**Министерство образования и науки Республики Казахстан**

**СЕМИПАЛАТИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**имени ШАКАРИМА**

**МАГИСТРАТУРА ФЗ и ЗОС**

**КАФЕДРА ХИМИИ И ЭКСПЕРТИЗЫ**

**Курсовая работа**

**Исследование комплексообразования ПКЭАК с ионами двухвалентных металлов**

Исполнитель Сальменбаев С.Е.

Научный руководитель Кудайбергенов С.Е.

Допущена к защите

Зав. Кафедрой Яшкарова М.Г.

СЕМИПАЛАТИНСК - 2008

**РЕФЕРАТ**

Курсовая работа содержит: 40 страниц, 9 рисунков, 8 таблиц, приложений, список литературы включает 14 наименований.

**Тема:** **«Исследование комплексообразования ПКЭАК с ионами двухвалентных металлов»**

Результатом исследования является полиамфолит бетаиновой структуры поли (карбоксиэтил 3-аминокротонат) (ПКЭАК) синтезированный в институте полимерных материалов и технологий г. Алматы.

Цель работы: исследование взаимодействия полиамфолита с ионами металлов и изучение возможности его практического применения.

Работа выполнена на кафедре химии и экспертизы Семипалатинского

Государственного университета имени Шакарима.

В работе был использован метод потенциометрического титрования.

Были исследованы:

1. Исследование взаимодействия линейного полиэлектролита с ионами двухвалентных металлов: Ca, Sr, Ni, Co, Cd, Pb, Zn, Cu.

**СОДЕРЖАНИЕ**

Введение

Перечень сокращений, символов и обозначений

1.Теоретическая часть

1.1 Комплексы водорастворимых полимеров с различными классами соединений

1.2 Комплексы полимеров с низкомолекулярными соединениями

1.2.1 Комплексы полимер – ион металла

1.3 Амфотерные полиэлектролиты

1.4 Применение комплексов полимер – металл в катализе

2.Методическая часть

2.1 Характеристика исходных веществ

2.2 Методика исследования

3. Экспериментальная часть

3.1.Результаты и обсуждение

4.Заключение

5.Список использованных источников

6.Приложения

**Введение**

**Актуальность темы**

Известно, что число полиамфолитов и полимерных бетаинов весьма ограничено. Линейные и слабосшитые полимерные бетаины, содержащие кислотные и основные функциональные группы, представляют большой интерес, так как они наиболее близки по свойствам к природным полимерам. Исследование полиамфолитов и их взаимодействий с самыми различными соединениями (комплементарными макромолекулами, белками, ионами металлов, лекарственными веществами и т.д.) интересно с точки зрения моделирования процессов, протекающих в биологических системах, а также возможного использования в различных процессах – в процессах извлечения ионов металлов, разделения, очистки и концентрирования белков, иммобилизации и контролируемом высвобождении лекарственных веществ и т.д.

Данная работа посвящена исследованию процессов комплексооборазования поли (карбоксиэтил 3-аминокротоната) с ионами двухвалентных металлов.

**Цель работы**

1) Исследование комплексообразования ПКЭАК с ионами двухвалентных металлов потенциометрическим титрованием.

**Научная новизна темы**

Научная новизна данной работы в том, что исследуемый объект является совершенно новым полиэлектролитом, ранее еще не исследованным. Полученные результаты могут быть использованы при извлечении металлов из природных и сточных вод, создании полимерных катализаторов, биомедицинских препаратов.

**Достоверность полученных данных**

Полученные данные подтверждают комплексообразование полиамфолита с ионами двухвалентных металлов.

**ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ, СИМВОЛОВ И ОБОЗНАЧЕНИЙ.**

**ПКЭАК – поли-карбоксиэтил 3-аминокротонат**

**ПМК – полимер-металлические комплексы**

**ИЭТ – изоэлектрическая точка**

**ПЭГ - полиэтиленгликоль**

**ТПМК – тройные полимер – металлические комплексы**

**ПЭК – полиэлектролитные комплексы**

**ПА - полиамфолит**

**ПЭ – полиэлектролит**

**П4ВП – поли-4-винилпиридин**

**ПВПД – поливинилпиролидон**

**ВМС: высокомолекулярные соединения.**

**Me: металл.**

**др.: другое.**

**ИК: инфракрасный.**

**ПМК: полимер металлические комплексы.**

**ИОС: ионно-обменные смолы.**

**ИПК: интерполимерные комплексы.**

**х.ч.: химически чистый.**

**1.Теоретическая часть**

**1.1 Комплексы водорастворимых полимеров с различными классами соединений**

Исследование взаимодействий комплементарных макромолекул и продуктов этих реакций – полимерных комплексов представляет одну из важнейших проблем химии и физики полимеров и молекулярной биологии [1-3].

Комплементарными называются разнородные макромолекулы, содержащие функциональные группы, которые способны к специфическим взаимодействиям, а геометрическое строение цепей не создает препятствий для возникновения достаточно большого числа межмолекулярных связей. Это могут быть водородные связи, электростатические, ион-дипольные, ван-дер-ваальсовые и гидрофобные взаимодействия.

Интерес к данной проблеме связан с тем, что взаимодействие комплементарных структур и продукты их ассоциации играют исключительно важную роль в живых организмах (это образование двойных и тройных спиралей комплексов полинуклеотидов, надмолекулярных структур клеток вирусов, комплексов фермент-субстрат, антиген-антитело). Классическим примером кооперативного интерполимерного комплекса является двойная спираль из комплементарных цепей ДНК. Изучение подобных взаимодействий, но с участием синтетических комплементарных макромолекул делает возможным моделирование процессов, протекающих в биологических системах, на сравнительно простых полимерных объектах, т.е. позволяет осуществить подход к биологическим системам и протекающим в них процессам со стороны химии.

С другой стороны, продукты взаимодействия комплементарных макромолекул – полимерные комплексы являются, по существу, новыми полимерными материалами, хотя и получены в большинстве случаев из известных полимеров при простом смешении растворов взаимодействующих компонентов в общем растворителе. Это открывает новые пути рационального использования известных полимеров и сам процесс комлексообразования можно рассматривать как способ модификации традиционных полимеров.

По типу специфических взаимодействий, обуславливающих комплексообразование, различают комплексы, обусловленные ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями (например, комплексы стереоизомеров полиметилметакрилата), электростатическими взаимодействиями (полиэлектролитные комплексы), комплексы с водородными связями (комплексы неионогенных полимеров с поликарбоновыми кислотами), комплексы с координационными связями (например, комплексы полимер-металл).

Существует большой класс так называемых молекулярных комплексов, которые являются продуктами невалентных взаимодействий, в основном, неионогенных полимеров – полиэтиленгликоля (ПЭГ) с резорцином, поливинилпиролидона (ПВПД) с фенолами, высокомолекулярные соединения включения полиэтиленгликоля с мочевиной, тиомочевинной, пергидротрифениленом, солям ртути, поливинилового спирта (ПВС) с йодом и боратами. К молекулярным комплексам относятся комплексы, образующиеся между гетероатомом (O, N, S, P)-содержащими полимерами и ионами щелочных и щелочно-земельных металлов. Эти комплексы стабилизированы ион-дипольными взаимодействиями. Наряду с основным взаимодействием, обуславливающим образование полимерного комплекса, не менее важную роль играют и другие взаимодействия. Например, в стабилизации полиэлектролитных комплексов с водородными связями большую роль играют гидрофобные взаимодействия.

В процессах комплексообразования полимеров могут участвовать различные классы соединений: комплементарные макромолекулы (интерполимерные комплексы), поверхностно-активные вещества (комплексы полимер-ПАВ), ионы металлов (комплексы полимер-металл), красители (комплексы полимер-краситель), лекарственные вещества, органические молекулы и т.д.[4-9].

Полимерные комплексы могут быть получены несколькими способами. Наиболее распространенный из них – это смешение растворов готовых взаимодействующих компонентов в общем растворителе. В результате образуются так называемые комплексы смешения, свойства которых наиболее детально изучены в растворах[4-8]

Полимерные комплексы могут быть получены методом матричной полимеризации. При этом образуются более высокоориентированные полимерные комплексы, поскольку матрица контролирует скорость образования «дочерней цепи», её длину, химическое строение и структуру. Полимерный комплекс образуется лишь при достижении некоторой критической степени полимеризации «дочерней цепи», после чего растущая цепь ассоциируется с матрицей и начинается собственно матричная полимеризация.

В последние годы разработан новый способ получения полимерных комплексов в дополнение к традиционным (смешением растворов готовых комплементарных молекул или реакцией матричной полимеризации). Способ заключается в осуществлении реакции коплексообразования на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей, например, бензол-вода, в которой растворены взаимодействующие компоненты[12-14]. Эти несмешивающиеся жидкости являются перекрестно-селективными растворителями для исходных компонентов. Полимерные комплексы образуются в виде тонких пленок на границе раздела фаз.

Факт комплексообразования в каждой системе устанавливается совокупностью физических и физико-химических методов. Самые различные методы – потенциометрия, кондуктометрия, турбидиметрия, вискозиметрия, калориметрия, седиментация, двойное лучепреломление, светорассеяние, высокоразрешающая ЯМР-спектроскопия, хроматография, ИК- и УФ-спектроскопия, флуоресценция, электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ и другие могут быть использованы для исследования образования, состава и свойств полимерных комплексов.

Экспериментальные результаты могут быть представлены в виде кривых титрования или диаграмм свойство-состав. Экстремумы или точки перегиба на кривых титрования указывают на образование комплексов и их состав. Диаграммы свойство-состав бинарной смеси не подчиняются правилу аддитивности, имеют экстремальный характер и обнаруживают особые точки, что согласно основам физико-химического анализа, свидетельствует об образовании индивидуального соединения (полимерного комплекса), имеющего определенный состав. На седиментограммах поликомплексов наблюдается один пик, однозначно подтверждающий, что полимерный комплекс является индивидуальным соединением, а не смесью исходных взаимодействующих компонентов. В том случае, когда комплексообразования в системе не происходит и комплексы не образуются, кривые титрования не имеют особых точек, а зависимости свойство-состав не подчиняются правилу аддитивности.

Полимерные компоненты, участвующие в реакциях комплексообразования, могут быть гомополимерами и сополимерами (регулярными, статистичными, блочными). Они могут нести положительный заряд (поликатионы), отрицательный заряд (полианионы), оба типа зарядов (полиамфолиты), или быть неионогенными.

**1.2 Комплексы полимеров с низкомолекулярными соединениями**

**1.2.1 Комплексы полимер – ион металла**

Полимер-металлические комплексы образуются в результате взаимодействия полимеров содержащих функциональные группы (поликатионов, полианионов, неионогенных полимеров), с ионами переходных металлов (Cu2+, Cd2+, Zn2+, Ni2+, Co2+, Mg2+, Fe2+ и др.)[14]. Возможно получение таких комплексов и путем полимеризации закомплексованного мономера, например, винилового эфира моноэтаноламина с ионами переходных металлов. Этот класс полимерных комплексов представляет большой интерес в процессах очистки и извлечения ионов металлов из промышленных и природных вод, в процессах водоподготовки, синтеза полимерных катализаторов, действующих по принципу энзимов, извлечения ионов металлов из почв и т.д.

Обычно связь между ионом металла и полимерным лигандом осуществляется посредством донорно-акцепторного взаимодействия с образованием координационной связи (хелатные комплексы) или замещением протона лиганда ионом металла с образованием ионной связи. Ионы металлов являются акцепторами; атомы O-, -N, -S, -F, -Cl полимерной цепи, предоставляющие пару электронов для образования связи, являются донорами. В низкомолекулярных комплексных соединениях обычно координационное число металла равно 4 или 6. В случае макромолекулярных лигандов могут образовываться координационные центры состава 1:1, 1:2, 1:3 или 1:4. Свободные вакансии координационной сферы ионов переходных металлов занимают молекулы растворителя или других низкомолекулярных веществ. Изменение конформации полимерного лиганда в процессе комплексообразования может значительно влиять на результаты расчетов координационного числа иона металла и константы устойчивости комплексов[13,14]. Так, до сих пор остается открытым вопрос: имеет место ступенчатое образование комплекса полимер – металл или сразу образуется полимер-металлический комплекс с максимальным координационным числом?

Характерной особенностью комплексов полимер – металл в отличие от комплексов низкомолекулярный лиганд – металл является близость всех последовательных констант комплексообразования. Это связано с высокой локальной плотностью активных центров взаимодействия в полимерных цепях, т.е. «полимерный эффект» может играть значительную роль в образовании комплексов полимер – ион металла.

В водном растворе ионы металлов всегда гидратированы (т.е. координационно связаны с водой) – иногда частично, а иногда и полностью. Комплексообразование протекает через замещение некоторого числа молекул воды лигандами, к которым металл имеет большое сродство. При равных концентрациях двух или большого числа лигандов (или двух или большого числа ионов металлов при данной концентрации лиганда) наибольшую концентрацию в состоянии равновесия будет иметь координационное соединение с наибольшей константой устойчивости.

Полимер-металлические комплексы могут быть получены различными путями: 1) в результате внутри- и или межмолекулярной «сшивки»; 2) при взаимодействии полимерного лиганда со стабильным комплексом, в котором центральный ион металла замаскирован низкомолекулярным лигандом; 3) полимеризацией пар мономер-ион металла; 4) путем включения иона металла в сетку полимера и т.д.

Комплексы полимер – ион металла в воде имеют компактную структуру, стабилизированную внутри- и межцепными координационными «сшивками», которые существенно изменяют размер клубка полилиганда. При добавлении к раствору поли-4-винилпиридина (П4ВП) в метаноле вязкость уменьшается, т.е. происходит сворачивание цепей П4ВП вследствие внутрицепного хелатирования. Сжатие макромолекул различно для разных ионов металла, т.е. структура полимер-металлического комплекса зависит от типа иона металла.

На устойчивость комплексов полимер – ион металла в растворе сильное влияние оказывают такие факторы как конформация и микроструктура полимерных лигандов, природа металлов, степень ионизации, природа противоионов (анионов) металлов, рН среды, ионная сила раствора, природа растворителя, температура, т.е. все те факторы, которые определяют конформационное состояние макромолекул в растворе и их гидродинамические характеристики. Многочисленные исследования систем полимер – металл посвящены установлению влияния этих факторов на свойства и структуру образующихся полимер-металлических комплексов.

Обнаружено, что некоторые типы синтетических полиамфолитов способны связывать ионы металлов при определенных значениях рН и высвобождать их в изоэлектрической точке (ИЭТ). Такое поведение полиамфолитов, возможно связано с тем, что в ИЭТ электростатическое притяжение между противоположно заряженными зарядами звеньев полиамфолита является более сильным, чем взаимодействие полимер – металл, что ведет к высвобождению связанных ионов металлов из макромолекулярного клубка.

Путем стехиометрических превращений в звеньях полимерной цепи возможна настройка «первичной» структуры макромолекулы на взаимодействие с определенным ионом металла. Так, комплекс линейный полимер – ион металла сшивается сшивающим агентом, и затем металл удаляется действием минеральной кислоты. Полученный сорбент обладает высокой специфичностью и селективностью.

Повышенный интерес к полимерметаллическим комплексам, с одной стороны, обусловлен тем, что некоторые ионы металлов (железо, медь кобальт, и др.) играют особо важную роль в живых организмах – участвуют в ферментативных реакциях (металлоэнзимы), мышечных сокращениях, явлениях переноса (например, гемоглобин), мембранных процессах (натрий-каливый насос) и т.д. Другая необходимость изучения комплексов полимер-металл связана с практическими задачами – извлечением редких и благородных металлов из промышленных сточных вод, созданием высокоэффективных гомогенных и гетерогенных полимерных катализаторов, термо- и механостойких полимерных материалов, полупроводников, мембран и т.д. Возрастает роль комплексных соединений полимеров в медицине. Всестороннее исследование процессов комплексообразования с целью определения состава, структуры и констант устойчивости комплексов, кинетики и механизма их формирования, анализ влияния микроструктуры, конформационного состояния макромолекул и хелатного эффекта, в конечном счете, может привести к установлению основных закономерностей комплексообразования и физико-химического поведения координационных соединений в растворах.

Помимо органических полимеров должны быть рассмотрены и неорганические макромолекулы, которые обеспечивают лучшую теоретическую и химическую стойкость образующихся полимер-металлических комплексов. Должны быть также рассмотрены надмолекулярные структуры полимер-металлических комплексов, обеспечивающие некоторые свойства материалов на их основе. Взаимодействия макромолекула – ион металла (комплекс, хелат) контролируют не только высокоорганизованную структуру полимер-металлических комплексов, но и их свойства. Полагают возможным обнаружение полимер-металличесими комплексами следующих свойств и соответствующее их применение:

* Извлечение и концентрирование ионов металлов посредством образования комплексов полимер-металл
* Терапевтические эффекты – лекарства, протолекарства
* Селективность – газовый транспорт / разделение, сенсоры
* Ионная проводимость – электрон-улавливающие устройства, батареи
* Системы переменой валентности – мультиэлектронный переход, катализ, фотокатализ
* Электронные взаимодействия в твердом состоянии – проводимость, электрокатализ, электрохимия
* Фотовзаимодействия в твердом состоянии – фотопроводимость, фотогальваника, лазерография, люминесценция, оптическое хранение / переключение
* Нелинейная оптика – модуляторы, интегрированная оптика
* Керамика – квантовые устройства

Наиболее широко взаимодействия полимер – ион металла используются для извлечения и концентрирования ионов металлов. [13,14]

**1.3 Амфотерные полиэлектролиты**

Высокомолекулярные соединения, содержащие в цепи функциональные группы кислотного и основного характера, называются полиамфолитами. К ним относится большинство полимеров биологического происхождения – белки и нуклеиновые кислоты. Однако в отличие от синтетических аналогов биополимеры обладают специфическим строением, функциями и свойствами, которые в полной мере проявляются лишь в живом организме. Тем не менее, ряд свойств природных полимеров удается моделировать при помощи синтетических амфотерных макромолекул.

Широко и разнообразно применение практическое применение амфотерных полиэлектролитов в различных областях народного хозяйства. Амфотерные ионообменники обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам металлов и позволяют проводить селективное разделение. Благодаря высокому содержанию функциональных групп они служат эффективными флокулянтами и коагулянтами. Полимерные амфолиты могут выступать в роли катализаторов, моделирующих функцию биокатализаторов – ферментов, носителей лекарственных препаратов – полимерных депо, микрокапсул, латексов и т.д.

Извлечение ионов переходных металлов и органических примесей как водорастворимыми, так и водонабухающими полиамфолитами особенно важно для гидрометаллургии и решения экологических проблем. В большинстве случаев взаимодействие водорастворимых полиамфолитов с ионами переходных металлов сопровождается осаждением комплексов полиамфолит – металл. Ионы металлов могут быть выщелочены из осадка более сильным низкомолекулярным комплексующим агентом. Извлечение ионов металлов также возможно в изоэлектрической точке (ИЭТ) полиамфолитов. Если ИЭТ растворимого полиамфолита смещена преимущественно в щелочную область, то ионы переходных металлов могут осаждаться в виде гидроксидов, а макромолекулы растворимого полиамфолита остаются в супернатанте. И наоборот, если ИЭТ находиться в кислой области и полиамфолит является нерастворимым, то тогда полиамфолит может осаждаться, в то время как ионы металлов остаются в растворе. Эти подходы успешно используются для разделения ионов переходных металлов.

В зависимости от изменения рН среды полиамфолиты проявляют свойства, как поликислот, так и полиоснований. Значение рН, при котором средний заряд макромолекул равен нулю, соответствует изоэлектрической точке полиамфолита (ИЭТ). Классическим методом установления ИЭТ является электрофорез при разных рН с экстраполяцией к нулевому заряду.

Можно ожидать, что в области рН, значительно удаленной от ИЭТ, в макромолекуле будет появляться избыток зарядов одного знака. Это, в свою очередь, разворачивает цепные молекулы и увеличивает их размеры. При приближении к ИЭТ взаимное притяжение противоположно заряженных групп должно приводить к относительно плотному сворачиванию полиионов. Характерная особенность большинства полиамфолитов – ухудшение растворимости в воде вблизи ИЭТ.

По поведению вблизи ИЭТ полиамфолиты можно разделить на два типа: полиамфолиты, водорастворимые при любых значениях рН, и полиамфолиты, которые вблизи ИЭТ коагулируют и дают область нерастворимости. Наличие или отсутствие растворимости определяется концентрацией биполярных ионов (цвиттерионов) в ИЭТ. Если в пределе полимерная молекула представляет собой строение цвиттериона, то данный полиамфолит водорастворим во всем интервале изменения рН. Если же макромолекула в ИЭТ не заряжена (т.е. концентрация биполярных ионов очень низкая), то для таких полиамфолитов обнаруживается область нерастворимости. В свою очередь концентрация цвиттерионов зависит от константы диссоциации кислотных и основных составляющих сополимера.

Равновесие ионов водорода в растворах синтетических полиамфолитов детально не анализировалось. Причина этого заключается в том, что вблизи ИЭТ макромолекула в целом электронейтральна и имеет очень компактную конформацию. При приближении к ИЭТ труднее титровать ту или иную группу, несмотря на изменение рН среды на две единицы. Однако по мере преобладания положительного или отрицательного зарядов происходит разворачивание цепи, и дальнейшее титрование кислотных и основных групп значительно облегчается.

Для амфотерных полиэлектролитов вблизи ИЭТ возможно увеличение размеров клубка в присутствии низкомолекулярных электролитов. В кислой и щелочной областях молекулы полиамфолита веду себя как поликатионы и полианионы соответственно – вязкость полиамфолита () падает с ростом ионной силы раствора (), тогда как в ИЭТ наблюдается противоположный эффект – вязкость полиамфолита возрастает с увеличением . Такой характер изменения () с ростом ионной силы обусловлен тем, что низкомолекулярный электролит, экранируя противоположные заряды на макромолекулах, ослабляет их взаимодействие и приводит к разворачиванию клубка.

Амфотерные полиэлектролиты наиболее близки по своей структуре и поведению к биологическим полимерам. Однако процесс комплексообразования с участием полиамфолитов и ионов металлов изучен недостаточно. Причиной этого является, по-видимому, сложность структуры и конформационная лабильность такого класса полиэлектролитов. В отличие от гомополиэлектролитов полиамфолиты в своем составе содержат, по крайней мере, две потенциально комплексообразующие группы. Причем доля их участия в образовании комплексов будет определяться структурой и составом сополимеров, степенью ионизации составляющих звеньев, а также конформационным состоянием амфотерных макромолекул, зависящим от рН среды, ионной силы раствора, температуры и т.д. [7,13, 14].

**1.4 Применение комплексов полимер – металл в катализе**

Одним из интенсивно развивающихся направлений химии является катализ полимерами, возникший на стыке химии высокомолекулярных соединений, координационной химии и каталитической химии. С помощью синтетических макромолекул можно конструировать полимерные катализаторы, работающие по принципу ферментов, многие из которых представляют собой ионополимеры с встроенными ионами металлов. Благодаря точности сборки такие полимер-металлические комплексы проявляют высокую каталитическую активность, стабильность и избирательность действия. В решении важных проблем химической и нефтехимической отрасли большая роль будет принадлежать каталитически активным металлокомплексам, закрепленным на полимерные носители. Они представляют собой гетерогенные катализаторы с активной фазой – гомогенным комплексом, который может быть закреплен на полимерной подложке различными способами – инкапсуляцией, ковалентным присоединением, координационными связями, гельиммобилизацией и т.д. Эти катализаторы сочетают преимущества как гомогенных (высокая активность и селективность), так и гетерогенных катализаторов (простота отделения катализатора от продуктов реакции).

Полимеры, содержащие функциональные группы, являются подходящими носителями ионов металлов. При взаимодействии их с ионами металлов образуются новые типы координационных соединений, в которых лигандами являются макромолекулы.

Интерес к координационным соединениям ионов различных металлов с макромолекулярными лигандами обусловлен тем, что ионы железа, меди, кобальта, цинка играют важную роль в ферментативных реакциях.

Каталитическое действие комплексов водорастворимых полимеров с ионами переходных металлов рассмотрено на примере реакций разложения пероксида водорода, окисления, гидрирования и др. Такие комплексы часто проявляют более высокую активность, чем соответствующие низкомолекулярные аналоги.[6,11,14].

**2.Методическая часть**

**2.1 Характеристика исходных веществ**

При выполнении работы были использованы следующие реактивы:

Полиамфолит ПКЭАК бетаиновой структуры (синтезирован в институте полимерных материалов и технологий г. Алматы)



CoCl2, NiCl2, Cd (CH3COO)2, Sr (NO3)2, CaCl2, ZnSO4, Pb (NO3)2, CuCl2.

NaOH (фиксанал), HCl – 37% ,  г/см3, Буферные растворы приготовленные из стандарт-титров с pH = 1,65; 6,86; 9,18.

Использованные приборы:

рН растворов измеряли на иономере универсальном ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродом.

Для работы были использованы:

1. Аналитические весы.
2. Технические весы.
3. Калька.
4. Фильтровальная бумага.
5. Мерные колбы на 25мл, 50мл, 100мл, 1000мл.
6. Пипетки на 1мл, 2мл, 5 мл, 10мл.
7. Колбы для титрования.
8. Бюретка.
9. Стаканчики на 25мл, 50мл.
10. Секундомер.
11. Груша.
12. Мерные цилиндры на 25мл.
13. Воронки.

**2.2 Методика исследования**

рН-метрическое титрование проводили при помощи иономера ЭВ-74 (точностью измерения + 0,05 ед рН) со стеклянными и хлорсеребряными электродами. Градуировку электродной системы осуществляли по стандартным буферным растворам с рН = 1,65; 6,86; 9,18.

В стакан для титрования наливают 10 мл 0,001 М раствора полимера. Титрование ведут 0,01 М раствором соли металла при постоянном перемешивании из микробюретки. Измерение рН производят через каждые 0,05 мл добавленной соли металла до постоянного значения pH. Результаты отображают в виде графика, где на оси абсцисс – объем прилитой соли металла, на оси ординат – соответствующее значение pH.

Таблицы и графики представлены в приложении.

**3.Экспериментальная часть**

**3.1Результаты и обсуждение**

Цель работы:

1. Исследование комплексообразования ПКЭАК с ионами двухвалентных металлов: Ca, Sr, Ni, Co, Cd, Pb, Zn, Cu.

Полимер бетаиновой структуры синтезирован в институте полимерных материалов и технологий г. Алматы содержит в полимерной цепи карбоксильные группы и аминогруппы, что позволяет рассматривать его как новый полиамфолит. Определение комплексообразования ПКЭАК с ионами двухвалентных металлов провели потенциометрическим методом.

Как видно из рис. 1 – 8 при титровании идет постепенное снижение pH раствора, что свидетельствует о взаимодействии ПКЭАК с ионами металлов, при котором в раствор постепенно выделяются ионы водорода. На рис. 4 представлена кривая титрования ПКЭАК раствором Cd(CH3COO)2. Из рисунка видно, что при титровании полимера кривая постепенно идет вниз, затем, достигнув точки эквивалентности, идет вверх. Предположительно увеличение pH, после точки эквивалентности, связано с гидролизом соли, образованной слабым основанием и слабой кислотой.

Как видно из сводного графика, рис. 9, наибольшей склонностью к комплексообразованию с ПКЭАК обладает ион Pb2+. Таким образом, кривые потенциометрического титрования свидетельствуют об образовании полимер – металлических комплексов (ПМК).

**Заключение**

В результате проведенных исследований получены следующие результаты:

1. Методом потенциометрического титрования исследовано взаимодействие полимера с ионами металлов Co2+ и Ni2+, Pb2+, Ca2+, Zn2+, Sr2+, Cd2+, Cu2+. Полученные данные свидетельствуют о возможности использования полибетаинов: в процессах очистки питьевой воды, для извлечения ионов металлов из промышленных сточных вод, извлечения ионов металлов из загрязненных почв и т.д.

**Список использованных источников**

1. Френкель С. Я. Полимеры, проблемы, перспективы, прогнозы. //В кн. Физика сегодня и завтра. Л. 1973. С. 179.
2. Волькенштейн М. В. Молекулярная биофизика. М. Наука. 1975. 616с.
3. Bekturov E. A., Bimendina L. A. //J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.Phys. 1997.C37(3).P.501.
4. Зезин А.Б., Кабанов В. А. //Успехи химии. 1982. Т. 56. С. 1447.
5. Бектуров В.А., Бимендина Л.А. Интерполимерные комплексы. Алма-Ата. Наука 1977. 264с.
6. Бектуров Е.А., Бимендина Л А., Кудайбергенов С.Е. Полимерные комплексы и катализаторы. Алма-Ата. Наука. 1982. 192 с.
7. Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е., Хамзамулина Р. Э. Катионные полимеры. Алма-Ата. Наука. 1986. 159с.
8. Бектуров Е.А., и др. Молекулярные комплексы полимеров. Алма-Ата. Наука. 1988. 174с.
9. Паписов И. М. //Высокомолек. ссоед. 1997. Т. Б39. С. 562.
10. Бимендина Л. А., Бектуров Е. А., Самоорганизация молекул в растворах и на границе раздела фаз. //В. Кн. «Неравновесность и неустойчивость в эволюции динамических структур в природе » Алматы. Ғылым. 1998. С. 157.
11. Бектуров Е. А., Кудайбергенов С. Е. Катализ полимерами. Алма-Ата. Наука. КазССР. 1988. 184с.
12. Кабанов Н. М. и др. //Высокомолек. соед. 1979. Т. А21. С.209.
13. Бектуров Е. А., Бимендина Л. А., Мамытбеков Г. К.//Комплексы водорастворимых полимеров и гидрогелей.
14. Бимендина Л.А., Яшкарова М.Г., Кудайбергенов С.Е., Бектуров Е.А. Полимерные комплексы (получение, свойства, применение): Монография / под редакцией Жубанова Б.А. – Семипалатинский государственный университет имени Шакарима – Семипалатинск, 2003. – 313 с.

Таблица 1

Результаты рН - метрического титрования 0,001 М р-ра ПКЭАК 0,01 н. р-ром Sr(NO3)2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| V Sr(NO3)2 | pH | V Sr(NO3)2 | pH |
| |  | | --- | | 0 | | 0,05 | | 0,1 | | 0,15 | | 0,2 | | 0,25 | | 0,3 | | 0,35 | | 0,4 | | 0,45 | | 0,5 | | 0,55 | | 0,6 | | 0,65 | | 0,7 | | 0,75 | | 0,8 | | 0,85 | | 0,9 | | 0,95 | | 1 | | 1,05 | | 1,1 | | 1,15 | | 1,2 | | 1,25 | | 1,3 | | 1,35 | | 1,4 | | 1,45 | | 1,5 | | |  | | --- | | 6,35 | | 6,1 | | 5,91 | | 5,75 | | 5,63 | | 5,55 | | 5,47 | | 5,43 | | 5,38 | | 5,31 | | 5,29 | | 5,26 | | 5,22 | | 5,2 | | 5,18 | | 5,17 | | 5,15 | | 5,13 | | 5,12 | | 5,11 | | 5,1 | | 5,09 | | 5,07 | | 5,06 | | 5,06 | | 5,05 | | 5,04 | | 5,03 | | 5,02 | | 5,01 | | 4,96 | | |  | | --- | | 1,55 | | 1,6 | | 1,65 | | 1,7 | | 1,75 | | 1,8 | | 1,85 | | 1,9 | | 1,95 | | 2 | | 2,05 | | 2,1 | | 2,15 | | 2,2 | | 2,25 | | 2,3 | | 2,35 | | 2,4 | | 2,45 | | 2,5 | | 2,55 | | 2,6 | | 2,65 | | 2,7 | | 2,75 | | 2,8 | | 2,85 | | 2,9 | | 2,95 | | |  | | --- | | 4,95 | | 4,94 | | 4,94 | | 4,93 | | 4,93 | | 4,93 | | 4,93 | | 4,93 | | 4,92 | | 4,91 | | 4,91 | | 4,91 | | 4,91 | | 4,91 | | 4,9 | | 4,9 | | 4,9 | | 4,9 | | 4,9 | | 4,89 | | 4,89 | | 4,89 | | 4,89 | | 4,89 | | 4,88 | | 4,88 | | 4,88 | | 4,88 | | 4,88 | |

Таблица 2

Результаты рН - метрического титрования 0,001 М р-ра ПКЭАК 0,01 н. р-ром Cd(CH3COO)2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| V Cd(CH3COO)2 | pH | V Cd(CH3COO)2 | pH |
| |  | | --- | | 0 | | 0,05 | | 0,1 | | 0,15 | | 0,2 | | 0,25 | | 0,3 | | 0,35 | | 0,4 | | 0,45 | | 0,5 | | 0,55 | | 0,6 | | 0,65 | | 0,7 | | 0,75 | | 0,8 | | 0,85 | | 0,9 | | 0,95 | | 1 | | 1,05 | | 1,1 | | 1,15 | | |  | | --- | | 6,25 | | 6,1 | | 5,98 | | 5,86 | | 5,74 | | 5,63 | | 5,46 | | 5,38 | | 5,32 | | 5,26 | | 5,21 | | 5,16 | | 5,12 | | 5,08 | | 5,04 | | 5,02 | | 5,01 | | 5,01 | | 4,99 | | 4,99 | | 5 | | 5,01 | | 5,02 | | 5,03 | | |  | | --- | | 1,2 | | 1,25 | | 1,3 | | 1,35 | | 1,4 | | 1,45 | | 1,5 | | 1,55 | | 1,6 | | 1,65 | | 1,7 | | 1,75 | | 1,8 | | 1,85 | | 1,9 | | 1,95 | | 2 | | 2,05 | | 2,1 | | 2,15 | | 2,2 | | 2,25 | | 2,3 | | |  | | --- | | 5,04 | | 5,06 | | 5,07 | | 5,08 | | 5,1 | | 5,11 | | 5,12 | | 5,12 | | 5,13 | | 5,13 | | 5,14 | | 5,15 | | 5,16 | | 5,17 | | 5,18 | | 5,19 | | 5,2 | | 5,21 | | 5,22 | | 5,23 | | 5,24 | | 5,25 | | 5,26 | |

Таблица 3

Результаты рН - метрического титрования 0,001 М р-ра ПКЭАК 0,01 н. р-ром ZnSO4

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| V ZnSO4 | pH | V ZnSO4 | pH |
| |  | | --- | | 0 | | 0,05 | | 0,1 | | 0,15 | | 0,2 | | 0,25 | | 0,3 | | 0,35 | | 0,4 | | 0,45 | | 0,5 | | 0,55 | | 0,6 | | 0,65 | | 0,7 | | 0,75 | | 0,8 | | 0,85 | | 0,9 | | 0,95 | | 1 | | 1,05 | | 1,1 | | 1,15 | | 1,2 | | 1,25 | | 1,3 | | |  | | --- | | 6,35 | | 6,08 | | 5,94 | | 5,77 | | 5,64 | | 5,51 | | 5,35 | | 5,24 | | 5,19 | | 5,15 | | 5,12 | | 5,07 | | 5,04 | | 5,02 | | 5 | | 4,98 | | 4,97 | | 4,95 | | 4,94 | | 4,91 | | 4,91 | | 4,89 | | 4,87 | | 4,85 | | 4,85 | | 4,84 | | 4,83 | | |  | | --- | | 1,35 | | 1,4 | | 1,45 | | 1,5 | | 1,55 | | 1,6 | | 1,65 | | 1,7 | | 1,75 | | 1,8 | | 1,85 | | 1,9 | | 1,95 | | 2 | | 2,05 | | 2,1 | | 2,15 | | 2,2 | | 2,25 | | 2,3 | | 2,35 | | 2,4 | | 2,45 | | |  | | --- | | 4,82 | | 4,81 | | 4,8 | | 4,79 | | 4,78 | | 4,77 | | 4,76 | | 4,75 | | 4,75 | | 4,74 | | 4,74 | | 4,73 | | 4,73 | | 4,73 | | 4,72 | | 4,71 | | 4,71 | | 4,71 | | 4,71 | | 4,69 | | 4,69 | | 4,69 | | 4,69 | |

Таблица 4

Результаты рН - метрического титрования 0,001 М р-ра ПКЭАК 0,01 н. р-ром CaCl2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| V CaCl2 | pH | V CaCl2 | pH |
| |  | | --- | | 0 | | 0,05 | | 0,1 | | 0,15 | | 0,2 | | 0,25 | | 0,3 | | 0,35 | | 0,4 | | 0,45 | | 0,5 | | 0,55 | | 0,6 | | 0,65 | | 0,7 | | 0,75 | | 0,8 | | 0,85 | | 0,9 | | 0,95 | | 1 | | 1,05 | | 1,1 | | 1,15 | | 1,2 | | 1,25 | | 1,3 | | 1,35 | | 1,4 | | 1,45 | | 1,5 | | 1,55 | | 1,6 | | 1,65 | | 1,7 | | 1,75 | | 1,8 | | 1,85 | | 1,9 | | |  | | --- | | 6,42 | | 6,3 | | 6,16 | | 6,01 | | 5,89 | | 5,75 | | 5,64 | | 5,5 | | 5,48 | | 5,47 | | 5,43 | | 5,34 | | 5,31 | | 5,27 | | 5,24 | | 5,21 | | 5,18 | | 5,15 | | 5,13 | | 5,11 | | 5,08 | | 5,05 | | 5,03 | | 5 | | 4,97 | | 4,94 | | 4,93 | | 4,92 | | 4,9 | | 4,89 | | 4,87 | | 4,84 | | 4,82 | | 4,8 | | 4,78 | | 4,76 | | 4,74 | | 4,72 | | 4,7 | | |  | | --- | | 1,95 | | 2 | | 2,05 | | 2,1 | | 2,15 | | 2,2 | | 2,25 | | 2,3 | | 2,35 | | 2,4 | | 2,45 | | 2,5 | | 2,55 | | 2,6 | | 2,65 | | 2,7 | | 2,75 | | 2,8 | | 2,85 | | 2,9 | | 2,95 | | 3 | | 3,05 | | 3,1 | | 3,15 | | 3,2 | | 3,25 | | 3,3 | | 3,35 | | 3,4 | | 3,45 | | 3,5 | | 3,55 | | 3,6 | | 3,65 | | 3,7 | | 3,75 | | 3,8 | | |  | | --- | | 4,69 | | 4,66 | | 4,64 | | 4,63 | | 4,61 | | 4,6 | | 4,58 | | 4,56 | | 4,54 | | 4,52 | | 4,51 | | 4,49 | | 4,47 | | 4,46 | | 4,45 | | 4,44 | | 4,42 | | 4,41 | | 4,39 | | 4,37 | | 4,36 | | 4,35 | | 4,34 | | 4,32 | | 4,31 | | 4,3 | | 4,29 | | 4,27 | | 4,26 | | 4,26 | | 4,24 | | 4,23 | | 4,21 | | 4,2 | | 4,19 | | 4,17 | | 4,16 | | 4,15 | |

Таблица 5

Результаты рН - метрического титрования 0,001 М р-ра ПКЭАК 0,01 н. р-ром NiCl2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| V NiCl2 | pH | V NiCl2 | pH |
| |  | | --- | | 0 | | 0,05 | | 0,1 | | 0,15 | | 0,2 | | 0,25 | | 0,3 | | 0,35 | | 0,4 | | 0,45 | | 0,5 | | 0,55 | | 0,6 | | 0,65 | | 0,7 | | 0,75 | | 0,8 | | 0,85 | | 0,9 | | 0,95 | | 1 | | 1,05 | | 1,1 | | 1,15 | | 1,2 | | 1,25 | | 1,3 | | |  | | --- | | 6,2 | | 6,11 | | 6,05 | | 5,98 | | 5,9 | | 5,84 | | 5,76 | | 5,7 | | 5,63 | | 5,57 | | 5,47 | | 5,43 | | 5,4 | | 5,35 | | 5,3 | | 5,28 | | 5,26 | | 5,24 | | 5,22 | | 5,2 | | 5,17 | | 5,15 | | 5,13 | | 5,11 | | 5,1 | | 5,09 | | 5,08 | | |  | | --- | | 1,35 | | 1,4 | | 1,45 | | 1,5 | | 1,55 | | 1,6 | | 1,65 | | 1,7 | | 1,75 | | 1,8 | | 1,85 | | 1,9 | | 1,95 | | 2 | | 2,05 | | 2,1 | | 2,15 | | 2,2 | | 2,25 | | 2,3 | | 2,35 | | 2,4 | | 2,45 | | 2,5 | | |  | | --- | | 5,07 | | 5,06 | | 5,05 | | 5,04 | | 5,03 | | 5,02 | | 5,01 | | 5,01 | | 5 | | 5 | | 4,99 | | 4,99 | | 4,98 | | 4,98 | | 4,98 | | 4,97 | | 4,96 | | 4,96 | | 4,95 | | 4,95 | | 4,95 | | 4,95 | | 4,94 | | 4,94 | |

Таблица 6

Результаты рН - метрического титрования 0,001 М р-ра ПКЭАК 0,01 н. р-ром CoCl2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| V CoCl2 | pH | V CoCl2 | pH |
| |  | | --- | | 0 | | 0,05 | | 0,1 | | 0,15 | | 0,2 | | 0,25 | | 0,3 | | 0,35 | | 0,4 | | 0,45 | | 0,5 | | 0,55 | | 0,6 | | 0,65 | | 0,7 | | 0,75 | | 0,8 | | 0,85 | | 0,9 | | 0,95 | | 1 | | 1,05 | | 1,1 | | 1,15 | | 1,2 | | |  | | --- | | 6,45 | | 6,32 | | 6,32 | | 6,11 | | 6,02 | | 5,92 | | 5,81 | | 5,64 | | 5,57 | | 5,51 | | 5,46 | | 5,42 | | 5,39 | | 5,34 | | 5,3 | | 5,27 | | 5,26 | | 5,24 | | 5,22 | | 5,2 | | 5,17 | | 5,15 | | 5,14 | | 5,14 | | 5,11 | | |  | | --- | | 1,25 | | 1,3 | | 1,35 | | 1,4 | | 1,45 | | 1,5 | | 1,55 | | 1,6 | | 1,65 | | 1,7 | | 1,75 | | 1,8 | | 1,85 | | 1,9 | | 1,95 | | 2 | | 2,05 | | 2,1 | | 2,15 | | 2,2 | | 2,25 | | 2,3 | | 2,35 | | 2,4 | | |  | | --- | | 5,1 | | 5,1 | | 5,09 | | 5,08 | | 5,07 | | 5,05 | | 5,05 | | 5,04 | | 5,04 | | 5,01 | | 5,01 | | 5,01 | | 5 | | 5 | | 5 | | 4,99 | | 4,99 | | 4,98 | | 4,98 | | 4,97 | | 4,96 | | 4,96 | | 4,96 | | 4,96 | |

Таблица 7

Результаты рН - метрического титрования 0,001 М р-ра ПКЭАК 0,01 н. р-ром CuCl2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| V CuCl2 | pH | V CuCl2 | pH |
| |  | | --- | | 0 | | 0,05 | | 0,1 | | 0,15 | | 0,2 | | 0,25 | | 0,3 | | 0,35 | | 0,4 | | 0,45 | | 0,5 | | 0,55 | | 0,6 | | 0,65 | | 0,7 | | 0,75 | | 0,8 | | 0,85 | | 0,9 | | 0,95 | | 1 | | 1,05 | | 1,1 | | 1,15 | | 1,2 | | 1,25 | | 1,3 | | 1,35 | | |  | | --- | | 6,37 | | 6,25 | | 6,14 | | 6,04 | | 5,96 | | 5,87 | | 5,79 | | 5,58 | | 5,48 | | 5,38 | | 5,29 | | 5,25 | | 4,91 | | 4,79 | | 4,65 | | 4,5 | | 4,42 | | 4,35 | | 4,25 | | 4,21 | | 4,18 | | 4,15 | | 4,12 | | 4,1 | | 4,07 | | 4,07 | | 4,04 | | 4,01 | | |  | | --- | | 1,4 | | 1,45 | | 1,5 | | 1,55 | | 1,6 | | 1,65 | | 1,7 | | 1,75 | | 1,8 | | 1,85 | | 1,9 | | 1,95 | | 2 | | 2,05 | | 2,1 | | 2,15 | | 2,2 | | 2,25 | | 2,3 | | 2,35 | | 2,4 | | 2,45 | | 2,5 | | 2,55 | | 2,6 | | 2,65 | | |  | | --- | | 3,95 | | 3,95 | | 3,94 | | 3,92 | | 3,9 | | 3,9 | | 3,89 | | 3,88 | | 3,87 | | 3,85 | | 3,85 | | 3,85 | | 3,84 | | 3,84 | | 3,83 | | 3,83 | | 3,81 | | 3,81 | | 3,81 | | 3,8 | | 3,8 | | 3,79 | | 3,79 | | 3,79 | | 3,79 | | 3,79 | |

Таблица 8

Результаты рН - метрического титрования 0,001 М р-ра ПКЭАК 0,01 н. р-ром Pb(NO3)2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Pb(NO3)2 | pH | Pb(NO3)2 | pH |
| |  | | --- | | 0 | | 0,05 | | 0,1 | | 0,15 | | 0,2 | | 0,25 | | 0,3 | | 0,35 | | 0,4 | | 0,45 | | 0,5 | | 0,55 | | 0,6 | | 0,65 | | 0,7 | | 0,75 | | 0,8 | | 0,85 | | 0,9 | | 0,95 | | 1 | | |  | | --- | | 6,27 | | 6,02 | | 5,82 | | 5,61 | | 5,4 | | 4,7 | | 4,25 | | 3,93 | | 3,8 | | 3,72 | | 3,67 | | 3,63 | | 3,58 | | 3,59 | | 3,55 | | 3,53 | | 3,52 | | 3,51 | | 3,49 | | 3,48 | | 3,48 | | |  | | --- | | 1,05 | | 1,1 | | 1,15 | | 1,2 | | 1,25 | | 1,3 | | 1,35 | | 1,4 | | 1,45 | | 1,5 | | 1,55 | | 1,6 | | 1,65 | | 1,7 | | |  | | --- | | 3,47 | | 3,47 | | 3,47 | | 3,47 | | 3,47 | | 3,46 | | 3,46 | | 3,46 | | 3,46 | | 3,45 | | 3,45 | | 3,45 | | 3,45 | | 3,44 | |

Рисунок 1



Рисунок 2



Рисунок 3



Рисунок 4



Рисунок 5



Рисунок 6



Рисунок 7



Рисунок 8



Рисунок 9

