бегиева М.Б., Малкандуев Ю.А., Хараев А.М., Мамбетова Ф.А.

*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,
Нальчик, e-mail: bsk@kbsu.ru*

Комплексообразующие свойства гомополимера поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (пДААУК, с $M_n = 14000$) были исследованы спектрофотометрическим методом с использованием водных растворов солей низкомолекулярных электролитов $CuSO_4$ и $CoCl_2$ на катионы Cu^{2+} и Co^{2+} . Полимер – поли-N,N-диаллиламиноэтановую кислоту (ДААУК) получали реакцией радикальной полимеризации в водной среде. Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента проводили в выбранных оптимальных условиях λ_{max} , $pH = const$ увеличением концентрации реагента для полноты связывания ионов металлов в исследуемый комплекс. Для определения состава комплекса установлено минимальное количество реагента, необходимое для полного связывания определяемого иона металла в комплекс. Приведены данные ИК-спектроскопии для гомополимера и соответствующих комплексов. Определены условия образования продуктов взаимодействия полимера с ионами меди и кобальта, что позволяет управлять характеристиками комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты.

Ключевые слова: водорастворимые полиэлектролиты на основе алкилированных аминокислот, полимер, мономер, комплекс

RESEARCH COMPLEXING OF PROPERTIES OF POLY – N, N-DIALLILAMINOETANOVOYAYA ACID ON COBALT AND COPPER IONS IN WATER SOLUTION

Begieva M.B., Malkanduev Y.A., Charaev A.M., Mambetova F.A.

Kabardino-Balkar State University, Nalchik, e-mail: bsk@kbsu.ru

Complexing properties of a homopolymer of poly-N, N-diallilaminoetanovaya acid (pDAAUA, with $MW = 14000$) were investigated by a spektrofotometrichesky method with use of water solutions of salts of low-molecular electrolytes $CuSO_4$ and $CoCl_2$ on cations Cu^{2+} and Co^{2+} . Polymer – poly-N, N-dallilaminoetanovaya acid (DAAUA) received reaction of radical polymerization in the water environment. Research of dependence of optical density from concentration of reagent conducted in the chosen optimum conditions λ_{max} , $pH = const$, increasing the concentration of reagent for completeness of binding of ions of metals in a studied complex. To determine the composition of the complex is set minimum amount of reagent required for complete binding of the metal ion in the defined range. The data of IR spectroscopy for the homopolymer and the appropriate facilities. Conditions of formation of products of interaction of polymer with copper and cobalt ions that allows to operate characteristics of complexing properties of poly-N,N-diallilaminoetanovaya acid are defined.

Keywords: Water-soluble polyelectrilytes on a basis alkylated amino acids, polymers, a monomers, complexing

В настоящее время синтетические полиэлектролиты играют важную роль в науке, технике, медицине. При этом наблюдается постоянное расширение сфер применения и использования полимеров этого класса. Важное место в ряду синтетических полиэлектролитов занимают полимеры и сополимеры на основе диаллильных мономеров, которые могут быть использованы в качестве коагулянтов, флокулянтов, структураторов почв, при производстве бумаги, в текстильной промышленности и нефтедобыче, дубящими агентами при производстве кож, а также для очистки питьевых и сточных вод [4, 6]. Развитие различных отраслей народного хозяйства выдвигает перед наукой и промышленностью новые задачи по расширению ассортимента полиэлектролитов, которые обладали бы целым комплексом ценных свойств, в том числе и комплексообразующими. Актуальность проблемы состоит в исследовании возможности

вступать в реакции комплексообразования водорастворимого полиэлектролита поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты, содержащего свободные карбоксильные группы с ионами переходных металлов. Связано это не только с технологиями концентрирования и выделения ионов металлов из растворов и водоочистки, но также и с проблемами создания биологических систем. Медь и кобальт называют «металлами жизни», комплексы которых с аминокислотами используют в составе металлоферментов, обеспечивающих нормальный ход огромного числа биохимических реакций, связанных с явлениями кроветворения.

В связи с этим целью работы являлось исследование комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты на ионы меди и кобальта при низких концентрациях полимера и ионов металлов в растворе, установлению на ее основе закономерностей влияния химиче-

ского строения полимера, состава комплекса, природы иона, pH среды, концентрации реагента, времени стояния растворов спектофотометрическим методом.

Экспериментальная часть

Поли-N,N-диаллиламиноэтановую кислоту получали алкилированием α -аминоэтановой кислоты хлористым (бромистым) аллилом в водно-спиртовом растворе [2, 5]. Исследования комплексообразующих свойств поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты с ионами кобальта и меди при различных значениях pH среды, концентрации реагента и время стояния растворов проводили согласно методике [1].

Результаты исследования и их обсуждение

Комплексообразующие свойства гомополимера поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (пДААУК, с ММ = 14000) были исследованы спектрофотометрическим методом с использованием водных растворов солей низкомолекулярных электролитов CuSO_4 и CoCl_2 на катионы Cu^{2+} и Co^{2+} .

Комплексообразующие свойства на катионы Cu^{2+} и Co^{2+} в водных растворах исследовали определением зависимости оптической плотности растворов от длин волны и зависимости оптической плотности от

концентрации реагента (водный раствор полимера).

Исследование зависимости оптической плотности от длин волны проводили приготовлением серии растворов в интервале концентрации солей металлов 0,01–0,1 М, 0,1–1 %-го раствора полимера, раствора комплекса, pH растворов приближали к кислотности раствора комплекса с реагентом (R). В этих условиях были определены максимальные значения длин (λ_{max}) оптической плотности (A) водных растворов и комплекса, где на зависимостях появлялся один пик поглощения, математическая обработка результатов производилась методом наименьших квадратов (рис. 1–4). Как видно из рис. 1, 2, максимальные значения λ_{max} находятся в интервале $\lambda_{\text{max}} = 590\text{--}625$ нм для ионов Cu^{2+} и $\lambda_{\text{max}} = 450\text{--}480$ нм для ионов Co^{2+} . Исследование зависимости оптической плотности от концентрации реагента проводили в выбранных оптимальных условиях λ_{max} , pH = const увеличением концентрации реагента для полноты связывания ионов металлов в исследуемый комплекс. Для этого приготовили серию растворов и определили значения оптической плотности, затем построили график зависимости $D = f(c)$.

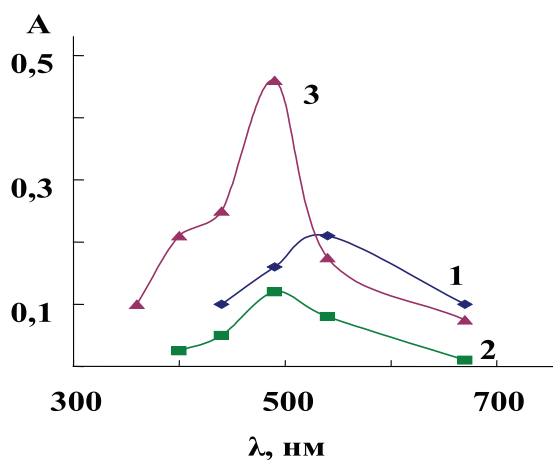


Рис. 1. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны:
1 – 0,01 М раствор соли кобальта CoCl_2 ;
2 – раствор полимера; 3 – раствор комплекса

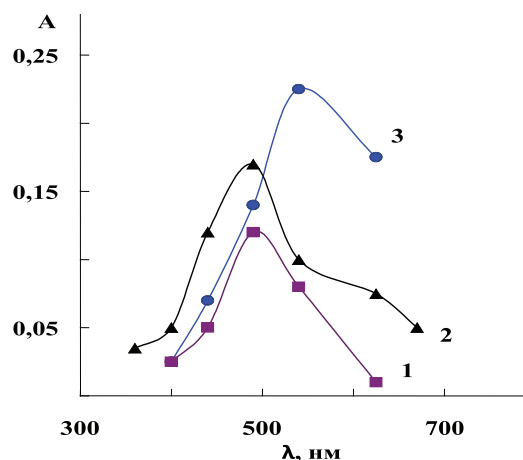


Рис. 2. Зависимость оптической плотности раствора от длины волны:
1 – 0,01 М раствор соли меди CuSO_4 ;
2 – раствор полимера; 3 – раствор комплекса

Из рис. 3, 4 видно, что для комплексообразования раствора соли требуется такое количество реагента, равное значению на оси абсцисс соответствующее точке перегиба. Это минимальное количество реагента, необходимое для полного связывания определяемого иона металла в комплекс.

Зависимости оптической плотности от концентрации водных растворов солей, фиксированных значений pH среды (2 и 10),

а также времени стояния раствора (48 часов) носили линейный характер, что свидетельствует о подчинении анализируемого вещества закону Бугера–Ламберта–Бера [3]. Увеличение концентрации полимера в раствор соли приводит к увеличению интенсивности полосы поглощения, при этом интенсивность растет с повышением концентрации полимера. Увеличение и некоторое смещение максимума поглощения

существенно влияет на полноту связывания ионов металла в комплекс. Дальнейшие исследования зависимости оптической плотности от концентрации водорастворимого

полимера проводили в выбранных оптимальных условиях ($\lambda_{\max} = 490\text{ нм}$ для ионов Co^{+2} и $\lambda_{\max} = 625\text{ нм}$ для ионов Cu^{+2} , при $\text{pH} = 5-6$) при увеличении концентрации полимера.

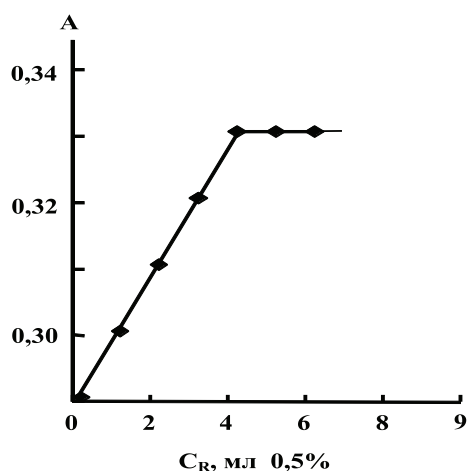


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов комплекса от концентрации реагента для Co^{+2}

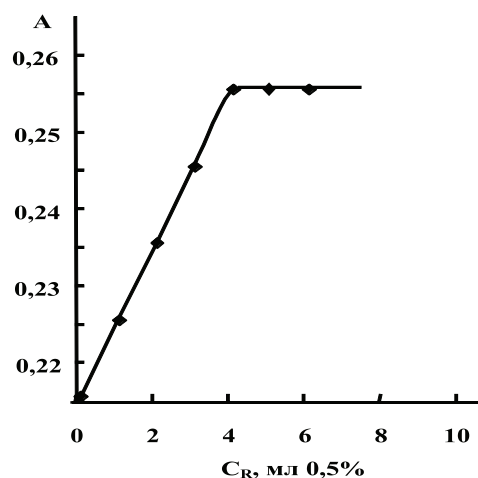
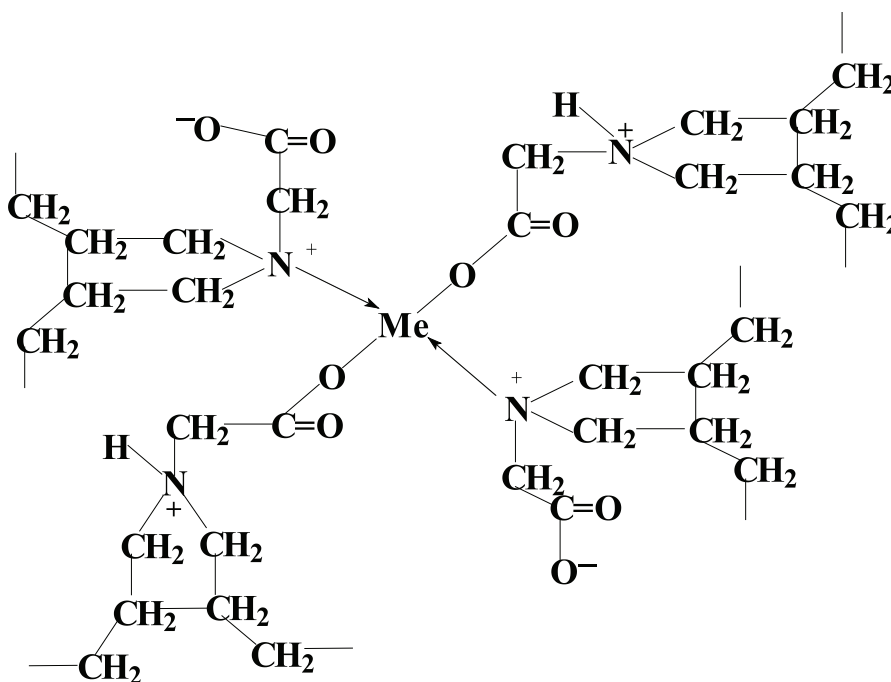


Рис. 4. Зависимость оптической плотности растворов комплекса от концентрации реагента для Cu^{+2}

Как видно из рис. 3, 4, с увеличением концентрации реагента оптическая плотность растет во всех рассмотренных случаях до определенных значений и далее остается постоянной величиной, что свидетельствует

об образовании устойчивого комплекса. Каждый двухвалентный ион металла взаимодействует с двумя свободными карбоксильными группами, образуя хелатные связи, что характерно для d-элементов (схема).



Схема

Для дальнейшего изучения комплекса пДААУК с Cu^{+2} и комплекса пДААУК с Co^{+2} продукт взаимодействия был выделен в твердом виде осаждением его из водного раство-

ра в десятикратный избыток ацетона. Высушенный осадок представляет собой твердое вещество серо-зеленого цвета в случае с Cu^{+2} и светло-сиреневого цвета в случае с Co^{+2} .

Сравнение ИК-спектров продукта взаимодействия полимера с ионами металлов и полимера показывает, что пДААУК в основном строение полимера не претерпевает существенных изменений, однако наблюдается некоторое смещение полос поглощения. Спектр пДААУК (рис. 5) содержит все полосы, характерные для за-

мещенного пирролидинового цикла, кроме того, интенсивная полоса 1578 см^{-1} принадлежит карбоксилат аниону, а слабые полосы в области $2830\text{--}2940\text{ см}^{-1}$ относятся к аммониевому катиону. Широкая интенсивная полоса в области 3440 см^{-1} указывает на присутствие в образце небольшого количества воды.

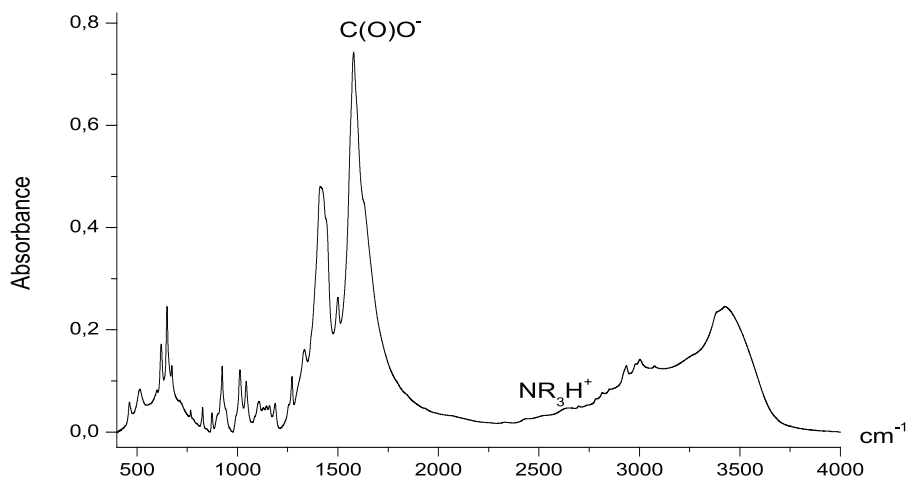


Рис. 5. ИК-спектр поли-*N,N*-диаллиламиноэтановой кислота (пДААУК) – *m. KBr ф 9561*

На ИК-спектре выделенного комплекса пДААУК с Cu^{+2} слабо проявляется ион SO_4^{-2} в области $1100\text{--}1050\text{ см}^{-1}$, интенсивная полоса 1578 см^{-1} , которая принадлежит карбоксилат аниону, смещена

в область полосы 1630 см^{-1} и имеет достаточно высокую интенсивность и сложный контур, что свидетельствует о взаимодействии ионов Cu^{+2} с молекулами полимера (рис. 6).

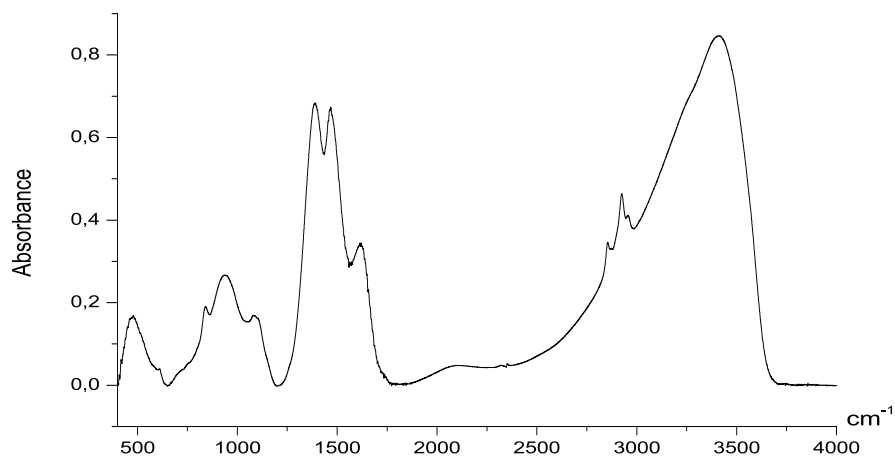


Рис. 6. ИК-спектр выделенного комплекса пДААУК с Cu^{+2} – *m. KBr ф 9561*

Спектр комплекса пДААУК с Co^{+2} (рис. 9) почти идентичен спектру комплекса пДААУК с Cu^{+2} в области поглощения карбоксилат иона, однако наблюдается нарушение относительных интенсивностей полос в области $1700\text{--}1350\text{ см}^{-1}$. Кроме того, заметно изменение в области $1000\text{--}1100\text{ см}^{-1}$, что указывает на образование комплекса за счет взаимодействия карбоксильных групп с ионами кобальта.

Выводы

1. Анализ спектрометрических данных свидетельствует о том, что синтезированный водорастворимый полиэлектролит поли-*N,N*-диаллиламиноэтановая кислота обладает достаточно высокими комплексообразующими свойствами на двухвалентные катионы металлов Cu^{+2} и Co^{+2} .

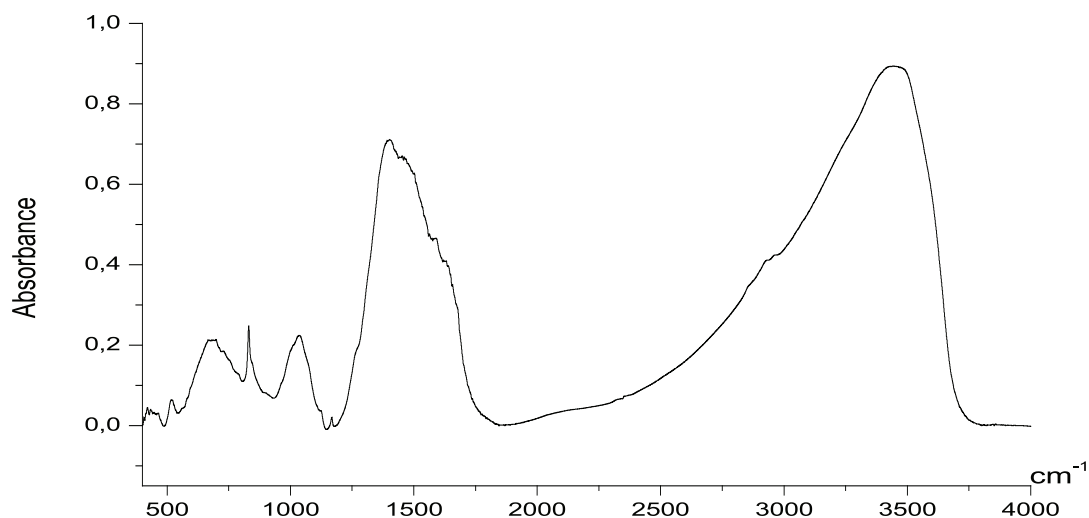


Рис. 7. ИК-спектр выделенного комплекса пДААУК с Co^{+2} -т.КBr ф 9561

2. Установлена возможность регулирования процесса комплексообразования поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты с катионами металла в широком интервале внешних условий.

Авторы благодарят сотрудников ЦКП «Рентгеновская диагностика материалов» и НОЦ «Полимеры и композиты» при КБГУ им. Х.М. Бербекова за оказанную помощь в проведении исследований.

Список литературы

1. Алакаева Л.А. Спектрофотометрические методы исследования комплексных соединений: учебное пособие. – КБГУ, 2003. – 62 с.
2. N,N-диаллиламиноэтановая кислота и полимеры на ее основе / А.А. Альмова, М.Б. Бегиева, А.М. Хараев, Н.А. Сивов, Ю.А. Малкандуев // Известие. высш. учебных заведений Северо-Кавказский регион. – Ростов-н/Д., 2012. – № 3. – С. 53–58.
3. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1976. – 378 с.
4. Кabanov В.А., Topchiev Д.А. Полимеризация ионизирующихся мономеров. – М.: Наука, 1975. – С. 224.
5. Патент № 2439 086(РФ) заявка № 2010119316 /04 от 13.05.2010.
6. Topchiev Д.А., Малкандуев Ю.А. Катионные полиэлектролиты ряда поли-N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов: Особенности процессов образования, свойства и применения. – Нальчик, 1997. – С. 240.

References

1. Alakaeva L.A. Spectrophotometric methods for the study of complex compounds. Textbook. KBSU-2003, 62 p.
2. Almova A.A., Begieva M.B., Kharayev A.M., Sivov N.A., Malkanduev Y.A. N,N-diallilaminoetanovaya acid and polymers based on it. Izvestie.Vyssh. educational institution of the North-Caucasus region, no. 3, Rostov-on-Don, 2012, pp. 53–58.
3. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. A Practical Guide to photocolorimetry and spectrophotometric methods of analysis. L., «Chemistry», 1976. 378 p.
4. Kabanov V.A., Topchiev D.A. Polymerization of ionizable monomers. Moscow: Nauka, 1975. 224 p.
5. The patent № 2439 086 (RF) application no. 2010119316/04 of 13.05.2010.
6. Topchiev D.A., Malkanduev Y.A. Cationic polyelectrolytes several poly-N, N-dialkyl-N, N-diallilammony halides: Features of the formation, properties and applications. Nalchik. 1997. 240 p.

Рецензенты:

Беев А.А., д.х.н., профессор, зав. кафедрой химии Кабардино-Балкарской государственной сельскохозяйственной академии им. В.М. Кокова, г. Нальчик;

Утижев А.З., д.с.-х.н., профессор, Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия им. В.М. Кокова, г. Нальчик.

Работа поступила в редакцию 25.07.2013.