

Л. П. Олійник, О. І. Макота, З. М. Комаренська, Н. Л. Бернацька
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізичної, аналітичної та загальної хімії
olijnik.lilianna@gmail.com

ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ЙОНІВ КОБАЛЬТУ (II) З ПОЛІАКРИЛОВОЮ КИСЛОТОЮ

<https://doi.org/>

Досліджено комплексоутворення йонів кобальту (II) з поліакриловою кислотою, їх вплив на розміри клубка макромолекули поліакрилової кислоти та концентрацію у ній мономерних ланок. Показано, що у разі проведення реакції за температури 20–30 °C утворюється комплекс, в якому йон кобальту зв'язує дві карбоксильні групи поліакрилової кислоти. Зв'язуванню третьої карбоксильної групи в комплекс перешкоджає достатньо велика гнучкість ланцюга поліакрилової кислоти. Підвищення температури значно збільшує гнучкість ланцюга. Утворення комплексів за підвищеної температури відбувається згідно із першим порядком за йоном кобальту (II) та йоном гідроксиду і нульовим порядком – за поліакриловою кислотою. Зміна концентрації мономерних ланок у клубку макромолекули поліакрилової кислоти під час комплексоутворення з йоном кобальту (II) відбувається відповідно до першого порядку.

Ключові слова: комплексоутворення; йони кобальту (II); поліакрилова кислота; мономерні ланки; гнучкість макромолекули.

Вступ

Карбоксилвмісні полімери використовують у процесах очищення води від йонів металів [1, 2], розділення солей важких металів [3, 4] та в інших випадках. Тому взаємодію солей металів, а також їх комплексів із полімерами широко використовують сьогодні. Полімери із функціональними групами використовують для одержання частинок металів і їх оксидів із визначеними розмірами у вигляді стабільних водних дисперсій [5, 6]. Стійкість таких дисперсій залежить від міцності зв'язку між поверхнею частинки і полімером та від гідрофільності полімеру. Відповідно, на стабільність дисперсій впливає взаємодія йонів металів із полімерами, оскільки змінює структуру макромолекули в розчині та фізико-хімічні характеристики полімеру. Дослідження взаємодії йонів кобальту із поліетиленіміном дало змогу знайти константи рівноваги комплексів йонів металу з аміногрупами полімеру [7].

Координаційне число катіона металу залежить від концентрації реагентів у водному розчині і рН середовища. В результаті взаємодії поліакрилової кислоти із перхлоратом гексаамінкобальту утворюється тризарядний катіон за типом йонних пар, які містять йон поліакрилату [8]. Проте проведені дослідження не повністю описують реакцію йона металу із карбоксилвмісними полімерами, особливо в розбавлених розчинах, також не здійснювалось систематичне дослідження впливу розмірів клубка макромолекули на ступінь зв'язку йонів металу функціональними групами полімеру.

Мета цієї роботи – вивчення комплексоутворення йона кобальту (II) з поліакриловою кислотою за різного значення рН середовища та температури, впливу ступеня зв'язку карбоксильних груп поліакрилової кислоти йонами кобальту (II) на розмір глобули макромолекули і концентрацію в ній мономерних ланок

Матеріали та методи досліджень

Для вивчення процесу комплексоутворення використовували поліакрилову кислоту (х.ч.), одержану радикальною полімеризацією у водному розчині, переосажену соляною кислотою і висушену за кімнатної температури. Молекулярна маса поліакрилової кислоти, знайдена віскозиметричним методом, становить $1,1 \cdot 10^6$. Хлорид кобальту марки х.ч. без додаткового очищення. Для приготування сумішей готували водні розчини поліакрилової кислоти концентрацією 5–10 % і хлориду кобальту (II) концентрацією 10 %. Розчини поліакрилової кислоти доводили до pH 6–8 розчином лугу і краплями додавали розраховану кількість розчину хлориду кобальту, поступово коригуючи pH середовища так, щоб не утворилась дисперсія гідроксиду кобальту (II) або нерозчинних солей кобальту із поліакриловою кислотою. Після одержання суміші її pH доводили до необхідного розчином гідроксиду натрію. Суміш витримували 1–1,5 год, перемішуючи, і за необхідності коригували pH.

Оптичну густину одержаних розчинів вимірювали на спектрофотометрі Specord M-40. У разі надзвичайно високої оптичної густини розчинів комплексів їх у декілька разів розбавляли дистильованою водою. Реальну оптичну густину переобчислювали з урахуванням розбавлення. В'язкість розчинів поліакрилової кислоти і її сумішей з хлоридом кобальту (II) вимірювали на віскозиметрі Бішофа за 22, 25 °C.

Для проведення експериментів за 72 °C розчин поліакрилової кислоти з pH, близьким до заданого, нагрівали, перемішуючи, до необхідної температури, пізніше до нього додавали краплями 1–2 мл розчину хлориду кобальту (II) і коригували pH 1–5 краплями 10 % розчину гідроксиду натрію до заданого значення. В ході процесу брали проби об'ємом 10 мл, які швидко охолоджували льодом. Оптичну густину і в'язкість розчинів вимірювали, як описано вище.

Результати досліджень та їх обговорення

Багатоосновні кислоти у разі їх значного надлишку утворюють комплекси з йоном кобальту (II) в широкому діапазоні pH. Розрахунок концентрації гідроксокомплексів і комплексів кобальту (II) зі щавлевою кислотою за п'ятикратного надлишку останньої та з урахуванням констант комплексів наведено у [9].

Як показано на рис. 1, за pH 6–10 щавлева кислота майже повністю дисоційована, концентрація комплексу кобальту із трьома молекулами оксалату практично дорівнює початковій концентрації йонів кобальту (II), а концентрація гідроксокомплексів кобальту (II) практично дорівнює нулю. Це дає підстави вважати, що в цьому діапазоні pH за надлишкової концентрації поліакрилової кислоти йони кобальту (II) будуть фактично повністю зв'язані в комплекс. Справді, в таких умовах не спостерігається випадання гідроксиду кобальту (II). Йон кобальту (II) утворює комплекси, які містять від двох до чотирьох карбоксильних груп, з оцтовою, щавлевою, малеїною, малоновною, піровиноградною і лимонною кислотами [10].

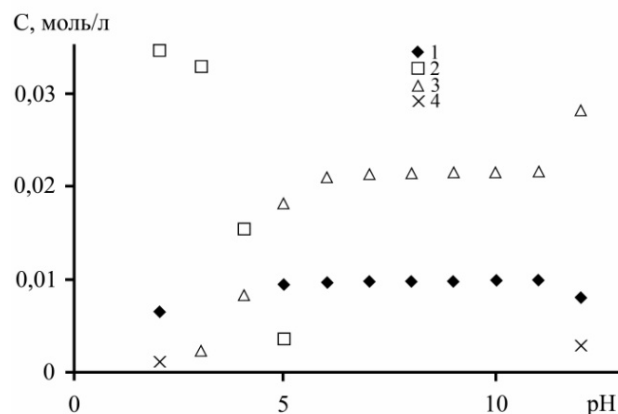


Рис. 1. Залежність концентрації іонізованої OxH^- (1), Ox^{2-} (2) щавлевої кислоти з йоном кобальту (3) та із комплексами гідроксильного йона $[\text{CoOH}]^+$ (4) від pH середовища за початкових концентрацій щавлевої кислоти 0,05 моль/л і йона кобальту (II) 0,01 моль/л

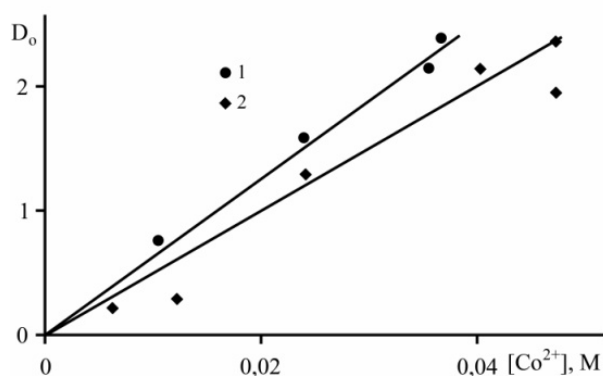


Рис. 2. Залежність оптичної густини розчину йонів кобальту (II) і поліакрилової кислоти від початкової концентрації йонів кобальту (II) в розчині. Концентрація поліакрилової кислоти 9,4 г/л, pH 9,3. Температура 22 (1) та 25 °C (2). Довжина хвилі 364 нм

На рис. 2 наведено залежність оптичної густини розчину йонів кобальту (II) і поліакрилової кислоти від початкової концентрації йонів кобальту (II) в розчині за концентрації поліакрилової кислоти 9,40 г/л, рН 9,3, температури 22 (1) та 25 °С(2) і довжини хвилі 364 нм. Зміна забарвлення розчину, який містить йони кобальту (II), та значне зниження в'язкості розчину комплексу поліакрилової кислоти із йонами кобальту (II) порівняно із в'язкістю розчину поліакрилової кислоти цієї самої концентрації за еквівалентного рН середовища та йонної сили розчину вказують на утворення комплексу. Лінійна залежність оптичної густини розчину від початкової концентрації йонів кобальту (II) в розчині (рис. 2) свідчить, що переважає утворення комплексу одного типу. Збільшення концентрації йонів кобальту (II) до 0,1 моль/л у розчині поліакрилової кислоти приводить до утворення стійкого осаду.

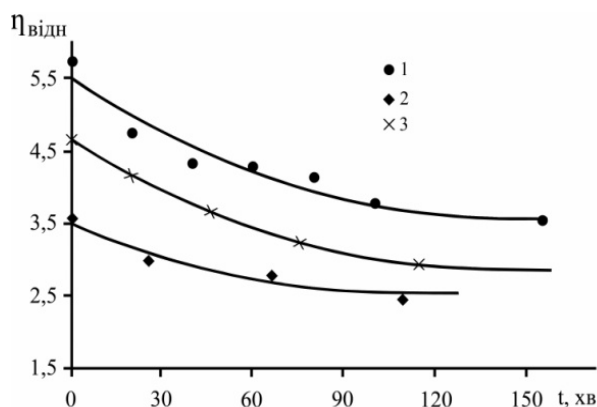


Рис. 3. Зміна відносної в'язкості розчину комплексу кобальту (II) з поліакриловою кислотою з часом за температури 72 °С та рН 9,3.

Концентрація йонів кобальту (II) 4,2 ммоль/л, поліакрилової кислоти 85 (1), 74,5 (2) і 42,5 г/л (3)

На рис. 3 наведено зміну відносної в'язкості розчину комплексу кобальту (II) з поліакриловою кислотою з часом за початкової концентрації йонів кобальту (II) 4,2 ммоль/л, поліакрилової кислоти 85 (1), 74,5 (2) і 42,5 г/л (3), рН 9,3 і температури 72 °С. Як видно з рис. 3, нагрівання розчину комплексу кобальту (II) з поліакриловою кислотою за 72 °С приводить до подальшого збільшення оптичної густини в діапазоні довжин хвиль 300–470 нм і зниження в'язкості системи.

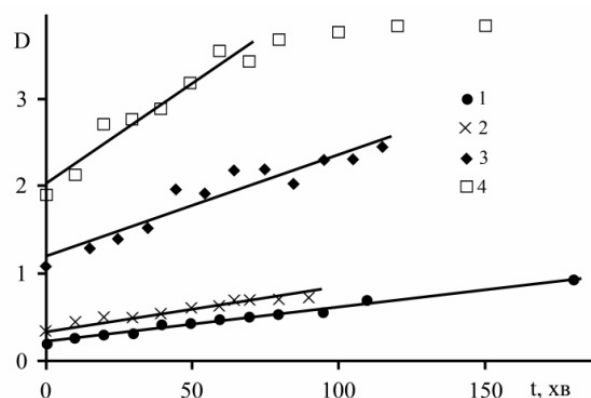


Рис. 4. Залежність зміни оптичної густини розчину комплексу кобальту (II) з поліакриловою кислотою в часі. Концентрація поліакрилової кислоти 6,7 г/л, йонів кобальту (II) 2,09 (1), 4,16 (2), 8,24 (3) і 16,2 ммоль/л (4), рН 9 і температура 72 °С

На рис. 4 показано залежність зміни оптичної густини розчину комплексу кобальту (II) з поліакриловою кислотою в часі за початкової концентрації поліакрилової кислоти 6,7 г/л, йонів кобальту (II) 2,09 (1), 4,16 (2), 8,24 (3) і 16,2 ммоль/л (4), рН 9 і температури 72 °С. Як видно з рис. 4, оптична густина системи на початковій ділянці збільшується практично лінійно, досягаючи максимуму через 2–10 год залежно від рН середовища і початкової концентрації йонів кобальту (II) в системі. Такі зміни в системі, очевидно, зумовлені тим, що у разі проведення реакції за температури 20–25 °С утворюється комплекс, в якому йон кобальту (II) зв'язує дві карбоксильні групи поліакрилової кислоти. Зв'язуванню третьої карбоксильної групи в комплекс перешкоджає достатньо велика жорсткість ланцюга поліакрилової кислоти і те, що заряд йона комплексу кобальту (II) знижується від 2+ до нуля після приєднання двох карбоксильних груп. Підвищення температури істотно збільшує гнучкість ланцюга макромолекули та швидкість відривання молекул води, зв'язаної в комплекс йоном кобальту (II).

Лінійна залежність зміни оптичної густини розчинів комплексів з часом (рис. 4) дала змогу розрахувати швидкість процесу на початковій ділянці кінетичної кривої. Швидкість процесу зростає зі збільшенням початкової концентрації йонів кобальту (II) в системі та рН середовища. Порядки реакції, розраховані за залежністю початкової швидкості процесу від концентрації реагентів у логарифмічних координатах, дорівнюють $1,07 \pm 0,12$

за йоном кобальту (II) і $0,9 \pm 0,2$ за йоном гідроксиду. Швидкість процесу практично не залежить від початкової концентрації поліакрилової кислоти в системі.

Про структурні зміни макромолекули поліакрилової кислоти, зв'язаної з йонами кобальту (II) в розчині, та їх вплив на можливість перебігу реакції між карбоксильними групами поліакрилової кислоти і йоном кобальту (II) можна стверджувати на підставі зміни в'язкості розчинів, які містять різні концентрації йонів кобальту. Тому метою цієї роботи було дослідження відносної в'язкості розчинів комплексів йонів кобальту (II) із поліакриловою кислотою, одержаних за температури 22 і 72 °C після досягнення максимуму оптичної густини розчину. Збільшення початкової концентрації йонів кобальту в суміші призводило до зниження відносної в'язкості розчину в обох випадках.

У роботах [11, 12] подано вирази, які описують залежність відносної в'язкості розчину полімеру від його характеристичної в'язкості та дають змогу оцінити характеристичну в'язкість і об'єм макромолекули в розбавленому розчині. Рівняння (1) описує залежність об'єму клубка макромолекули від молекулярної маси і якості розчинника:

$$V_{\text{macr}} = \eta_{\text{sp}}^0 M / N_A = KM^{\alpha} / N_A \quad (1)$$

V_{macr} – об'єм макромолекули клубка в розчині; $[\eta]$ – характеристична в'язкість; M – молекулярна маса полімеру; N_A – число Авогадро; K і α – константи в рівнянні Марка–Хаувинка.

З виразу (1) одержано рівняння, яке описує концентрацію мономерних ланок в одиниці об'єму клубка макромолекули:

$$N_{\text{macr}} / V_{\text{macr}} = N_A / (KM_1)(N_{\text{macr}}M_1)^{-\alpha} \quad (2)$$

де M_1 – молекулярна маса ланки поліакрилової кислоти; N_{macr} – кількість мономерних ланок у макромолекулі.

Значення N_{macr} і M_1 для поліакрилової кислоти із заданою молекулярною масою сталі. Величина α залежить від якості розчинника, а йони кобальту (II), зв'язані в комплекс поліакриловою кислотою, фактично змінюють якість кислоти, тому α повинно залежати від кількості

зв'язків, які утворюються між йоном кобальту (II) і карбоксильними групами поліакрилової кислоти в клубку макромолекули. За низького співвідношення початкової концентрації йонів кобальту до початкової концентрації карбоксильних груп можна вважати, що практично всі йони кобальту (II) зв'язані в комплекс із поліакриловою кислотою і значення α залежатиме від концентрації йонів кобальту (II). Оскільки йони кобальту (II) знижують розчинність комплексу, значення α повинно зменшуватись зі збільшенням вмісту йонів кобальту (II) в одній макромолекулі. Можна вважати, що значення α лінійно залежить від співвідношення початкової концентрації карбоксильних груп до початкової концентрації йонів кобальту (II):

$$\alpha = A - B \frac{[Co^{2+}]}{[-COOH]}, \quad (3)$$

де A і B – константи.

Перетворивши вираз (2), одержуємо рівняння:

$$\lg(N_{\text{macr}} / V_{\text{macr}}) = (\lg(N_A / KM_1)) - (A - B \frac{[Co^{2+}]}{[-COOH]}) \lg(N_{\text{macr}} M_1). \quad (4)$$

Об'єднавши сталі величини, отримаємо:

$$\lg(N_{\text{macr}} / V_{\text{macr}}) = \left\{ (\lg(N_A / KM_1)) - A \lg(N_{\text{macr}} M_1) \right\} - \left\{ B \lg(N_{\text{macr}} M_1) \right\} \frac{[Co^{2+}]}{[-COOH]}. \quad (5)$$

На рис. 5 подано залежність мономерних ланок поліакрилової кислоти в одиниці об'єму клубка макромолекули в розчині від відношення початкової концентрації йонів кобальту (II) до початкової концентрації ланок поліакрилової кислоти в розчині за початкової концентрації поліакрилової кислоти 42,5 і 85 г/л, рН 9,3, температури 22(1), 72 °C(2) і в твердій поліакриловій кислоті (3).

Як видно із рис. 5, за співвідношення $\frac{[Co^{2+}]}{[-COOH]}$, що не перевищує розчинності комплексу, зберігається практично лінійна залежність концентрації мономерних ланок поліакрилової кислоти в клубку макромолекули від цього відношення. Коефіцієнти кореляції становлять 0,929 і 0,965 для комплексів, одержаних за 22 і 72 °C відповідно. Значення $\{(\lg(N_A / KM_1)) - A \lg(N_{\text{macr}} M_1)\}$ дорівнюють 22,5

± 2.0 в обох випадках, а $\{B \lg(N_{\text{макр}} M_1)\}$ – 606 і 785 для комплексів, одержаних за 22 і 72 °C відповідно.

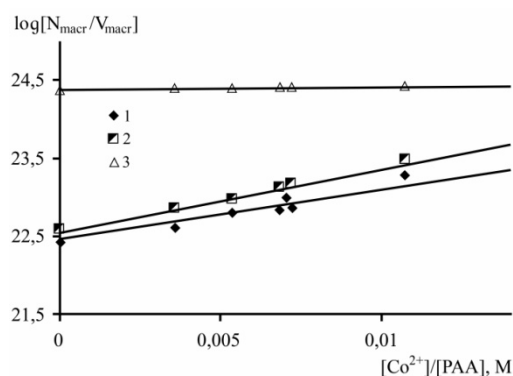


Рис. 5. Напівлогарифмічна залежність мономерних ланок поліакрилової кислоти в одиниці об'єму клубка макромолекули в розчині від відношення початкової концентрації йонів кобальту (II) до початкової концентрації ланок поліакрилової кислоти в розчині за рН 9,3, температури 22 (1), 72 °C (2) і в твердій поліакрилової кислоті (3)

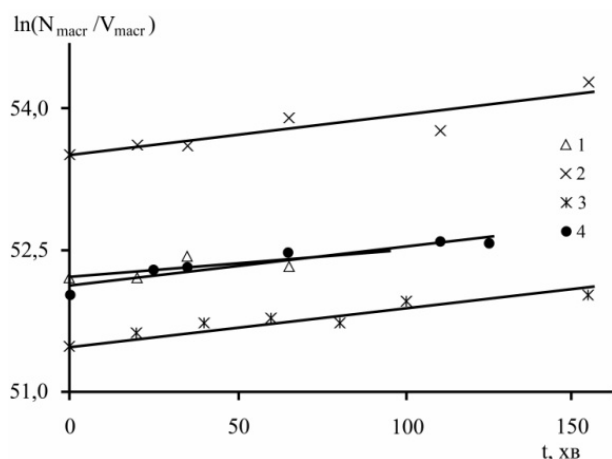


Рис. 6. Зміна в часі логарифма концентрації кількості мономерних ланок поліакрилової кислоти в одиниці об'єму клубка макромолекули за концентрації поліакрилової кислоти 85 (1,2) і 42,5 г/л (3,4), йонів кобальту (II) 4,2 (1,3) і 8,4 ммоль/л (2,4), рН 9,3 і температури 72 °C

На рис. 6 зображено зміну в часі логарифма концентрації кількості мономерних ланок поліакрилової кислоти в одиниці об'єму клубка макромолекули за початкової концентрації поліакрилової кислоти 85 (1,2) і 42,5 г/л (3,4), йонів кобальту (II) 4,2 (1,3) і 8,4 ммоль/л (2,4), рН 9,3 і температури 72 °C.

Дослідження зміни концентрації мономерних ланок поліакрилової кислоти в клубку макромолекули показало, що процес відбувається відповідно до першого порядку за ланками поліакрилової кислоти, про що свідчить лінійна залежність концентрації мономерних ланок у клубку макромолекули від часу (рис. 6). Коефіцієнти кореляції прямих перевищували 0,8, що більше від практичного значення для рівня значущості 0,01, а константа швидкості першого порядку дорівнює $0,0040 \pm 0,0006 \text{ хв}^{-1}$ у всіх випадках.

Комплексоутворення поліакрилової кислоти із йонами багатовалентних металів приводить до зменшення об'єму клубка макромолекули вже за низьких концентрацій йонів металів і випадання нерозчинних частинок полімеру, не досягаючи рівноважної концентрації реагентів у системі, характерної для низькомолекулярних речовин.

Висновки

Досліджено, що в діапазоні рН від 6 до 10 за надлишкової концентрації поліакрилової кислоти йони кобальту будуть фактично повністю зв'язані в комплекс. Лінійна залежність оптичної густини розчину від початкової концентрації йонів кобальту (II) в розчині вказує на те, що переважає утворення комплексу одного типу. Збільшення концентрації йонів кобальту (II) в розчині поліакрилової кислоти приводить до утворення стійкого осаду.

Показано, що нагрівання розчину комплексу кобальту (II) з поліакриловою кислотою за 65–75 °C приводить до зростання оптичної густини в діапазоні довжин хвиль 300–470 нм і зниження в'язкості системи. Під час реакції за температури 20–30 °C утворюється комплекс, в якому йон кобальту зв'язує дві карбоксильні групи поліакрилової кислоти. Зв'язуванню третьої карбоксильної групи в комплекс перешкоджає достатньо велика жорсткість ланцюга поліакрилової кислоти. Підвищення температури істотно збільшує гнучкість ланцюга макромолекули і швидкість відривання молекул води, зв'язаної в комплекс йоном кобальту (II).

Лінійна залежність зміни оптичної густини розчинів комплексів із часом дала змогу розрахувати швидкість процесу на початковій ділянці кінетичної кривої. Швидкість процесу зростає зі збільшенням початкової концентрації йонів кобальту (II) в системі та рН середовища.

Комплексоутворення поліакрилової кислоти із йонами багатовалентних металів приводить до зменшення об'єму клубка макромолекули вже за низьких концентрацій йонів металів і випадання нерозчинних частинок полімеру, не досягаючи рівноважної концентрації реагентів у системі, характерної для низькомолекулярних речовин.

References

1. Esumi, K., Ogihara, K., Meguro, K. (2013). *International Journal of Molecular Sciences*. 14(12): 23597. doi: 10.1007/978-1-4899-2361-5_10
2. Starchevskyy, V., Bernatska, N., Typilo, I., Oliynyk, L., Kvit, R. (2018). *Chem.Chem. Technol.*, 12, 462. <https://doi.org/10.23939/chcht12.04.462>
3. Jimsher, Aneli, Shamanauri, Lana, Markarashvili, Eliza, Tatrishvili, Tamar (2017). *Chem.Chem. Technol.*, 11, 201. <https://doi.org/10.23939/chcht11.02.201>
4. Dzhardimaliyeva, G., Pomogaylo, A. (2009). *Monomernyye i polimernyye karboksilaty metallov.-Fizmatlit, Moskva*.
5. Mandel, M., Leyete, J., C. (1964). *Journal of Polymer Science Part A*. 2, 2883.
6. Skopenko, V. V., Tsivadze, A. Yu., Savronskiy, L. I., Garnovskiy, A. D. (2007). *Koordinatsionnaya khimiya*. Moskva: Akademkniga.
7. Crooks, R. C., Zhao, M., Sun, L., et al. (2001). *Accounts of Chemical Research*. 34, 181.
8. Pomogaylo, A. D., Rozenberg, A. S., Uflyand, I. Ye. *Nanochastitsy metallov v polimerakh* (2000). Khimiya, Moskva.
9. Kislenko, V. N., Oliynyk, L. P. (2002). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 40, 914. <https://doi.org/10.1002/pola.10157>
10. Kolawole, E. G., Bello, M. A. (1980). *European Polymer Journal*, 16, 325.
11. Lázaro-Martínez, J. M., Monti, G. A., Chattah, A. K. (2013). *Polymer*, 54, 19. P. 5214–5221. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.07.036>
12. Annenkov, V. V., Danilovtseva, E. N., Saraev, V. V., Mikhaleva, A. I. (2003). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 41, 2256. doi: 10.1002/pola.10769.
13. Kislenko, V. N. and Verlinskaya, R. M. (2003). Kinetics of copper dissolving in the water solution of polyacrylic acid or its copolymers with acrylonitrile and hydrogen peroxide *Journal of Colloid and Interface Science*, 265, 129–133. www.elsevier.com/locate/jcis
14. Kolawole, E. G., Mathieson, S. M. (1979). *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 557.
15. Filenko, M., Demchenko, Z., Mustafaeva, M. (2001). *Biomacromolecules*, 2 (1), 270.

L. P. Oliynyk, O. I. Makota, Z. M. Komarenska, N. L. Bernatska

Lviv Polytechnic National University,
Department of Physical, Analytical and General Chemistry

INVESTIGATION OF COMPLEX FORMATION OF COBALT (II) IONS WITH POLYACRYLIC ACID

The process of formation of cobalt (II) ion complexes with polyacrylic acid, their influence on the size of the tangle of polyacrylic acid macromolecules and the concentration of monomer units in it have been studied. It is shown that the reaction at a temperature of 20–300 °C forms a complex in which the cobalt ion binds two carboxyl groups of polyacrylic acid. Binding of the third carboxyl group to the complex is prevented by a sufficiently flexible polyacrylic acid chain. Increasing the temperature significantly increases the flexibility of the polyacrylic acid chain. The formation of complexes at elevated temperature proceeds in the first order by cobalt (II) ion and hydroxyl ion and by zero order – by polyacrylic acid. The change in the concentration of monomer units in the tangle of polyacrylic acid macromolecules during the formation of a complex with a cobalt (II) ion proceeds in the first order.

Key words: complexation; cobalt (II) ions; polyacrylic acid; monomer units; macromolecule flexibility.