

This is found that four line signal ($g=2.132-2.146$, $a_{Cu}=(52.6-55.2)\cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$) are detected in EPR-spectra of complexes solution. This fact indicates on absence of long-range spin-spin exchange interaction between paramagnetic centres.

1. Ларин Г.М., Умаров Б.Б., Минин В.В. и др. // Докл. АН СССР. -1988. -**303**. -С. 139—144.
2. Ларин Г.М. // Координац. химия. -1992. -**18**, № 7. -С. 699—728.
3. Ларин Г.М., Минин В.В., Ракутин Ю.В. // Неорган. материалы. -1994. -**30**. -№ 11. -С. 1424—1428.
4. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Ракутин Ю.В. // Координац. химия. -1999. -**25**, № 5. -С. 356—358.

5. Шульгин В.Ф., Сарнит Е.А., Зуб В.Я., Ларин Г.М. // Ученые записки Симферопольского ун-та. -1998. -**44**, № 5. -С. 163—168.
6. Ларин Г.М., Шульгин В.Ф., Мельникова, Е.Д. и др. // Изв. РАН. Сер. хим. -2002. -№ 4. -С. 585—589.
7. Jonson A.W., Markham E., Price R. // Org. Syn. -1962. -**42**. -Р. 75, 76.
8. Дзюмко В.М., Иванов О.В. // Журн. орган. химии. -1966. -**3**, № 4. -С. 712—717.
9. Ракутин Ю.В., Минин В.В., Ларин Г.М. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений. -М.: Наука, 1993.
10. Парпиев Н.А., Юсупов В.Г., Якимович С.И., Шарипов Х.Т. Ацилгидразоны и их комплексы с переходными металлами. -Ташкент: ФАН, 1988.

Таврический национальный университет
им. В.И. Вернадского, Симферополь

Поступила 15.11.2005

УДК 541.18.048

В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИОНОВ МЕДИ (II) ПРИ ИХ НИЗКОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ С ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

Исследовано взаимодействие ионов меди (II) с полиакриловой кислотой в водном растворе. Показано, что вязкость водных растворов полиакриловой кислоты снижается с увеличением концентрации ионов меди (II), которое обусловлено комплексообразованием между ними. Изучена кинетика реакции дегидратации комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой. Порядки реакции по реагентам зависят от концентрации гидроксида натрия в растворе и изменяются от 1.4 до 2.6 по иону меди (II) и от 0.9 до 2.4 — по гидроксильному иону. Порядок реакции по мономерному звену полиакриловой кислоты равен 1.2, а эффективная энергия активации составляет 39 кДж/моль. Предложен механизм процесса, описывающий полученные экспериментально порядки реакции.

Карбоксилсодержащие полимеры, в частности полиакриловую кислоту, используют для очистки воды от солей тяжелых металлов [1], а также разделения ионов металлов [2]. С другой стороны, полимеры, содержащие функциональные группы, используют при получении частиц металлов и их оксидов с заданными размерами в виде стабильных водных дисперсий [3—5]. Устойчивость таких дисперсий зависит от прочности связи между поверхностью частицы и полимером, а также от гидрофильности самого полимера. Взаимодействие ионов металлов с полимерами в значительной степени изменяет структуру макромолекулы в растворе и физико-химические характеристики полимера, что влияет на стабильность дисперсий, полученных в их присутствии. Исследование вязкости растворов полиметакриловой кислоты в присутствии ионов меди (II) и в их от-

сутствие показало [6, 7], что ее молекулярная масса увеличивается за счет образования мостиков между двумя макромолекулами, причем каждый ион металла взаимодействует с одной, двумя и четырьмя карбоксильными группами полимера [6, 8]. Энергия активации хелатообразования ионов меди (II) с полиметакриловой кислотой составляет 24—28 кДж/моль [9]. Реакция комплексообразования протекает в две стадии [10, 11]. При высоких концентрациях ионов меди (II) образуются продукты с соотношением карбоксильных групп полиметакриловой кислоты и ионов меди (II), равным 1, а при низких концентрациях ионов меди (II) — 2 [11]. Состав продуктов реакции зависит от ионной силы раствора и рН среды [10, 12]. Взаимодействие карбоксилсодержащих полимеров с ионами тяжелых металлов при повышенных температурах и большом соотношении

© В.Н. Кисленко, Л.П. Олийнык, 2007

функциональных групп полимера к ионам металла практически не изучено.

Для исследований использовали раствор полиакриловой кислоты, полученной радикальной полимеризацией при иницировании персульфатом калия и переосажденной соляной кислотой, с молекулярной массой $1.6 \cdot 10^6$, концентрацией полимера 120 г/л и безводный сульфат меди (II) марки х.ч. Реакцию комплексообразования проводили в два этапа: разбавленный до 30 г/л раствор полиакриловой кислоты нейтрализовали 10 %-м раствором гидроксида натрия до заданного рН. Затем при постоянном перемешивании и температуре 22°C к раствору полиакриловой кислоты прибавляли по каплям заданное количество 10 %-го раствора сульфата меди (II) и 10 %-го раствора гидроксида натрия так, чтобы рН смеси изменялось в пределах ± 0.2 . Полученную смесь выдерживали при перемешивании в течение 2 ч и при необходимости корректировали рН раствора. Концентрацию полиакриловой кислоты изменяли в пределах от 2.2 до 17 г/л, сульфата меди (II) — от 2.3 до 9.6 ммоль/л и гидроксида натрия — от 3 до 380 ммоль/л. При больших концентрациях гидроксида натрия, когда рН превышала 11, пересчеты велись на концентрацию свободного гидроксида натрия. Полученный раствор переносили в предварительно нагретый до $(50-80) \pm 0.1^\circ\text{C}$ реактор, из которого через определенные промежутки времени отбирали пробы, и охлаждали их до комнатной температуры льдом. Концентрацию комплексов в растворе измеряли спектрофотометрически на приборе Sperecord M-80. Если окраска раствора была чрезмерно интенсивной, пробу разбавляли дистиллированной водой до измеряемой концентрации, а оптическую плотность исходного раствора рассчитывали по формуле:

$$D = D_i(V_o + V_w)/V_o, \quad (1)$$

где D_i — измеренная оптическая плотность разбавленного раствора; V_o — объем пробы, взятый из реактора; V_w — объем воды, добавленной к пробе.

Вязкость водных растворов полиакриловой кислоты и ее комплексов с медью измеряли на вискозиметре Бишофа с диаметром капилляра 0.73 мм при 22°C .

При взаимодействии полиакриловой кислоты с ионами меди (II) образуются комплексы в широком диапазоне рН. При $\text{pH} < 4$ обычно выпадает осадок комплексов (рис. 1, кривая 1) вследствие низкой степени ионизации карбоксильных групп полиакриловой кислоты и, соответственно,

плохой растворимости комплексов с низким содержанием меди (II). При более высоких рН образуются водорастворимые комплексы меди (II) с полиакриловой кислотой. Растворимость таких комплексов, очевидно, зависит от количества ионизированных карбоксильных групп макромолекулы. При рН 6.2 растворимость комплексов сохраняется до соотношения концентрации карбоксильных групп к концентрации ионов меди (II), равного 3.3. Вязкость водных растворов полиакриловой кислоты снижается с увеличением концентрации ионов меди (II) в растворе (рис. 1, кривая 2). Это свидетельствует об образовании поперечных связей между мономерными звеньями полиакриловой кислоты и уменьшении объема макромолекулы в растворе. При концентрации ионов меди (II) в растворе выше 50 ммоль/л вязкость системы возрастает вследствие образования частиц гидроксида меди (II) или образования и агрегации нерастворимых комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой. При рН раствора выше 10 комплексы меди (II) с полиакриловой кислотой частично разрушаются с образованием гидроксидов меди (II). Следует отметить, что вязкость растворов комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой практически не изменяется с увеличением рН раствора от 6 до 10 (рис. 2, кривая 2), тогда как вязкость раствора полиакриловой кислоты заметно падает. Это, очевидно, свидетельствует о стабильности таких комплексов в данном диапазоне рН.

Исследование комплексообразования поликислот с ионами меди (II) показало [10—12], что при низких концентрациях ионов меди (II) в смеси образуются комплексы, связанные с двумя кар-

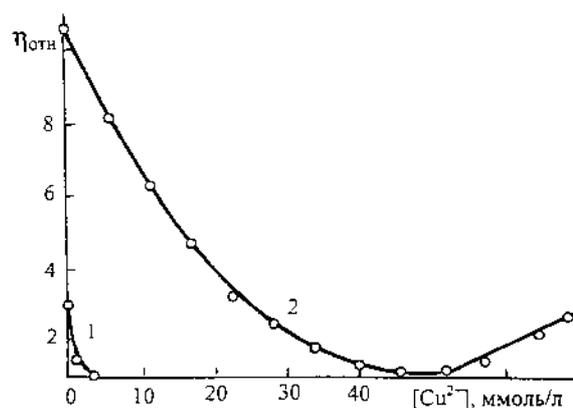


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости раствора комплекса полиакриловой кислоты с медью от концентрации ионов меди (II) в растворе полиакриловой кислоты с концентрацией 12 г/л при рН 3.0 (1) и 6.2 (2).

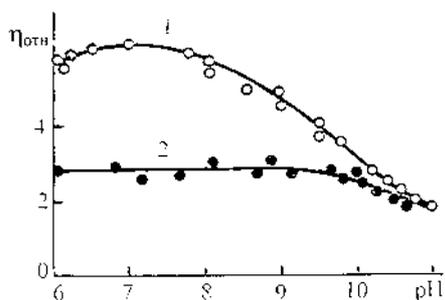
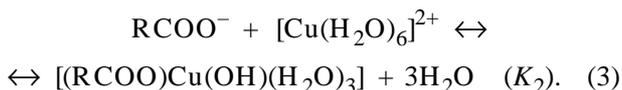
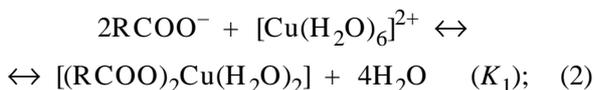
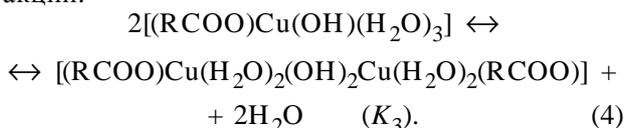


Рис. 2. Зависимость относительной вязкости раствора полиакриловой кислоты (1) и ее комплекса с медью (2) от pH смеси при концентрации полиакриловой кислоты 8.5 г/л и иона меди (II) 2.3 ммоль/л.

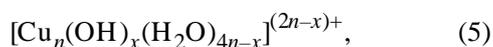
боксильными группами поликислоты, тогда как при высоких концентрациях ионов меди (II) один ион меди (II) связывает лишь одну карбоксильную группу и образуются гидроксокомплексы меди (II). В последнем случае, очевидно, возможно образование гидроксомостиков между двумя ионами меди (II). В общем случае комплексообразование между ионами меди (II) и карбоксильными группами полиакриловой кислоты можно описать выражениями:



Формирование гидроксомостиков между двумя ионами меди (II), очевидно, протекает по реакции:



При избытке ионов меди (II) в растворе также протекает реакция образования гидроксидов меди (II) с формированием полиионов типа:



которые адсорбируются на макромолекулах комплексов полиакриловой кислоты с медью, образуя сильно нерастворимые гидратированные частицы.

В результате нагревания водных растворов комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой при pH > 8 до 55 °С окраска раствора изменяется от голубой до светло-коричневой. Как показали спектрофотометрические исследования, при этом исчезает полоса поглощения в области 700—800 нм, характерная для гидратированных ионов ме-

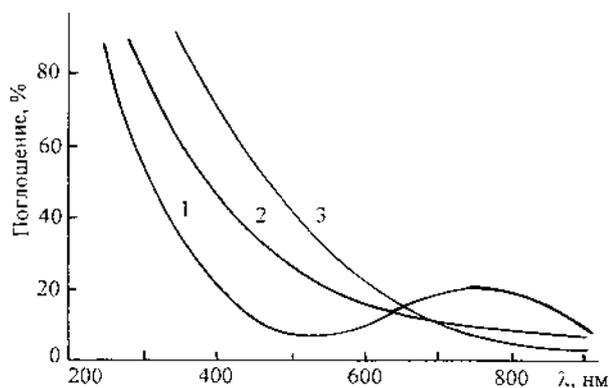
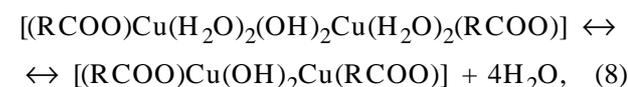
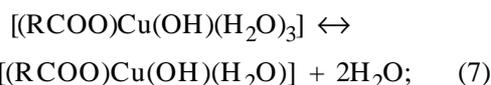
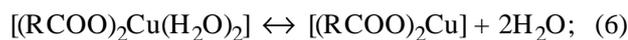
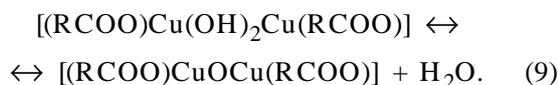


Рис. 3. Спектры комплекса полиакриловой кислоты с медью при комнатной температуре (1) и после нагревания при 70 °С в течение 20 (2) и 100 мин (3) при концентрации полиакриловой кислоты 17 г/л, иона меди (II) — 2.3 ммоль/л и pH 9.5.

ди (II), а интенсивность поглощения в области ниже 600 нм значительно возрастает (рис. 3) с увеличением степени превращения комплекса. Растворимость комплексов при этом не исчезает и не наблюдается выпадения частиц соединений меди (II) при низких начальных концентрациях ионов меди (II) в растворе. Растворы хранятся без изменений в течение нескольких месяцев. По нашему мнению, при нагревании комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой последние теряют слабо связанную воду во внешней сфере иона меди (II) по реакциям:



возможно также протекание реакции:



Аналогичные реакции наблюдаются при нагревании комплексов меди (II) с уксусной кислотой [13]. Интенсивность поглощения в области 550 нм после завершения реакции практически пропорциональна концентрации ионов меди (II) в смеси и мало зависит от концентрации полиакриловой кислоты и pH смеси в области 8—11 (рис. 4, прямая 1). Аналогичные данные получены при восстановлении комплексов меди (II) с дендримерами полиамидамина и полипропиленимина до частиц меди (II) [14, 15].

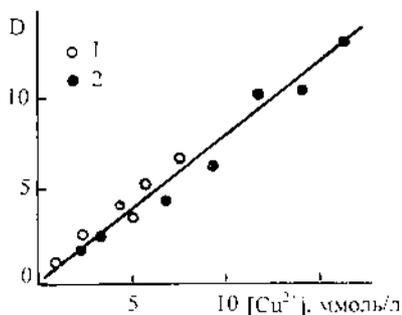


Рис. 4. Зависимость оптической плотности при длине волны 550 нм раствора комплекса иона меди (II) с полиакриловой кислотой, полученного при концентрации полиакриловой кислоты 4.3—17 г/л, рН 8.5—10 и нагретого при температуре 55—80 °С в течение 3 ч, от начальной концентрации иона меди (II) в растворе (1) и при по стадийном прибавлении раствора солей меди (II) к уже полученному и нагретому при 70 °С в течение 2 ч комплексу меди (II) с полиакриловой кислотой при концентрации полиакриловой кислоты 17 г/л и рН 9.6 (2).

Добавление солей меди (II) к продукту реакции, полученному при нагревании комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой при 70 °С, и нагревание последнего до этой температуры приводит к росту интенсивности поглощения в области ниже 500 нм, причем образования дисперсии оксидов меди (II) не наблюдается вплоть до концентрации ионов меди (II) в смеси 14—15 ммоль/л (рис. 4, прямая 2). При концентрации ионов меди (II) выше 18 ммоль/л после остывания смеси образуется дисперсия, содержащая частицы оксида меди (II), стабилизированная комплексом меди (II) с полиакриловой кислотой. Прибавление раствора аммиака к дисперсии приводит к ее медленному растворению с образованием раствора ярко-синего цвета.

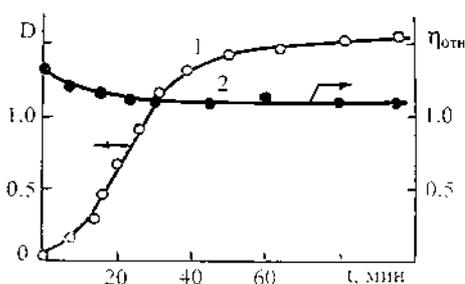


Рис. 5. Изменение оптической плотности раствора комплекса полиакриловой кислоты с медью (1) и его относительной вязкости (2) во времени при начальной концентрации полиакриловой кислоты 2.7 г/л, иона меди (II) — 2.3 ммоль/л, рН 9.2, температуре 70 °С и длине волны 430 нм.

Исследование кинетики процесса дегидратации комплексов показало (рис. 5, 6), что кинетическая кривая состоит из трех участков: медленного возрастания скорости, связанного с нагреванием реакционной смеси до заданной температуры, участка постоянства скорости и участка торможения, связанного с исчерпанием гидратированного комплекса меди (II) с полиакриловой кислотой. Следует отметить, что в процессе реакции вязкость раствора незначительно снижается (рис. 5, кривая 2). Увеличение температуры реакционной смеси (рис. 6), начальной концентрации ионов меди (II), полиакриловой кислоты и рН приводит к росту скорости реакции на линейном участке кинетической кривой. Порядок реакции по реагентам, рассчитанный в логарифмических координатах, зависит от рН среды. При рН ниже 11 он равен 1.3 ± 0.2 по полиакриловой кислоте, 1.4 ± 0.3 — по иону меди (II) и 0.9 ± 0.2 — по гидроксильным ионам. При концентрации щелочи выше 0.01 моль/л порядок по ионам меди (II) равен 2.6 ± 0.8 , а по гидроксильным ионам — 2.4 ± 0.7 . Эффективная энергия активации процесса, рассчитанная в аррениусовских координатах, оказалась равной 39 ± 6 кДж/моль.

При отношении концентраций звеньев полиакриловой кислоты к концентрации ионов меди (II) в смеси ниже 3 в соответствии с реакциями (2)—(4) концентрация комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой может быть найдена по уравнениям:

$$[(\text{RCOO})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2] = K_1 F_2^2 ([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1), \quad (10)$$

$$[(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] = K_2 F_2 [\text{OH}^-] ([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1); \quad (11)$$

$$[(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RCOO})] =$$

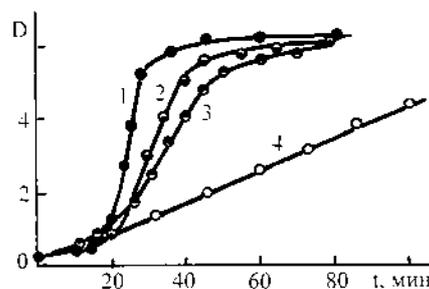


Рис. 6. Изменение во времени оптической плотности раствора комплекса полиакриловой кислоты с медью при начальной концентрации полиакриловой кислоты 17 г/л, иона меди (II) 6.9 ммоль/л, рН 10, температуре 80 (1), 72 (2), 65 (3), 55 (4) °С и длине волны 430 нм.

$$= K_3 K_2^2 F_2^2 [\text{OH}^-]^2 ([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1)^2, \quad (12)$$

$F_1 = [(\text{RCOO})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2] + [(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] + 2[(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RCOO})]$,
 $F_2 = [\text{RCOO}^-]_0 - (2[(\text{RCOO})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2] + [(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] + 2[(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RCOO})])$; $[\text{Cu}^{2+}]_0$; $[\text{RCOO}^-]_0$ — начальные концентрации ионов меди (II) и звеньев полиакриловой кислоты в растворе.

Водорастворимые обезвоженные комплексы меди (II) с полиакриловой кислотой образуются при соотношении концентраций звеньев полиакриловой кислоты к ионам меди (II) ниже 10, поэтому можно полагать, что

$$[\text{RCOO}^-]_0 \gg (2[(\text{RCOO})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2] + [(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3] + 2[(\text{RCOO})\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{RCOO})]); \quad (13)$$

$$F_2 = [\text{RCOO}^-]_0. \quad (14)$$

Следует отметить, что в данном случае одна макромолекула полиакриловой кислоты может связывать до 1000 ионов меди (II).

Суммируя выражения (10)—(12) с учетом (14), получим:

$$F_1 = (K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-]) \times ([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1) + 2K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1)^2. \quad (15)$$

Уравнение (15) позволяет найти величину:

$$F_1 = F_3 - \{F_3^2 - F_4\}^{1/2}, \quad (16)$$

где $F_3 = (K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-] + 1)/(4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2 + [\text{Cu}^{2+}]_0)$,
 $F_4 = (K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-])[\text{Cu}^{2+}]_0 / (2K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2 + [\text{Cu}^{2+}]_0^2)$.

Уравнения (10)—(12) и (16) позволяют найти концентрации комплексов меди (II) с полиакриловой кислотой, образующихся при комнатной температуре. Полагая, что дегидратация комплексов при их нагревании протекает по реакции первого порядка, скорость реакции равна:

$$W = k\{(K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-])([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1) + K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2([\text{Cu}^{2+}]_0 - F_1)^2\}, \quad (17)$$

где k — эффективная константа скорости дегидратации комплексов.

При $F_3 \gg F_4$ $F_1 = 0$ и практически вся медь входит в состав комплексов, тогда

$$W = k\{(K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-])[\text{Cu}^{2+}]_0 + K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0^2\}. \quad (18)$$

Из выражения (18) следует, что порядки реакции по мономерному звену полиакриловой кислоты могут меняться от 1 до 2, по гидроксильному иону — от 0 до 2, по иону меди (II) — от 1 до 2, что совпадает с экспериментально найденными порядками реакции при низких концентрациях гидроксида натрия в реакционной среде. Дробные порядки реакции по реагентам, найденные экспериментально, свидетельствуют о том, что в данном диапазоне концентраций реагентов образуются комплексы меди (II) с полиакриловой кислотой разного состава.

При $F_3 \ll F_4$

$$F_1 = \{[\text{RCOO}^-]_0(K_1[\text{RCOO}^-]_0 + K_2[\text{OH}^-] + 2K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0)[\text{Cu}^{2+}]_0\} / (K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-] + 1 + 4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0). \quad (19)$$

При очень низких концентрациях реагентов в реакционной смеси

$$1 \gg K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-] + 4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0; \quad (20)$$

$$F_1 = (K_1[\text{RCOO}^-]_0 + K_2[\text{OH}^-] + 2K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0) / [\text{Cu}^{2+}]_0[\text{RCOO}^-]_0. \quad (21)$$

Если концентрации реагентов достаточно высокие, то

$$1 \ll K_1[\text{RCOO}^-]_0^2 + K_2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-] + 4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0, \quad (22)$$

$$F_1 = [\text{Cu}^{2+}]_0 + 2K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0^2 / (K_1[\text{RCOO}^-]_0 + K_2[\text{OH}^-] + 4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0). \quad (23)$$

Из выражения (17) с учетом (23) получим:

$$W = k\{(K_1[\text{RCOO}^-]_0 + K_2[\text{OH}^-]) \cdot 2K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0^2 / (K_1[\text{RCOO}^-]_0 + K_2[\text{OH}^-] + 4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0) + 4K_3^2K_2^6[\text{RCOO}^-]_0^4[\text{OH}^-]^6[\text{Cu}^{2+}]_0^4 / (K_1[\text{RCOO}^-]_0 + K_2[\text{OH}^-] + 4K_3K_2^2[\text{RCOO}^-]_0^2[\text{OH}^-]^2[\text{Cu}^{2+}]_0^2)\}. \quad (24)$$

Как видно из выражения (24), диапазон изменения порядков реакции по реагентам значительно увеличивается. Порядок по мономерному звену полиакриловой кислоты и по иону меди (II) может изменяться от 1 до 4, а по гидроксильным ионам — от 0 до 6. Существенное увеличение

концентрации гидроксида натрия в реакционной среде (при pH намного выше 11) приводит к увеличению порядков реакции по иону меди (II) и гидроксильному иону. Однако в данном случае наблюдается образование дисперсии оксида меди (II) в значительных количествах уже при очень низких начальных концентрациях иона меди (II) в смеси.

РЕЗЮМЕ. Досліджено взаємодію йонів міді (II) з поліакриловою кислотою у водному розчині. Показано, що в'язкість водних розчинів поліакрилової кислоти зменшується із збільшенням концентрації йонів міді (II), що обумовлено комплексоутворенням між ними. Досліджено кінетику реакції дегідратації комплексів міді (II) з поліакриловою кислотою. Порядки реакції за реагентами залежать від концентрації гідроксиду натрію в розчині і змінюються від 1.4 до 2.6 по йону міді (II) і від 0.9 до 2.4 — по гідроксильному йону. Порядок реакції по мономерній ланці поліакрилової кислоти дорівнює 1.2, а ефективна енергія активації складає 39 кДж/моль. Запропоновано механізм процесу, який описує одержані експериментально порядки реакції.

SUMMARY Interaction of copper (II) ions with polyacrylic acid in the water solution showed that the viscosity of water solutions of polyacrylic acid decreases with the increase of the copper (II) ion concentration that is result of complex formation. Kinetics of dehydration of the complexes of copper (II) ion was investigated. The reaction orders depend on the concentrations of sodium hydroxide in the solution and changes from 1.4 to 2.6 on the copper (II) ion and from 0.9 to 2.4 on the hydroxyl

Национальный университет "Львовская политехника"

Поступила 12.09.2005

УДК 541.183

В.К. Погорельый, О.А. Казакова, В.М. Гунько, В.Н. Барвинченко, Е.М. Пахлов, О.В. Смирнова

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ И ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ НА АДсорбЦИЮ КОРИЧНОЙ И КОФЕЙНОЙ КИСЛОТ

По результатам квантово-химических расчетов свободной энергии адсорбции коричной кислоты на аэросиле установлено, что ее изменение монотонно уменьшается с ростом полярности и протоноакцепторной способности растворителя, предложена структура адсорбционных комплексов с участием линейных димеров кислоты, согласующаяся с экспериментальными и расчетными данными. На примере коричной и кофейной кислот показано существенное влияние свойств молекул адсорбата на закономерности адсорбции на гидрофобизированных поверхностях, связанное с введением ОН-заместителей в фенильное кольцо.

Процессы сольватации, характерные для всех без исключения растворов, играют существенную

ion. The reaction order on the monomer link of polyacrylic acid is 1.2, and effective activation energy is 39 kJ/mol. The mechanism of the process describing experimental results is proposed.

1. *Esumi K., Ogihara K., Meguro K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. -1984. -**57**, № 3. -P. 1202.
2. *Olinikova M., Muraviev D., Valiente M.* // Anal. Chem. -1999. -**71**. -P. 4866—4872.
3. *Duteil A., Queau R.* // Chem. Matter. -1993. -**5**. -P. 341—342.
4. *Toshima N., Wang Y.* // Langmuir. -1994. -**10**, № 8. -P. 4574—4581.
5. *Fujimoto T., Terauchi S., Umehara H, et al.* // Chem. Matter. -2001. -**13**. -P. 1057—1060.
6. *Kolawole E.G., Mathieson S.M.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. -1979. -**17**, № 9. -P. 573—578.
7. *Marinski J.A., Ansapach W.M.* // J. Phys. Chem. -1975. -№ 5. -P. 439—443.
8. *Kolawole E.G., Mathieson S.M.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. -1977. -**15**, № 10. -P. 2291—2295.
9. *David C., Panw A.D., Geuskens G.* // J. Polym. Sci. Pt. C-1. -1968. -№ 22. -P. 319—323.
10. *Mandel M., Leyete J.C.* // J. Polym. Sci. Pt. A. -1964. -**2**, № 6. -P. 2883—2887.
11. *Kolawole E.G., Bello M.A.* // Eur. Polym. J. -1980. -**16**, № 4. -P. 325—329.
12. *Кисленко В.Н., Олійник Л.П.* // Журн. прикл. химии. -2002. -**75**, № 9. -С. 1529—1532.
13. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 3.
14. *Crooks R.C., Zhao M., Sun L., et al.* // Accounts of Chem. Res. -2001. -**34**, № 3. -P. 181.
15. *Floriano P.N.* // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -**123**, № 43. -P. 10545—10549.

роль в изменении физико-химических свойств как растворенного вещества, так и растворителя. Наи-

© В.К. Погорельый, О.А. Казакова, В.М. Гунько, В.Н. Барвинченко, Е.М. Пахлов, О.В. Смирнова, 2007