

13. Virtual Computational Chemistry Laboratory. Режим доступа: <http://www.vcclab.org/lab/alogps/start.html>.
14. Hansch C., Leo A., Taft R. W. // Chem. Rev. 1991. Vol. 97. P. 165.
15. Егоров В. В., Назаров В. А., Свирщевский С. Ф. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2007. № 2. С. 13.
16. Mihali C., Vaum N. Use of Plasticizers for Electrochemical Sensors in «Recent Advances in Plasticizers» / ed. Mohammad Luqman. Режим доступа: <http://dx.doi.org/10.5772/37006>.
17. Makarychev-Mikhailov S., Legin A., Mortensen J. et al. // Analyst. 2004. Vol. 129. P. 213.
18. Nazarov V. A., Andronchik K. A., Egorov V. V. // Electroanalysis. 2011. Vol. 23. Iss. 5. P. 1058.
19. Gulevich A. L., Kiyko T. N., Kovalevich V. A. // Proceedings of International Solvent Extraction Conference (ISEC'08). Tucson. September 15–19, 2008. USA.
20. Андрончик К. А., Назаров В. А., Егоров В. В. и др. // Вестн. БГУ. Сер. 2. 2012. № 3. С. 34.

Поступила в редакцию 25.10.12.

Валентин Александрович Назаров – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории ионометрии и химической метрологии НИИФХП БГУ.

Ксения Александровна Андрончик – аспирант кафедры аналитической химии. Научный руководитель – В. В. Егоров.

Владимир Владимирович Егоров – доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией ионометрии и химической метрологии НИИФХП БГУ.

Сергей Владимирович Войтехович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории химии конденсированных сред НИИФХП БГУ.

Юрий Викторович Григорьев – кандидат химических наук, заведующий лабораторией химии конденсированных сред НИИФХП БГУ.

УДК 541.64:544.6.018.47-036.5:543.429.23.

О. В. ШАХНО, Е. В. ГРИНЮК, Е. Д. СКАКОВСКИЙ, Л. Ю. ТЫЧИНСКАЯ, Л. П. КРУЛЬ

СОСТАВ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ Cr(III) В ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ГИДРОГЕЛЯХ НА ОСНОВЕ СУЛЬФОНИРОВАННОГО ПОЛИАКРИЛАМИДА

Qualitative and quantitative composition of complex formed during chromium(III) acetate reaction with terpolymer of acrylamide, 2-acrylamide-2-methyl-propanesulfonic acid sodium salt and sodium acrylate in an aqueous solution resulting in transformation of linear macromolecules into a space network has been estimated by NMR ^{13}C spectroscopy. A cross-linking has been shown to proceed only by an interaction of chromium(III) cation and carboxylate groups of the copolymer. Amide and sulfogroups of terpolymer don't form complex compounds in spite of fact that their quantity is larger comparing to carboxylate groups. The complex formed has been revealed to be consisted of three bidentate carboxylate groups Cr(III) : COO⁻ ratio being less or equal to 1:3. The equilibrium between monodentate and bidentate form of carboxylate ligands in the complex compound in an aqueous solution has been discussed.

Ключевые слова: макромолекулы, полиэлектролитные гидрогели, ЯМР ^{13}C , комплексные соединения, катион хрома(III), полиакриламид, сульфонируемый полиакриламид.

Key words: macromolecules, polyelectrolyte hydrogels, complexes compounds, chromium(III) cation, polyacrylamide, NMR ^{13}C , sulphonated polyacrylamide.

В последние десятилетия в различных странах проявляется повышенный интерес к полиэлектролитным гидрогелям (ПЭГГ), способным абсорбировать воду в количествах, в сотни и тысячи раз превышающих их собственную массу [1–7]. Высокая водопоглощающая способность ПЭГГ реализуется при относительно невысокой частоте поперечных химических связей (сшивок) между электрически заряженными цепями исходного водорастворимого полимера. Таковым полимером может являться функционализированный полиакриламид (ПАА), макромолекулы которого наряду с амидными функциональными группами содержат карбоксилатные и/или сульфогруппы. Природа сшивок в ПЭГГ определяется типом сшивающего агента.

ПЭГГ широко применяются в различных областях, в том числе для повышения нефтеотдачи пластов в современных технологиях добычи нефти [5]. Наиболее эффективный метод формирования ПЭГГ в пластовых условиях предполагает взаимодействие функциональных групп полимера с солями поливалентных металлов, в частности с ацетатом хрома(III) (АХ) [8, 9]. АХ в водном растворе с рН от 2 до 9 существует в виде комплексного соединения с координационным числом катиона металла, равным 6. Предполагается, что при взаимодействии АХ с сульфонируемым ПАА (СПАА) происходит обмен лигандов АХ (ацетатных групп или воды) на функциональные группы макромолекул, что приводит к возникновению донорно-акцепторной связи за счет свободных орбиталей катиона хрома и неподеленных пар электронов на атомах функциональных групп. В результате такого взаимодействия появляются поперечные связи донорно-акцепторной природы.

В настоящее время нефтедобычу приходится осуществлять с использованием все более глубоких скважин, для которых характерны высокие температуры (более 100 °С). Вода, закачиваемая в скважины, часто является высокоминерализованной. В этих условиях целесообразно использовать ПЭГГ на основе СПАА [10]. СПАА наряду с амидными и сульфогруппами (около 25 мол. %) может содержать и карбоксилатные (около 5 мол. %).

Несмотря на огромную практическую значимость ПЭГГ на основе СПАА, механизм формирования узлов трехмерной структуры при взаимодействии функциональных групп его макромолекул с катионом хрома(III) изучен недостаточно. Предполагается, что для СПАА, не содержащего карбоксилатные функциональные группы, лигандом является сульфогруппа исходного полимера [11].

В процессе формирования ПЭГГ на основе СПАА в принципе могут участвовать и карбоксилатные функциональные группы, которые либо изначально присутствуют в макромолекулах, либо появляются в результате гидролиза амидных групп, эффективно протекающего в водных растворах полимера при повышенных температурах. Известно, что карбоксилатные группы образуют огромное количество комплексных соединений, проявляя различные типы координации [12]. Вопрос о том, какие именно функциональные группы и в каком количестве входят в состав комплекса, сшивающего макромолекулы в ПЭГГ на основе СПАА, остается открытым.

Цель работы – установить качественный и количественный составы комплексного соединения, которое образуется в результате взаимодействия АХ с карбоксилатсодержащим СПАА в водном растворе.

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись СПАА марки AN-125 VLM производства фирмы SNF Floerger (Франция), а также ПЭГГ на его основе, полученный с использованием АХ в качестве сшивающего агента. Макромолекулы СПАА представляют собой анионный водорастворимый терполимер акриламида с акрилатом натрия и с натриевой солью 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты (NaAMPC). Средневязкостная молекулярная масса СПАА составляет $2 \cdot 10^6$ Да. Использовали 44 % водный раствор АХ производства ЗАО «Петрохим» (Россия).

Образцы готовили непосредственно в ампулах диаметром 5 мм, предназначенных для записи спектров ЯМР. В ампулу помещали навеску исходного СПАА и приливали дейтерированную воду для получения 10 % раствора. Для формирования ПЭГГ к раствору СПАА добавляли АХ в количестве, соответствующем мольному отношению АХ : карбоксилатные группы (Cr(III) : COO⁻), равному 1:3, перемешивали до однородного состояния и нагревали при 90 °С в течение 120 мин.

Спектры ЯМР ¹³C регистрировали на спектрометре Avance-500 (Bruker) с рабочей частотой на ядрах ¹³C 125,8 МГц. При регистрации спектров СПАА использовались следующие параметры и режимы: SI = 32 k, RD = 1,5 с, AQT = 0,5 с, NS = 40 000, Inverse gated, а в случае ПЭГГ: SI = 32 k, RD = 1,0 с, AQT = 0,5 с, NS = 30 000, Inverse gated. Для отнесения линий были записаны также спектры с переносом поляризации (DEPT). Относительная ошибка определения содержания функциональных групп не превышала 7 % с надежностью 0,95.

Результаты и их обсуждение

Превращение водного раствора СПАА в ПЭГГ происходит в результате взаимодействия катиона хрома(III) с функциональными группами полимера, играющими роль лиганда. Очевидно, при формировании ПЭГГ в результате взаимодействия СПАА с катионом хрома(III) в состав образующегося комплексного соединения входит не более шести и не менее двух функциональных групп. Эти пределы обусловлены координационным числом хрома, а также минимальным количеством функциональных групп, связанных с катионом хрома(III), которые необходимы для сшивания полимерных цепей.

На фрагментах спектра ЯМР ¹³C образца несшитого СПАА в области химических сдвигов δ от 176 до 185 м. д. прослеживаются три структурированные линии, а в области от 26 до 60 м. д. – шесть таких линий (рис. 1). Отнесение наблюдаемых линий к соответствующим группам было проведено по значениям химических сдвигов и спектрам DEPT. При определении относительных интегральных интенсивностей I этих линий за единицу была принята интенсивность CH₂-группы главной цепи. Данные, представленные в табл. 1, позволили провести расчет состава СПАА, в соответствии с которым содержание карбоксилатных групп равняется 3 мол. %, а звеньев NaAMPC – 22 мол. %.

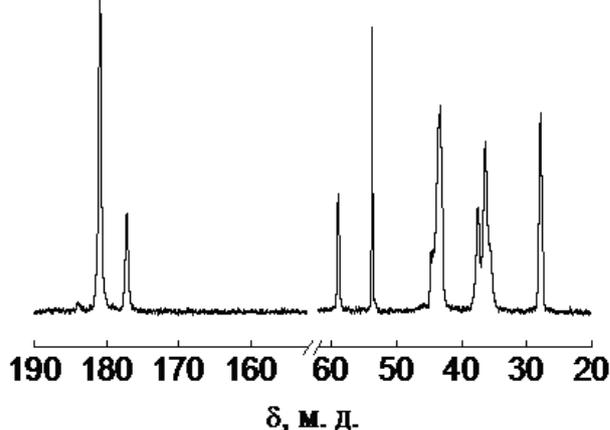


Рис. 1. Фрагменты спектра ЯМР ¹³C 10 % раствора СПАА

Значения химических сдвигов и относительных интегральных интенсивностей линий в спектре ЯМР ^{13}C 10 % раствора СПАА в D_2O

Группа	δ , м. д.	I	Описание структурированной линии
COO^-	183,9	0,03	Узкая, хорошо разделенная
CONH_2	181,0	0,74	То же
CONHR (NaAMPC)	177,2	0,22	-//-
CH_2 (NaAMPC)	58,9	0,22	-//-
C (четвертичный NaAMPC)	53,7	0,27	-//-
CH (главной цепи)	42,6÷45,0	1,02	Уширенная, образуется наложением сигналов трех различных типов звеньев
CH_2 (главной цепи)	34,8÷38,6	1,00	То же
CH_3 (NaAMPC)	27,9	0,45	Узкая, хорошо разделенная

О протекании комплексобразования можно судить по снижению интенсивности сигнала в спектре ЯМР ^{13}C для атомов углерода, принадлежащих тем функциональным группам полимера, которые взаимодействуют с катионом хрома(III). Степень снижения интенсивности сигнала определяется не только составом образующегося комплекса, но и исходным соотношением реагентов. Причина снижения интенсивности сигнала заключается в сильном изменении значения химического сдвига и уширении сигнала в целом, что обусловлено парамагнетизмом катиона хрома(III).

Для установления лигандного состава внутренней координационной сферы катиона хрома(III) в АХ был записан спектр ЯМР ^{13}C его водного раствора с добавками *трет*-бутилового спирта в качестве внешнего стандарта, причем концентрации АХ и *трет*-бутилового спирта были одинаковыми (0,2 моль/л). В этих условиях соотношение значений интегральных интенсивностей карбоксилатных групп АХ и метильных групп *трет*-бутилового спирта составило 1:1. Следовательно, во внутреннюю координационную сферу катиона хрома(III) в водном растворе входят шесть молекул воды.

На рис. 2 и в табл. 2 представлены результаты исследования методом ЯМР ^{13}C ПЭГГ, полученного при взаимодействии АХ с СПАА. В области от 176 до 185 м. д. отмечаются две частично перекрывающиеся линии, а в области от 26 до 60 м. д. – шесть структурированных линий.

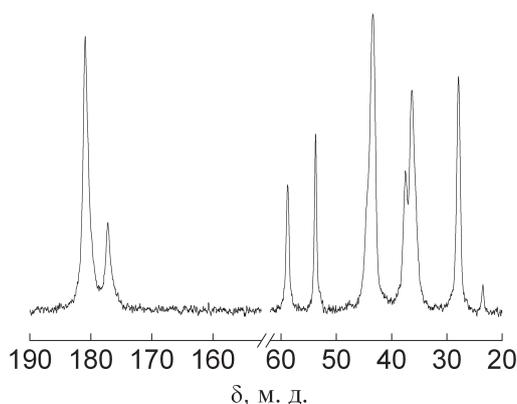
Рис. 2. Фрагменты спектра ЯМР ^{13}C СПАА, сшитого АХ

Таблица 2

Значения химического сдвига и относительных интегральных интенсивностей линий в спектре ЯМР ^{13}C ПЭГГ

Группа	δ , м. д.	I	Описание структурированной линии
CONH_2	181,0	0,77	Уширенная, частично перекрывающаяся
CONHR (NaAMPC)	177,2	0,22	То же
CH_2 (NaAMPC)	58,8	0,22	Узкая, хорошо разделенная
C (четвертичный NaAMPC)	53,7	0,23	То же
CH (главной цепи)	43,3	0,99	Уширенная, образуется наложением сигналов CH трех различных типов звеньев
CH_2 (главной цепи)	37,5	0,94	То же
CH_3 (NaAMPC)	27,9	0,45	Узкая, хорошо разделенная
CH_3 (ацетата натрия)	23,5	0,03	То же

Линия при δ 183,9 м. д., относящаяся к карбоксилатным группам СПАА, не наблюдается, что является результатом лигандного обмена. Следовательно, при образовании ПЭГГ (исходное соотношение реагентов 1:3) все карбоксилатные группы СПАА входят в состав образовавшегося комплекса и на каждый катион хрома(III) приходится три карбоксилатные группы. Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что интегральная интенсивность сигналов замещенных амидных групп (звеньев NaAMPC) не изменяется, в отличие от аналогичного показателя для амидных групп, который возрастает из-за частичного перекрывания с линией карбоксилатной группы ацетата натрия (δ 180,0 м. д.). Необходимо отметить, что отсутствие изменений химического сдвига амидных и замещенных амидных групп, а также уширение соответствующих полос указывает на неспецифические взаимодействия, приводящие только к изменению времени спин-спиновой релаксации углеродных атомов.

Различия в спектрах ЯМР ^{13}C исходного образца СПАА и ПЭГГ не только подтверждают вхождение в состав комплексного соединения трех карбоксилатных групп сополимера, но и позволяют утверждать, что при соотношениях $\text{Cr(III)} : \text{COO}^-$, меньших либо равных 1:3, в комплекс не входят амидные, замещенные амидные и сульфогруппы СПАА.

Таким образом, в составе комплекса, образующегося при взаимодействии катиона хрома(III) с функциональными группами СПАА, связаны только карбоксилатные группы (по крайней мере при том весьма низком содержании АХ в исходном растворе СПАА, которое обычно реализуется при приготовлении водных растворов полимеров, используемых в нефтедобыче). В случае, когда образуется ПЭГГ, комплекс может содержать две или три карбоксилатные группы в зависимости от исходного соотношения реагентов. При этом комплексное соединение с тремя карбоксилатными группами будет образовываться при соотношениях $\text{Cr(III)} : \text{COO}^-$, меньших либо равных 1:3.

Возможной причиной лучшей комплексообразующей способности карбоксилатной группы по сравнению с сульфогруппой в данных условиях может быть более близкое расположение карбоксилатной группы к полимерной цепи, приводящее к снижению ее подвижности и, следовательно, к меньшей потере энтропии при комплексообразовании.

Полученные данные позволяют предложить возможный механизм формирования ПЭГГ. На схеме, представленной на рис. 3, показано взаимодействие исходного комплекса хрома, содержащего шесть молекул воды, с карбоксилатными группами трех различных макромолекул. Взаимодействие двух карбоксилатных групп одной макромолекулы с одним и тем же катионом хрома маловероятно, так как благодаря наличию заряженных функциональных групп исходные макромолекулы находятся в распрямленной конформации. В приведенной схеме комплексное соединение на основе катиона хрома(III) содержит три карбоксилатные группы, выступающие в качестве бидентатных лигандов.

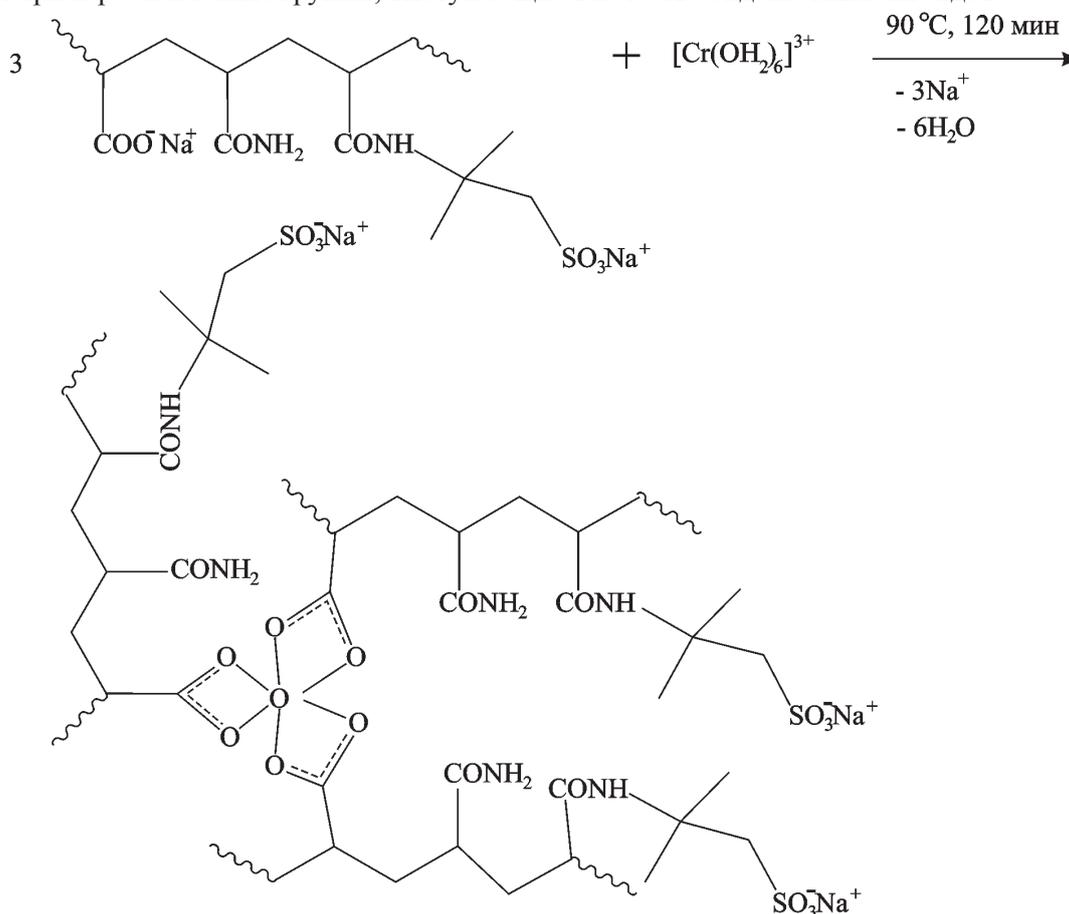


Рис. 3. Вероятная схема формирования ПЭГГ

Участие карбоксилатной группы в качестве бидентатного лиганда более вероятно, поскольку в этом случае будет проявляться хелатный эффект [13]. Но, несмотря на это, из-за высокой концентрации других лигандов, в основном молекул воды, возможно равновесие между бидентатной и монодентатной формами карбоксилатной группы.

Авторы выражают искреннюю благодарность доктору технических наук, профессору А. В. Макаревич за предоставленные реагенты и ценные замечания при обсуждении результатов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Brannon-Peppas L., Harland R. S. Absorbent polymer technology. Amsterdam; Oxford; New York; Tokyo, 1990.
2. Бектуров Е. А., Сулейменов И. Э. Полимерные гидрогели. Алматы, 1998.
3. Kazankii K. S., Dubrovskii S. A. // Adv. Polymer Sci. 1992. Vol. 104. № 1. P. 107.
4. Куренков В. Ф. // Соровский образоват. журн. 1997. Вып. 2. С. 48.
5. Филиппова О. Е., Хохлов А. Р. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 4. С. 279.
6. Роговина Л. З., Васильев В. Г. // Высокомоле. соед. Сер. А и Б. 2010. Т. 52. № 11. С. 1975.
7. Круль Л. П., Рыбак А. С., Нарейко Е. И., Поликарпов А. П. // ЖПХ. 2003. Т. 76. № 7. С. 1172.
8. Lockhart T. P., Albonico P. // Society of Petroleum Engineers. 1994. Vol. 9. № 4. P. 273.
9. Lockhart T. P. // Society of Petroleum Engineers. 1994. Vol. 2. № 2. P. 199.
10. Sabhapondit A., Borthakur A., Haque I. // Energy & Fuels. 2003. Vol. 17. № 3. P. 683.
11. Aalaie J., Vasheghani-Farahani E. // Iran Polym J. 2012. Vol. 21. № 3. P. 175.
12. Помогайло А. Д., Джардималиева Г. И. Мономерные и полимерные карбоксилаты металлов. М., 2009.
13. Золотов Ю. А. Основы аналитической химии. М., 2004.

Поступила в редакцию 29.10.12.

Олег Викторович Шахно – студент 5-го курса химического факультета.

Евгений Владимирович Гринюк – кандидат химических наук, доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий.

Евгений Доминикович Скаковский – кандидат химических наук, доцент, заведующий лабораторией физико-химических методов исследований ИФОХ НАН Беларуси.

Людмила Юльевна Тычинская – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических методов исследований ИФОХ НАН Беларуси.

Леонид Петрович Круль – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений.