

УДК 541.8

DOI: 10.15587/1729-4061.2019.162359

Особенности комплексообразования волокнистого комплексита с ионами никеля в смесях вода-диоксан

Н. И. Коровникова, А. М. Дубына, В. В. Олейник

Досліджено комплексоутворюючі властивості волокнистого комплекситу НАГ по відношенню до іонів нікелю(II) в змішаному розчиннику вода–1,4-діоксан. Спектральні дані свідчать, що поглинання волокнистим комплекситом НАГ іонів нікелю(II) відбувається за механізмом комплексоутворення. Встановлено фактори, що впливають на комплексоутворення комплекситу НАГ з іонами нікелю(II) в сумішах вода–1,4-діоксан, розраховано константи стійкості гідроксамових і амідоксिमних груп в залежності від значень рН середовища та складу розчинника.

Встановлено вплив сольватаційного параметра на склад і стійкість досліджуваних комплексів НАГ з іонами нікелю(II). Сольватаційні характеристики комплекситу НАГ і комплексів з іонами нікелю(II) залежать від природи змішаного розчинника, в якому відбувається реакція комплексоутворення. Сольватаційні ефекти в суміші вода–1,4-діоксан з мольною часткою діоксану 0,00–0,17 нівелюють стійкість комплексів, що утворюються.

Показано, що області значень рН 6,2–3,8 змішаного розчинника утворюються умови для існування ширшого за складом і будовою асортименту координаційних вузлів високомолекулярних комплексних сполук з різною часткою вмісту їх в полімері. Під час комплексоутворення тут беруть участь крім гідроксамових, і депротоновані амідоксिमні групи. Краща фіксація функціональних груп на поверхні волокна НАГ призводить до високої локальної концентрації реакційних центрів, підсилює кооперативність процесу, сприяючи легкій орієнтації груп при формуванні змішанолігандних координаційних вузлів високомолекулярних комплексних сполук. Оцінено константи стійкості депротонованих амідоксिमних груп комплекситу НАГ з іонами нікелю(II). Встановлено їхня залежність від складу розчинника

Ключові слова: поліакрилонітрильне волокно, комплексоутворення, сольватація, константи стійкості, вода-1,4-діоксан

1. Введение

Комплексообразующие волокна (комплекситы) широко используются на практике и применяются в различных технологических процессах для решения природоохраных задач, связанных с процессами очистки сточных вод различных промышленных объектов [1]. Волокнистые полимеры являются селективными сорбентами для извлечения ценных (Pd, Pt), либо удаления вредных примесей микроэлементов (Cu, Ni, Fe, Mo, V, Ti, Bi) [2, 3].

При выборе того или иного волокнистого полимера необходимы теоретические данные о комплексе его свойств: константах диссоциации, строении об-

разующегося координационного узла высокомолекулярного комплексного соединения (ВМКС) [4]. Для практических или исследовательских целей часто используют модифицированные полимеры на основе полиакрилонитрила [5]. Распространенному использованию этих веществ на практике способствуют отличные сорбционные, кинетические свойства [6].

Функциональные группы волокнистого комплексита образуют с ионами металлов устойчивые ВМКС. Свойства ВМКС зависят от типа, соотношения групп в полимере и природы растворителя. Особую важность имеет количественная мера устойчивости образующихся комплексов – константа устойчивости функциональных групп комплексита с ионом металла [4].

При разработке технологических режимов применения волокон-комплекситов необходимо установить оптимальные варианты фиксации ионов металлов полимером. Для этого недостаточно знать только сорбционные характеристики, поскольку комплексообразование протекает в сложных гетерогенных условиях, сопровождается процессами массопереноса, протолитическими, ионообменными процессами [7]. Этот спектр расширяется при использовании комплекситов в водно-органических смесях [8].

Поэтому в таких сложных системах, наряду с термодинамическими параметрами, следует рассматривать влияние сольватационного фактора [6].

Учитывая широкое применение водно-органических растворителей в технологических процессах, актуальными следует считать исследования, направленные на изучение особенностей процессов комплексообразования, установление влияния растворителя на количественные характеристики комплексообразования в системах [10].

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Несмотря на очевидную практическую значимость комплексообразующих волокон, вопросы управления свойствами этих веществ остаются малоизученными. При исследовании таких сложных систем, в которых присутствуют полифункциональный волокнистый комплексит, ионы металла, смешанный растворитель важными являются аспекты влияния растворителя на селективность полимера, активность функциональных групп в исследуемой среде. Важным вопросом является способность к образованию устойчивых комплексов.

Так, в работе [11] приведены результаты исследования эффективного сорбента на основе полиакрилонитрильного волокна для определения ионов меди(II). При этом авторы предлагают метод концентрирования и извлечения металла, основываясь лишь на сорбционных данных модифицированного волокна, и не рассматривают вопросы, связанные с комплексообразованием сорбента.

Такие же качественные данные приводятся в исследовании [12]. Авторы объясняют низкую сорбционную емкость традиционных сорбентов на основе полиакрилонитрила по отношению к ионам $Pt(IV)$ недостаточной способностью функциональных групп к связыванию. Взаимодействие иона металла с функциональными группами комплекситов приводит к образованию комплексов. Реакция проходит в гетерогенной среде, сопровождаясь распределением молекул растворителя, ионов металла и других компонентов между фазами, протолити-

ческими и ионообменными процессами. В системе устанавливается равновесие, которое количественно описывается константами. При этом авторы не проводят количественные характеристики комплексообразования в системе. Все исследования сводятся к построению изотерм сорбции. Вероятно, отсутствие количественных характеристик комплексообразования в исследуемой системе связаны с объективными трудностями проведения эксперимента.

Аналогичные результаты показывают авторы [13]. Здесь с помощью инфракрасного анализа с Фурье-преобразованием (FT-IR) и сканирующей электронной микроскопии (SEM) была подтверждена реакция амидоксимации и получение модифицированного полиакрилонитрильного волокна. Поверхностно-активированное волокно, обозначенное как PAN-оксимное волокно, использовалось для адсорбции и извлечения ионов Pd(II), Pt(IV). При этом авторы в работе не исследуют механизм комплексообразования функциональных групп, состав образующихся комплексов. Из-за неоднородности функциональных групп и их подвижности, обусловленной поведением матрицы полимера, возникают координационные узлы различного состава. При этом авторы [13] акцентируют внимание на прикладном аспекте полученных результатов по отношению к указанным ионам металлов.

Данные по исследованию сорбции ионов меди(II) и железа(III) на синтезированном хелатном нановолокне, модифицированном гидроксиламином, приведены в работе [14]. Рекомендации по практическому использованию данного волокнистого сорбента здесь даны, исходя только из сорбционных данных.

Авторы [15] систематически исследовали адсорбционные свойства, включая кинетику адсорбции, изотермы и влияние pH. Результат показал, что амфифильная структура и синергизм между гидрофильным и гидрофобным микродоменом полимера могут значительно улучшить адсорбционные способности, скорость и сродство для адсорбции сложных эфиров фталевой кислоты. При этом также отсутствуют какие-либо количественные характеристики и доказательства протекания исследуемых процессов.

Отметим, что указанные исследования проводились в водных средах.

Сложность изучения данных процессов увеличивает при исследовании полимеров в водно-органических системах [5]. Так, в работах [9] было показано, что роль растворителя, с помощью которого можно влиять на селективность волокон в образовании комплексов с ионами металлов, существенна. Вывод о преобладающем влиянии сольватации компонентами смесей ионов в растворе при исследовании сорбционных процессов в бинарных водных и неводных растворах, сделали авторы в работе [16].

Структура и устойчивость образующихся ВМКС обусловлены природой функциональных групп и металла комплексообразователя, полимерной матрицей комплексиата, эффектами сольватации – десольватации компонентов реакции комплексообразования [9]. Эти характеристики могут изменяться с изменением соотношения концентраций ионов металла, лиганда и величин pH среды.

Таким образом, изучение устойчивости полимерных лигандов волокнистой природы с ионами металлов в водно-органических растворителях связано с

экспериментальными трудностями и интерпретацией полученных данных, а подобные данные довольно малочисленны.

Поэтому есть основания считать, что исследование процессов комплексообразования полифункциональных комплекситов в водно-органических растворителях необходимо проводить, изучая не только их сорбционные свойства. Важно рассматривать весь ассортимент количественных характеристик комплексообразования в системе с применением различных методов исследования. При этом необходимо учитывать сольватационный фактор, управление которым можно осуществлять путем изменения состава растворителя в широком диапазоне значений диэлектрической проницаемости среды [9]. Это обуславливает необходимость проведения исследований в этом направлении.

3. Цель и задачи исследования

Целью работы является выявление особенностей комплексообразования волокнистого комплексита НАГ с ионом никеля(II) в смешанном растворителе вода–1,4-диоксан.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- установить факторы, влияющие на комплексообразование комплексита НАГ с ионами никеля(II) в смесях вода–1,4-диоксан;
- установить влияние сольватационных параметров на процесс комплексообразования комплекситов с ионами никеля(II) в смешанном растворителе вода–1,4-диоксан;
- оценить и установить факторы, влияющие на константы устойчивости амидоксимных групп, принимающих участие в комплексообразовании комплексита НАГ с ионами никеля(II) в смешанном растворителе.

4. Материалы и методы исследования особенностей процесса комплексообразования комплекса НАГ с ионами никеля(II)

4. 1. Материалы для исследования комплексообразующих свойств волокнистого комплексита

В качестве объектов исследования использованы образцы волокнистого комплексита НАГ. В качестве матрицы волокна НАГ был использован промышленный нитрон. Волокно нитрон представляет собой тройной сополимер акрилонитрила, метилметакрилата, итаконовой кислоты и содержит ~92,5, ~6,0, ~1,5–2,0 % сомономерных звеньев соответственно [5]. Химическую модификацию нитрона проводили раствором гидроксиламина, варьируя концентрацию, pH среды и температуру [6]. Степень превращения нитрильных групп в процессе модификации контролировали по расходу в реакции гидроксиламина, концентрации выделяющегося аммиака, применяя метод потенциометрии, а также по данным элементного анализа (% азота) продуктов реакции и их ПОЕ. Максимальное превращение нитрильных групп в гидроксамовые и амидоксимные достигалось при температуре опыта 353,15 К, pH среды 6,9–7,1 и содержании гидроксиламина в растворе 36–40 г/л. Количества израсходованного в процессе модификации гидроксиламина и выделившегося аммиака, найденные методом

потенциометрического титрования, позволили в сочетании с результатами элементного анализа оценить степень превращения нитрильных групп в амидоксимные, гидроксамовые, карбоксильные. В результате модификации нитрона был получен волокнистый комплексит НАГ, характеристика некоторых образцов которого приведена [5]. Физико-химические свойства – ионообменные, сольватационные, протолитические комплексита НАГ приведены в [5, 6].

Процесс комплексообразования комплекситов НАГ с ионами никеля(II) изучали в водно-органическом растворителе. В качестве среды использовали смеси вода–1,4-диоксан (ДО) с мольной долей ДО $x=0,049, 0,17$ и $0,32$. Смеси готовили гравиметрическим методом, что обеспечивало точность составов смешанного растворителя $0,02\%$.

Количественными характеристиками процесса комплексообразования являются состав, стереохимия, константы устойчивости ВМКС функциональных групп комплексита НАГ с ионами никеля(II) (ВМКС- Ni^{2+}), рассчитанные без учета и с учетом сольватационных параметров.

4. 2. Методы исследования комплексообразующих свойств волокнистого комплексита

4. 2. 1. Методы исследования особенностей процесса комплексообразования комплексита НАГ с ионами никеля(II)

Применялись методы потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии, спектроскопии диффузного отражения, а также рефрактометрический и пикнометрический методы. Сольватационные характеристики оценивали величинами набухания, удельного объема и по содержанию в полимере и ВМКС компонентов смеси вода–1,4-диоксан.

Потенциометрическое титрование комплексита НАГ в воде ($I=0,5$ моль/л) и в смесях указанного выше состава ($I=0,1$ моль/л) выполняли методом отдельных навесок в присутствии хлорида никеля(II) с постоянной концентрацией в растворе при температуре $298,15\text{ К}$ для комплексита поддерживая величину I раствором NaCl. Навеска образцов полимера составляла $0,1\text{ г}$, объем заливаемого раствора – 30 мл . Титрование вели в нейтральной и кислой средах, поскольку в щелочной области возможно образование гидроксидов никеля(II). Титрантом служил раствор HCl ($0,1$ моль/л) в воде и смесях. Параллельно в аналогичных условиях было проведено титрование комплексита в отсутствие никеля(II), титрование растворов соли металлов в отсутствие полимеров, а также титрование растворов в отсутствие соли металла и комплексита («холостой» опыт). Время установления равновесия в системе зависело от состава смесей вода–ДО и увеличивалось с ростом концентрации ДО в воде. Эти результаты совпадают с аналогичными данными при исследовании протолитических равновесий комплексита НАГ в смесях вода-ДО соответствующего состава [6]. После наступления равновесия в каждой точке кривой потенциометрического титрования комплексонометрическим методом определяли равновесную концентрацию ионов никеля(II) в растворах. Точность определения составляла $\pm 1\%$.

ИК-спектры полимерных комплексов записывали на спектрофотометре «Specord M-80». Для этого образцы ВМКС тщательно растирали в агатовой

ступке и прессовали в виде таблеток с KBr (1:30). Спектральные исследования выполняли для ВМКС, полученных при контакте комплексита с водными и водно-диоксидными растворами хлорида никеля(II). Время контакта, pH раствора, концентрации соли никеля(II) соответствовали условиям проведения потенциометрического титрования.

Все полученные ВМКС окрашены, что позволило исследовать их с помощью спектров диффузного отражения. Спектры снимали на спектрофотометре СФ-18 в условиях, описанных в [5]. Здесь определяли относительные коэффициенты диффузного отражения R_d при различных длинах волн λ . Данные получены на спектрофотометре с последующим вычислением функции $F(R_d)$ при каждой λ по уравнению Кубелки-Мунка [17]. Таким образом, зависимость $F(R_d)=f(\lambda)$ является спектром диффузного отражения вещества и близка спектру его поглощения в растворе [4].

Количественно процесс комплексообразования описывают константами (B_n , $K_{n,уст.}$), исследуя равновесия реакции замещения протона лигандных групп на ион металла (B_n). Расчет констант комплексообразования гидроксамовых групп (B_n) и устойчивости ($K_{n,уст.}$) ВМКС проводили для равновесий, описанных [5]. Величины логарифмов констант устойчивости ВМКС-Ni²⁺ ($lgK_{уст1}$) были рассчитаны без учета сольватационных параметров.

4. 2. 2. Методы исследования влияния сольватационных параметров на процесс комплексообразования

Сольватационные параметры в воде и смесях – набухание (m_1 , m_2), удельный объем ($V_{уд.}$, мл/г) набухших образцов комплексита определяли в области диссоциации групп по приращению массы, объема воздушно-сухих образцов в условиях равновесия за счет поглощения ими растворителя способами, описанными в [4]. Для расчета величины удельного объема ($V_{уд.}$) использовали пикнометрический метод измерения, описанный в [4].

Концентрацию молекул ДО в исходных смесях и равновесных растворах определяли рефрактометрически.

Расчет констант кислотной диссоциации гидроксамовых групп с учетом сольватационных параметров проводили по методике, описанной в [4]. Значения $lgK_{уст1}^*$ рассчитаны с учетом сольватационных параметров процесса комплексообразования [5].

4. 3. 3. Методы оценки констант устойчивости амидоксимных групп, принимающих участие в комплексообразовании

Рассчитаны константы устойчивости амидоксимных групп ВМКС с ионами никеля(II) в области значений pH 3,8–6,2. Для этого определены значения $[H^+]$, HA_0 , HA_{Ac0} , HA_0 , $K_{0_{HA}}$, $K_{0_{HL}}$, $K_{0_{HAc}}$, а также значения равновесных концентраций диссоциированных $[L^\square]$, недиссоциированных $[HL]$ гидроксамовых, $[Ac^\square]$, $[HAc]$ карбоксильных групп, депротонированных $[A]$ и протонированных $[HA^+]$ форм амидоксимов. Результаты расчета свидетельствуют, что во всех случаях концентрация $[L^\square]$ низка ($\square 10^{-8}$ – 10^{-10}) и не превосходит точности опре-

деления. Концентрация $[HA^+]$ форм уже на начальных участках кривых потенциометрического титрования (рН 4,5–6,2) велика и возрастает с увеличением кислотности среды.

5. Результаты исследований процесса комплексообразования комплексита НАГ с ионами никеля(II) в смесях вода–1,4-ДО

5. 1. Результаты исследования особенностей процесса комплексообразования комплексита с ионами никеля(II)

Пример кривых потенциометрического титрования комплексита НАГ в смеси $x=0,049$ мол. д. ДО приведен на рис. 1.

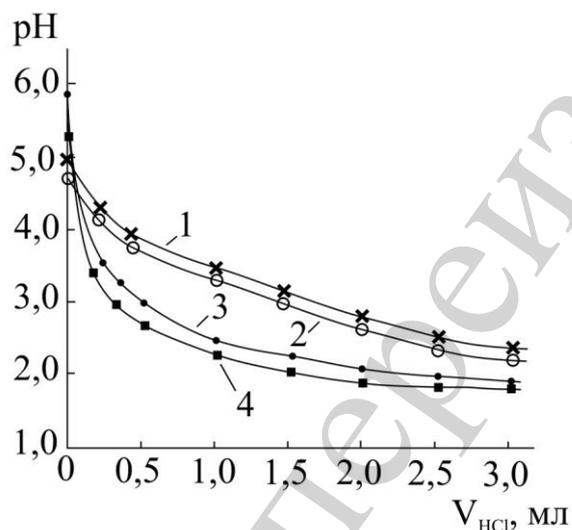


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования комплексита НАГ в присутствии раствора хлорида никеля(II) в смеси вода–1,4-ДО с $x=0,049$: 1 – комплексит, 2 – комплексит в присутствии раствора соли никеля(II), 3 – раствор соли никеля(II), 4 – «холостой» опыт

Исследования особенностей равновесия комплексообразования комплексита НАГ с ионами никеля(II) позволяют установить данные ИК-спектроскопии (рис. 2). В данном эксперименте использованы образцы комплексита НАГ и ВМКС с ионами никеля(II), полученные при проведении потенциометрического титрования.

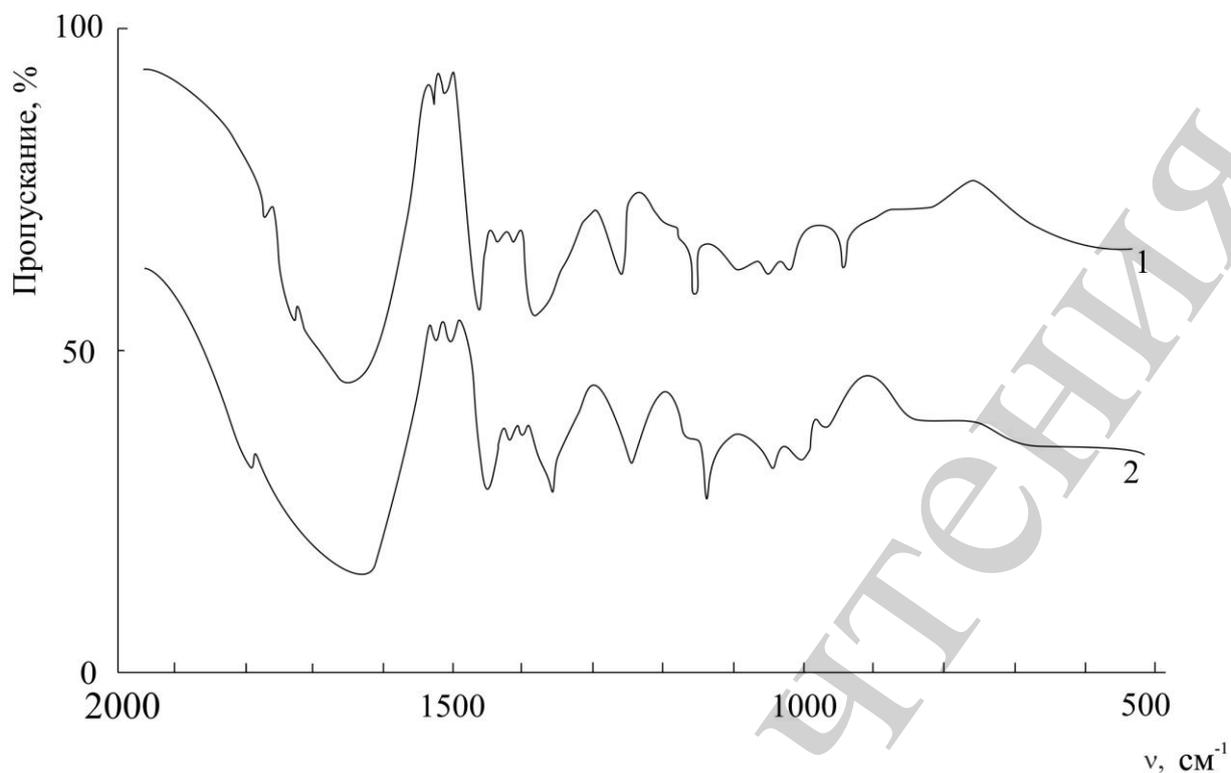


Рис. 2. ИК-спектры ВМКС- Ni^{2+} в воде при pH 2,3–3,8 (1) и в смеси вода–1,4-ДО с $x=0,17$ при pH 3,9–5,8 – (2)

Сtereoхимию образовавшихся ВМКС комплексов исследуют методом диффузно-отражательной спектроскопии [5, 17]. В качестве примера на рис. 3 приведены спектры диффузного отражения комплексов ВМКС- Ni^{2+} при $x=0,17$, а также комплексов НАГ и соли никеля $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

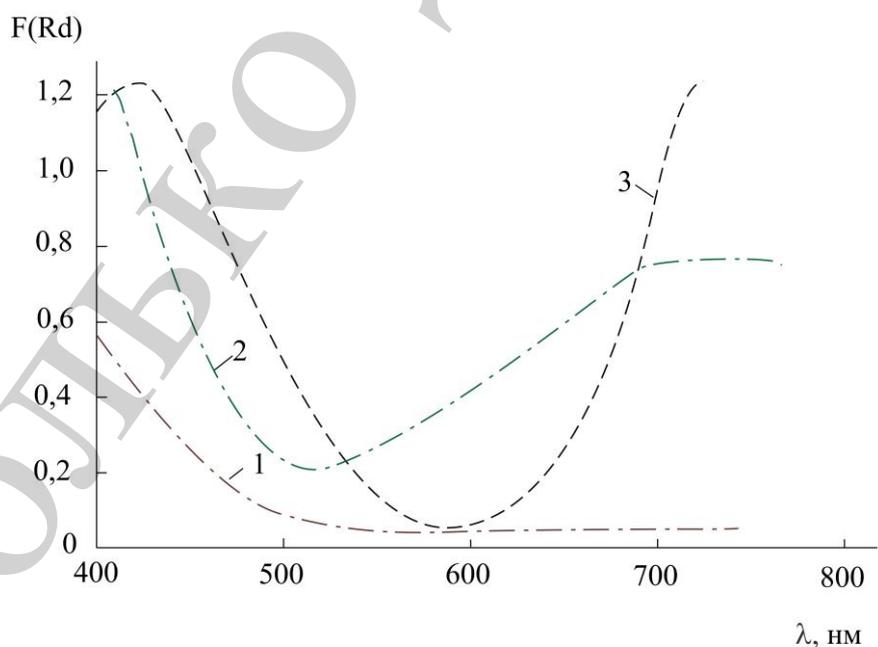


Рис. 3. Спектры диффузного отражения комплексов НАГ – (1), $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – (2), комплексов ВМКС- Ni^{2+} – (2) при $x=0,17$

Сведения о составе координационных узлов образующихся ВМКС НАГ с ионами никеля(II) были определены также из значений \bar{n} . Полученные из экспериментальных исследований значения $[H^+]$, HL_0 , K_{0HL} , K_{0HAc} и рассчитанные концентрации гидроксамовых групп полимера легли в основу определения вспомогательных функций – функции образования Бьеррума \bar{n} [4, 5]. Эта величина характеризует среднее количество лигандов, приходящихся на один ион металла. В табл. 1 в качестве примера приведены результаты расчета равновесных концентраций гидроксамовых групп (моль/л) и функции образования \bar{n} для системы Ni(II) – комплексит НАГ в смеси вода–1,4-диоксан (0,32 м.д. ДО), $T=298,15$ К.

Таблица 1

Результаты расчета равновесных концентраций групп (моль/л) и функции образования \bar{n} (0,32 м.д. ДО)

$C_{HCl} \cdot 10^3$	pH	$[M] \cdot 10^3$	$[HL] \cdot 10^3$	$\lg \frac{[HL]}{[H]}$	\bar{n}
0,00	5,70	1,8	3,99	3,30	3,56
1,66	5,13	1,8	1,65	2,34	5,47
3,33	4,70	1,9	3,31	2,22	4,11
5,00	3,39	1,9	4,95	1,05	3,06
6,66	2,90	1,9	5,40	0,63	2,40
8,33	2,60	2,0	5,81	0,36	2,06
10,00	2,40	2,0	6,11	0,19	1,83

Как видно из табл. 1, в смесях вода–1,4-ДО ($x=0,32$) состав комплексов зависит от величины pH. В интервале pH 3,39–5,13 величина \bar{n} возрастает, достигая значений 3,06–5,47 затем при $pH < 3,5$ резко снижается. При дальнейшем снижении pH до единицы происходит стабилизация ВМКС состава 1:1.

5. 2. Результаты исследования влияния сольватационных параметров на процесс комплексообразования

Влияние сольватационных параметров на процесс комплексообразования проявляется при анализе величин набухания (m_1 , m_2), удельных объемов ($V_{уд.}$, мл/г) комплексита НАГ и ВМКС-Ni²⁺ в смесях вода–1,4-ДО с $x=0,0-0,32$ (табл. 2).

Величину $V_{уд.}$ находили с учетом плотности образцов в сольватированном состоянии, измеренной пикнометрическим методом способом, описанным в [4]. Суммарное содержание ДО и воды (m_1 и m_2 соответственно, в г/г сухого образца), поглощенных образцами полимеров из исследуемых смесей (pH 2,0–6,0) определяли высушиванием. Образцы НАГ и ВМКС приводили до постоянной массы в течение 5 часов.

Затем определяли концентрацию ДО в исходных смесях, равновесных растворах рефрактометрически и, согласно [4], рассчитывали содержания компонентов водно-диоксановой смеси.

Расчет констант для условий комплексообразования полимера с ионами никеля (II) вели методом Бьеррума, модифицированным Грегором [5] только для системы комплексиата НАГ в воде. Во всех системах в смесях вода-ДО константы комплексообразования B_n рассчитывали по закону действующих масс. При этом использовали данные кривых потенциометрического титрования комплексиата НАГ в смесях вода-1,4-ДО в присутствии иона никеля(II) и материального баланса по иону водорода. Полученные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения логарифмов констант устойчивости, сольватационных параметров комплексиата НАГ и ВМКС- Ni^{2+}

x	100/ ϵ	рН	Комплексиат НАГ			ВМКС- Ni^{2+}			$\lg K_{\text{уст1}}$	$\lg K_{\text{уст1}}^*$
			m_1	m_2	$V_{\text{уд.}}$	m_1	m_2	$V_{\text{уд.}}$		
0,00	1,27	6,50–4,02	–	1,15	20,1	–	1,10	15,4	6,6	6,5
		3,70–2,10	–	1,56	22,0	–	1,22	17,2		
0,049	1,62	6,21–4,00	0,53	1,10	18,1	0,37	0,81	14,6	9,0	8,8
		4,11–2,15	0,57	1,11	18,9	0,33	0,74	15,1		
0,17	2,78	5,80–3,77	0,72	0,45	13,3	0,45	0,33	12,6	8,5	8,4
		3,75–2,12	0,88	0,40	16,6	0,52	0,22	13,3		
0,32	5,24	5,60–3,40	0,95	0,66	12,5	0,60	0,23	12,2	10,6	10,3
		3,69–2,11	1,35	0,49	21,0	0,72	0,20	17,1		

Как видно из табл. 2, величины логарифмов констант устойчивости гидроксамовых групп ВМКС- Ni^{2+} ($\lg K_{\text{уст1}}$, $\lg K_{\text{уст1}}^*$) и сольватационные параметры комплексиата НАГ и ВМКС- Ni^{2+} – набухание (m_1 , m_2), удельный объем ($V_{\text{уд.}}$, мл/г) зависят от состава смесей вода-1,4-диоксан (диэлектрической проницаемости среды ϵ раствора).

5. 3. Результаты расчета констант устойчивости амидоксимных групп, принимающих участие в комплексообразовании

Согласно данных [1] и данных ИК-спектров, спектров диффузного отражения, в области рН 3,8–6,2 образуется смесь комплексов состава 1:2,5 ($x=0,17$ и 0,32). Поэтому в работе рассчитаны константы устойчивости амидоксимных групп, которые также принимают участие в образовании ВМКС- Ni^{2+} в областях значений рН 6,0–3,8.

Полученные результаты расчетов констант устойчивости амидоксимных групп ВМКС с ионами никеля(II) приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения логарифмов констант устойчивости амидоксимных групп ВМКС-Ni²⁺ в зависимости от диэлектрической проницаемости среды ϵ раствора

x	$100/\epsilon$	pH	$\lg K_{уст}$
0,00	1,27	6,20–4,02	3,1
0,049	1,62	6,21–3,78	3,9
0,17	2,78	0,00–3,78	4,0
0,32	5,24	5,90–3,34	4,2

Как видно из табл. 3, устойчивость комплексов, образованных депротонированными амидоксимными группами комплексита НАГ с ионами никеля(II), уменьшается с ростом ДО в смешанном растворителе.

6. Обсуждение результатов исследования комплексообразующих свойств комплексита НАГ с ионами никеля(II) в смесях вода–1,4-ДО

Кривые потенциометричного титрования (рис. 1) дают первичные сведения о концентрациях сорбированного комплекситом НАГ ионов никеля (II), связанных с ним лигандных групп, а также о значениях pH в системе при равновесии. Экспериментальные кривые титрования получены методом отдельных навесок для всех исследуемых систем комплексита НАГ в присутствии раствора хлорида никеля(II) в смеси вода–1,4-ДО. Полученные образцы были использованы для спектральных исследований.

ИК-спектры образцов (рис. 2) свидетельствуют о процессе комплексообразования комплексита НАГ с ионами никеля(II). В спектрах образовавшихся ВМКС, по сравнению с исходными полимерами, появляются новые полосы поглощения либо изменяется положение и контур полос, ответственных за валентные и деформационные колебания электронодонорных групп. В смесях вода–1,4-ДО спектры образцов комплексита НАГ [4, 5] аналогичны спектрам для водных систем [5]. Различия же между формами, как и в воде, проявляются в области частот 1580 см^{-1} , интенсивность и положение которых зависят от степени диссоциации гидроксамовых и карбоксильных групп волокна. Изменения в спектрах ВМКС комплексита НАГ в воде и смеси $x=0,049$ происходят в тех же областях частот, что и у комплексов ЦГ [4]. Здесь также уменьшается интенсивность полосы $1700\text{--}1600\text{ см}^{-1}$, которая сближается с частотой поглощения 1580 см^{-1} и в спектре появляется более уширенная, чем у ВМКС ЦГ [4], полоса при $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$. По-видимому, в этих условиях с учетом, аналогичным ВМКС ЦГ [4] изменениям в области $900\text{--}890\text{ см}^{-1}$, взаимодействие ионов металлов также происходит с донорными атомами кислорода гидроксамовых групп комплексита. Отличия ИК-спектров комплексов, полученных в смесях $x=0,17$ и $0,32$, определяются исходной формой полимера. Имеются в виду спектральные характеристики ВМКС, образующихся при pH 3,8–6,2 (исходная форма полимера смешанная) и 2,2–3,8 (исходная форма – протонированная). Спе-

ктры ВМКС на основе протонированной формы комплексита НАГ идентичны спектрам комплексов ЦГ [4] и НАГ в воде и смеси $x=0,049$, а для смешанной – совпадают со спектрами всех вышерассмотренных комплексов только в областях поглощения $1700\text{--}1600$ и 1580 см^{-1} . Отличия наблюдаются для частот 930 и $900\text{--}890\text{ см}^{-1}$. Здесь происходит сближение и наложение указанных полос с образованием уширенной полосы при $900\text{--}850\text{ см}^{-1}$, смещенной в область низких частот, либо их полное исчезновение. Спектральные исследования позволяют предположить, что при комплексообразовании комплексита НАГ с ионами никеля(II) атом азота координирует депротонированные амидоксимные группы, кислород координирует С=О группы гидроксамовой кислоты и происходит отщепление протона.

Таким образом, спектральные данные позволяют предположить совместное участие в образовании координационной связи с ионами металлов гидроксамовых и депротонированных амидоксимных групп комплексита НАГ для ВМКС, полученных при рН $3,8\text{--}6,2$. Причем доля вступивших в комплексообразование амидоксимных групп будет, согласно [5], зависеть от их степени протонирования. Общей особенностью спектров всех ВМКС в смесях является наличие полосы поглощения $1150\text{--}1130\text{ см}^{-1}$ [4], свидетельствующей об участии молекул ДО в образовании ВМКС.

О комплексообразовании ионов никеля(II) с комплекситом НАГ свидетельствуют полосы поглощения в спектрах диффузного отражения. Наиболее информативны полосы поглощения, обусловленные $d\text{--}d$ - переходами, непосредственно связанными с пространственным и электронным строением комплексов [7]. Они наблюдаются в спектрах всех исследованных ВМКС, полученных в воде и смесях в интервале рН $2,2\text{--}6,2$. Достаточно полных (непротиворечивых) спектральных характеристик комплексов Cu(II), Co(II), Ni(II) с гидроксамовыми кислотами и амидоксимами не имеем. Поэтому для интерпретации спектров ВМКС использовали лишь те их них, где состав НМКС соответствует $M:L=1:1$ [18]. При этом также сравнивали спектры полимерных комплексов и твердой соли металла. Спектры ВМКС НАГ с ионами Cu(II) [5], Ni(II) для водных систем идентичны спектрам аналогичных комплексов ЦГ [4], что свидетельствует о подобии их конфигураций.

Спектры диффузного отражения ВМКС НАГ-Ni²⁺ для водных систем идентичны спектрам аналогичных комплексов ЦГ [4], что свидетельствует о подобии их конфигураций. Экспериментальные данные спектров диффузного отражения образцов НАГ и ВМКС-Ni²⁺, полученных в водных растворах (рН $2,2\text{--}6,2$), свидетельствуют о внедрении иона никеля, молекул воды, гидроксамовых групп полимера в координационную сферу. При этом для ВМКС Cu(II) установлена октаэдрическая, – плоскочватратная конфигурация [4], а у Ni(II) возможно сосуществование двух типов – октаэдрической и тетраэдрической структур [10].

Спектры ВМКС Ni(II) с комплекситом НАГ (рН $2,2\text{--}3,8$), как и у медных комплексов [4, 5], идентичны. Большинству медных комплексов, в том числе и с гидроксамовыми кислотами, по причине их особой, по сравнению с комплек-

сами Ni(II), электронной конфигурации свойственно искажение октаэдрической и квадратной структур [19].

Полученные спектры диффузного отражения комплексита НАГ в смесях обусловлены $d-d$ переходами, величиной обменной емкости полимеров по ионам никеля(II). Спектры комплексов НАГ (рН 3,8–6,2) отличаются от рассмотренных выше (рН 2,2–3,8) большей интенсивностью и более широким общим контуром максимума полос $d-d$ переходов, отвечающим областям поглощения 650–760 нм. Особенности спектров ВМКС НАГ (рН 3,8–6,2) не позволяют сделать заключение о стереохимии комплексов в волокне. Для комплексов НАГ с ионами Ni(II) возможны сложные взаимопревращения октаэдрической, тетраэдрической и квадратной структур, что затрудняет их идентификацию в условиях полимерной цепи. Известно, что с гидроксамовыми кислотами Ni(II) образует комплексы октаэдрического и тетраэдрического строения [18].

У комплексита НАГ ВМКС состава 1:1 образуются в водной среде [5]. В этом случае, как и у комплексов Cu(II) с ЦГ [4], присоединение ионов металлов происходит постепенно, что идентично поведению низкомолекулярных комплексных соединений (НМКС) [18].

Кооперативность процесса комплексообразования с участием НАГ проявляется в присутствии ДО ($x=0,049$; $M:L=1:1$), причем в смесях $x=0,17$ и $0,32$ (табл. 1) состав комплексов зависит от величины рН. Так, в интервале рН 3,8–5,8 величина \bar{n} возрастает, достигая значений 2,0–2,5, затем при рН < 3,5 резко снижается, свидетельствуя о стабилизации ВМКС состава 1:1. Из табл. 1 видно, что с уменьшением рН среды значения \bar{n} вначале растут, затем падают. Подобные изменения значений \bar{n} установлены и в других составах смесей вода–1,4-ДО. По-видимому, в области значений рН 6,2–3,8 образуются условия для образования более широкого по составу и строению ассортимента координационных узлов ВМКС с разной долей содержания их в полимере. Вероятно, что в комплексообразовании принимают участие, кроме гидроксамовых, и депротонированные амидоксимные группы.

Предпочтительная фиксация групп на поверхности волокна НАГ и более низкая его набухаемость по сравнению с ЦГ [4] приводят к высокой локальной концентрации реакционных центров. Данное обстоятельство усиливает кооперативность процесса, способствуя легкой ориентации групп при формировании смешанолигандных координационных узлов ВМКС.

При переходе от водной системы к смесям с $x=0,049$ набухаемость комплексита и ВМКС-Ni²⁺ уменьшается. Для ВМКС-Ni²⁺ значения $V_{уд}$ всегда меньше, чем у комплексита НАГ. Эти данные коррелируют со значениями величин m_1 , и m_2 , которые соответствуют содержанию ДО и воды в образцах полимера (табл. 2).

Изменение констант устойчивости комплексов с ростом x в смесях (табл. 2) связывают с влиянием значений \square , структурой растворителя, эффектами перестройки координационной сферы ионов металлов, сольватационными характеристиками частиц [5, 10]. При этом происходит пересольватация при переходе

от одного состава смеси к другому, а также действует фактор разбавления [8], роль которого может быть далеко не второстепенной.

Из табл. 2 следует, что значения $\lg K_{уст.} \text{ ВМКС-Ni}^{2+}$ больше в смесях, чем в воде, а изменения величин $\lg K_{уст.}$ от $1/\varphi$ имеют экстремальный характер. Значения логарифмов констант устойчивости, рассчитанные без учета ($\lg K_{уст1}$) и с учетом сольватационных параметров ($\lg K_{уст1}^*$), сольватационные характеристики комплексида НАГ и ВМКС- Ni^{2+} зависят от природы смешанного растворителя.

Еще одним подтверждением влияния эффекта сольватации является отсутствие четкой последовательности изменения с уменьшением φ значений pK_0 комплексида ЦГ и $K_{уст.}$ ВМКС. Речь идет об указанных значениях для разных смешанных сред (вода-ДО, ранее изученных вода-метанол, вода-диметилсульфоксид в [10]). Так, например, смесь вода-1,4-ДО ($x=0,32$), имеющая низкое значение $\varphi=19,07$, оказывает примерно одинаковое со смесью вода-метанол ($x=0,83$) стабилизирующее влияние на устойчивость ВМКС, хотя значение φ последней существенно выше ($\varphi=37,9$). В то же время при довольно близких φ смесей вода-метанол ($x=0,83$, $\varphi=37,9$) и вода-1,4-ДО ($x=0,17$, $\varphi=35,85$) значения $K_{уст.}$ ВМКС в них отличаются примерно на 1,5–2,0 порядка. Подобные закономерности установлены и для низкомолекулярных систем [8]. Это может быть свидетельством заметного влияния сольватации полимерного лиганда на устойчивость ВМКС.

О влиянии сольватационного параметра в исследованных системах свидетельствуют результаты, представленные в табл. 2. Как видно, значения $\lg K_{уст1}^*$ возрастают при переходе от воды к смесям, как и в случае $\lg K_{уст.}$, но их значения меньше. Сольватационные эффекты в смеси вода-1,4-диоксан с ростом мольной долей диоксана 0,00–0,17 нивелируют устойчивость образующихся комплексов ВМКС- Ni^{2+} .

В табл. 3 приведены данные $\lg K_{уст.}$ образования комплексов ВМКС- Ni^{2+} , предполагая, что в комплексообразовании в области наличия депротонированных амидоксимных групп (рН 3,8–6,2) принимают участие только амидоксимные группы. Полученные значения $\lg K_{уст.}$ увеличиваются с ростом мольной доли ДО в смешанном растворителе. Эти представления согласуются с данными работ [19] о том, что низкомолекулярные амидоксимы в вышеуказанной области рН образуют устойчивые комплексные соединения с d -переходными металлами. Карбоксильные группы комплексида НАГ уже при рН $\approx 4,5$ практически не диссоциированы, а значения $[\text{НАс}]$ постоянны и близки их начальной концентрации (НАс_0) в полимере. При этом понижение значений рН приводит к постепенному вовлечению в процесс комплексообразования гидроксамовых групп полимера.

Качественная интерпретация данных могла быть более корректной при наличии сведений о функциях переноса протона, ионов металлов и ионных форм полимеров. По этой и ряду других причин оценить вклад сольватации полимеров в процесс комплексообразования не удастся, хотя ее влияние очевидно. Такая же тенденция имеет место у ВМКС ЦГ в смесях вода-метанол

[10]. Следовательно, сольватационный вклад может быть довольно значимым и изучение возможности его оценки целесообразно.

7. Выводы

1. Свойства образованных устойчивых высокомолекулярных комплексных соединения комплексов при взаимодействии комплексита НАГ с ионами никеля(II) в смеси вода–1,4-диоксан зависят от природы растворителя, типа, соотношения групп в полимере в зависимости от pH среды. Кооперативность процесса комплексообразования с участием НАГ проявляется в смеси вода–1,4-диоксан с мольной долей диоксана 0,049. В смесях с мольной долей диоксана 0,17 и 0,32 состав комплексов зависит от величины pH.

2. Установлено влияние сольватационного параметра на состав и устойчивость комплексов НАГ с ионами никеля(II). Сольватационные эффекты в смеси вода–1,4-диоксан с мольной долей диоксана 0,00–0,17 нивелируют устойчивость образующихся комплексов ВМКС-Ni²⁺.

3. В широком диапазоне диэлектрической проницаемости смешанного водно-диоксанового растворителя оценены константы устойчивости депротонированных амидоксимных групп комплексита НАГ с ионами никеля(II). Установлена их зависимость от состава смеси вода–1,4-диоксан. Полученные значения $\lg K_{уст}$ увеличиваются с ростом мольной доли диоксана в смешанном растворителе вода–1,4-диоксан.

Литература

1. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.

2. Iqbal M., Saeed A., Zafar S. I. Hybrid biosorbent: An innovative matrix to enhance the biosorption of Cd(II) from aqueous solution // Journal of Hazardous Materials. 2007. Vol. 148, Issue 1-2. P. 47–55. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.02.009>

3. Design of High Efficiency Chelate Fibers with an Amine Group To Remove Heavy Metal Ions and pH-Related FT-IR Analysis / Shin D. H., Ko Y. G., Choi U. S., Kim W. N. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2004. Vol. 43, Issue 9. P. 2060–2066. doi: <https://doi.org/10.1021/ie030696f>

4. Miroshnik L. V., Korovnikova N. I., Shabadash Y. V. Stability of copper(II) complexes with cellulose complexite in water-dioxane mixtures // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2006. Vol. 51, Issue 4. P. 649–655. doi: <https://doi.org/10.1134/s0036023606040255>

5. Korovnikova N., Dubyna O. Research into complexing properties of polyacrylonitrile complexite in the mixtures of water-dioxane // Eastern-European Journal of Enterprise Technologies. 2017. Vol. 5, Issue 6 (89). P. 63–69. doi: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.110135>

6. Miroshnik L. V., Korovnikova N. I. Ion-exchange, solvation, and acid properties of complexing polyacrylonitrile fiber in water-dioxane mixtures // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2000. Vol. 73, Issue 1. P. 44–50.
7. Помогайло А. Д., Уфлянд И. Е. Макромолекулярные металлохелаты. М.: Химия, 1991. 304 с.
8. Burger K. Solvation, Ionic and Complex Formation Reactions in Non-Aqueous Solvents. Akademia Kiado, 1983. 256 p.
9. The influence of cellulose complexite swelling on its protolytic properties in aqueous-organic mixtures / Miroshnik L. V., Korovnikova N. I., Aleksandrov A. V., Dubyna A. M. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2008. Vol. 82, Issue 9. P. 1484–1489. doi: <https://doi.org/10.1134/s0036024408090148>
10. Miroshnik L. V. The peculiarities of high-molecular complex compounds of metal ions with fibrous complexites in water-organic mixtures // *Journal of Molecular Liquids*. 2001. Vol. 91, Issue 1-3. P. 245–253. doi: [https://doi.org/10.1016/s0167-7322\(01\)00169-6](https://doi.org/10.1016/s0167-7322(01)00169-6)
11. Moghimi A., Mosalai H., Moghadam H. Solid Phase Extraction of Trace Copper(II) Using Modified Nano Polyacrylonitrile Fiber // *Journal of Chemical Health Risks*. 2012. Vol. 2, Issue 2. P. 25–36.
12. The Preparation of Modified Industrial Waste Polyacrylonitrile for the Adsorptive Recovery of Pt(IV) from Acidic Solutions / Yoon S., Kim S., Cho C.-W., Yun Y.-S. // *Materials*. 2016. Vol. 9, Issue 12. P. 988. doi: <https://doi.org/10.3390/ma9120988>
13. Development of Surface-Modified Polyacrylonitrile Fibers and Their Selective Sorption Behavior of Precious Metals / Lim A., Song M.-H., Cho C.-W., Yun Y.-S. // *Applied Sciences*. 2016. Vol. 6, Issue 12. P. 378. doi: <https://doi.org/10.3390/app6120378>
14. Preparation of Amidoxime Polyacrylonitrile Chelating Nanofibers and Their Application for Adsorption of Metal Ions / Huang F., Xu Y., Liao S., Yang D., Hsieh Y.-L., Wei Q. // *Materials*. 2013. Vol. 6, Issue 3. P. 969–980. doi: <https://doi.org/10.3390/ma6030969>
15. Adsorption of phthalic acid esters (PAEs) by amphiphilic polypropylene nonwoven from aqueous solution: The study of hydrophilic and hydrophobic microdomain / Zhou X., Wei J., Zhang H., Liu K., Wang H. // *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 273. P. 61–69. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.03.029>
16. Zhao W., Liu B., Chen J. Preparation of Amino-Modified PAN Fibers with Triethylenetetramine as Aminating Reagents and Their Application in CO₂ Adsorption // *Journal of Nanomaterials*. 2014. Vol. 2014. P. 1–7. doi: <https://doi.org/10.1155/2014/940908>

17. Thennadil S. N. Relationship between the Kubelka-Munk scattering and radiative transfer coefficients // Journal of the Optical Society of America A. 2008. Vol. 25, Issue 7. P. 1480. doi: <https://doi.org/10.1364/josaa.25.001480>

18. Пилипенко А. Т., Зульфигаров О. С. Гидроксамовые кислоты. М.: Наука, 1989. 312 с.

19. Юферова И. Б., Фадеева В. И., Тихомирова Т. И. Комплексообразование меди (II) с алкиламидоксимом в водном растворе и в фазе кремнеземного сорбента // Журн. неорг. химии. 1989. Т. 34, № 2. С. 361–365.

Не является переизданием