

УДК 541(64+183.12):547.831

**КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ИОНИТОВ
НА ОСНОВЕ 8-ОКСИХИНОЛИНА**

*Уткелов Б. А., Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А.,
Рафиков С. Р.*

Методом потенциометрического титрования исследована комплексообразующая способность новых хелатных ионообменников, полученных конденсацией макропористых аминокополимеров стирола и дивинилбензола с 5-хлорметил-8-оксихинолином. Рассчитаны константы устойчивости их комплексов с ионами меди, никеля и магния. Показано, что ионит, в отличие от его низкомолекулярной модели и 8-оксихинолина, образует с ионами металлов комплексы состава 1:1.

Синтезу и физико-химическим исследованиям полиэлектролитов, способных селективно концентрировать и разделять ионы металлов, уделяется значительное внимание [1–3]. Большой интерес для обратимой сорбции представляет введение в макромолекулу известного аналитического реагента — 8-оксихинолина. Описанные в литературе иониты на его основе имеют ряд недостатков и отличаются способом введения хелатообразующей группы, строением исходного полимера и сорбционной способностью; они недостаточно изучены, нет сравнительных данных о структуре и устойчивости комплексов ионов различных металлов с оксихинолиновыми группами макромолекул.

Цель настоящей работы — синтез хелатообразующего ионита на основе аминокополимеров стирола и дивинилбензола (ДВБ) макропористой структуры и исследование устойчивости их комплексов с ионами некоторых металлов в сравнении с соответствующими низкомолекулярными моделями.

Хелатообразующие ионообменники синтезировали по описанной ранее методике [4, 5] добавлением водного раствора хлоридрата 5-хлорметил-8-оксихинолина [6] к аминокополимеру стирола и ДВБ. Процесс проводили при кипении реакционной смеси в течение 5 час. Статическая обменная емкость (СОЕ) образцов по ионам двухвалентной меди составляла 3,2 мг-экв/г (рН 3,5).

Для синтеза модельного соединения к суспензии 2,29 г (0,01 моля) хлоридрата 5-хлорметил-8-оксихинолина в 10 мл этилацетата приливали 1,8 мл (0,03 моля) свежеперегнанного анилина, интенсивно перемешивали на водяной бане в течение 5 час. Затем реакционную смесь упаривали досуха, остаток растворяли в 2%-ном растворе соляной кислоты, приливали 10%-ный раствор гидроксида аммония до рН 9 и выпадения осадка, который после очистки имел т. пл. 136°. Найдено, %: С 76,66; Н 5,93; N 11,33. $C_{16}H_{14}N_2O$. Вычислено, %: С 76,80; Н 5,60; N 11,20; O 6,40.

СОЕ образцов определяли из растворов сульфатов меди, никеля и магния. Концентрацию металла в растворе находили трилонометрически.

Потенциометрическое титрование ионита проводили методом отдельных навесок [7] в водных растворах с содержанием металла-комплексообразователя: 0,020 Cu^{2+} ; 0,011 Ni^{2+} ; 0,016 мг-экв/мл Mg^{2+} . Растворы солей металлов в присутствии хелатных агентов выдерживали при перемешивании до установления равновесного рН в течение 3–7 суток [4].

Концентрацию ионов водорода определяли на рН-метре «РН-340» с помощью стеклянного электрода при ионной силе растворов 0,1 и температуре 25°. Модельное соединение титровали в водно-диоксановых растворах. Концентрация сульфатов металлов составляла 0,00165 Cu^{2+} , 0,00140 Ni^{2+} , 0,00120 мг-экв/мл Mg^{2+} .

Синтез хелатообразующих ионитов осуществляли химической модификацией макропористых сополимеров стирола с 6, 8, 12 и 20% ДВБ. Полимеры нитровали смесью концентрированных азотной и серной кислот, затем восстанавливали двуххлористым оловом в соляной кислоте [8]. Аминосополимеры конденсировали с 5-хлорметил-8-оксихинолином. Для нахождения оптимальных условий синтеза хелатного ионита реакцию проводили при различных температурах и соотношении реагирующих компонентов в среде различных растворителей. На основании проведенных исследований было найдено, что для введения максимального количества оксихинолиновых групп процесс следует проводить в кипящей смеси ДМФ — вода в течение 3–5 час. при соотношении аминосополимер: хлорметил-оксихинолин = 1 : 1,4. На основе макропористых аминосополимеров с анионообменной емкостью 3,4 (20% ДВБ), 3,6 (12%), 3,5 (8%) и 4,0 мг-экв/г (6% ДВБ) получены иониты, сорбирующие 2,1; 2,6; 3,2 и 3,2 мг-экв Cu^{2+} на 1 г сорбента при pH 3,5. Это составляет 60–90% выхода, если в реакции участвует один атом водорода аминогруппы, что из-за стерических препятствий представляется наиболее вероятным. СОЕ исходных аминосополимеров по ионам Cu^{2+} не превышает 0,5 мг-экв/г. В ИК-спектрах ионита появляется новая полоса поглощения 3400 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям ОН-группы оксихинолинового кольца [9].

Хелатообразующую способность ионита и низкомолекулярной модели исследовали методом потенциометрического титрования. Для титрования использовали образцы функционально однородного ионита, содержащего не менее 91% оксихинолиновых групп. Константы устойчивости комплексов вычисляли из функции образования Бьеррума: $\bar{n} = \text{RM}''' / \text{T}_m$, где RM''' — концентрация связанных с ионами металла лигандов, T_m — общая концентрация металла в растворе. Для каждой экспериментальной точки графика зависимости \bar{n} от обратного логарифма концентрации свободного лиганда pH необходимо знать количество свободных оксихинолиновых групп и этих же групп, связанных с ионами металлов. Расчеты проводили из предположений, что общая концентрация лигандов в случае ионита соответствует максимальному количеству ионов водорода, которое может связать навеска хелатообразователя, и что к оксихинолиновой группе присоединится только один протон. Функцию образования рассчитывали методом, отличающимся от описанных Бьеррумом [10], Кальвином — Вильсоном [11] и Ирвингом — Россотти [13] и ранее использовавшихся для определения констант устойчивости комплексов 8-оксихинолина [12, 13].

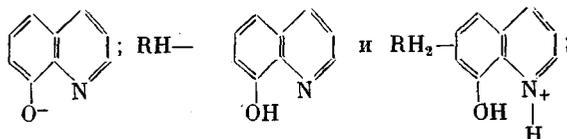
По предлагаемому нами [16] методу не требуется знания концентрации титранта: достаточно определить концентрацию ионов водорода, выделившихся в раствор в результате взаимодействия лигандов с ионами металлов ΔH . Функция образования в этом случае рассчитывается по сдвигу кривых потенциометрического титрования систем лиганд — кислота (или лиганд — щелочь для хелатных агентов с кислотными группами) и системы лиганд — кислота — металл.

Для хелатных агентов типа 8-оксихинолина, содержащих две неодинаковые функциональные группы, снимали три кривые потенциометрического титрования: 1 — титрования кислоты щелочью; 2 — титрования раствора, содержащего хелатный агент и то же самое количество кислоты; 3 — титрования раствора, содержащего кроме хелатного агента и кислоты ионы металла-комплексобразователя. По первым двум кривым рассчитывали константы диссоциации функциональных групп хелатного агента, по второй и третьей определяли величину ΔH , необходимую для расчета функции образования.

Для трех равновесных систем справедливы выражения

$$\begin{aligned} \text{R}'' + \text{RH}'' + \text{RH}_2'' &= \text{E}; & \text{R}''' + \text{RH}''' + \text{RH}_2''' + \text{RM}''' &= \text{E} \\ (\text{RH}'' + \text{RH}_2'') - (\text{RH}''' + \text{RH}_2''') &= \Delta\text{H}; & \frac{(\text{RH}'')^n \text{H}''}{(\text{RH}_2'')^n} &= K_{\text{NH}} \\ \frac{(\text{R}'')^m \text{H}''}{(\text{RH}'')^m} &= K_{\text{OH}}; & \frac{(\text{RH}''')^n \text{H}'''}{(\text{RH}_2''')^n} &= K_{\text{NH}}; & \frac{(\text{R}''')^m \text{H}'''}{(\text{RH}''')^m} &= K_{\text{OH}}, \end{aligned}$$

где R — часть лиганда, свободная от ионов водорода



K_{NH} — константа ионизации протонированной оксихинолиновой группы; K_{OH} — константа ионизации оксигруппы; E — общая концентрация лигандов; H — концентрация ионов водорода в растворе; RM''' — концентрация оксихинолиновых групп, связанных с ионами металла; n и m — коэффициенты, не равные единице для полимерных лигандов. Количество штрихов над символами соответствует номеру кривой потенциометрического титрования.

Решая эту систему относительно RM''' , получили конечные формулы для расчета кривых функции образования

$$RM''' = \frac{E \left[1 - \frac{1}{\left(\frac{H'''}{K_{NH}}\right)^{1/n} \left(\frac{H'''}{K_{OH}}\right)^{1/m} + \left(\frac{H'''}{K_{OH}}\right)^{1/m} + 1} - \frac{\left(\frac{H''}{K_{OH}}\right)^{1/m}}{\left(\frac{H''}{K_{NH}}\right)^{1/n} \left(\frac{H''}{K_{OH}}\right)^{1/m} + \left(\frac{H''}{K_{OH}}\right)^{1/m} + 1} \right]}{1 - \frac{1}{\left(\frac{H'''}{K_{NH}}\right)^{1/n} \left(\frac{H'''}{K_{OH}}\right)^{1/m} + \left(\frac{H'''}{K_{OH}}\right)^{1/m} + 1} - \frac{\left(\frac{H''}{K_{OH}}\right)^{1/m} \left(\frac{H''}{K_{NH}}\right)^{1/n}}{\left(\frac{H''}{K_{NH}}\right)^{1/n} \left(\frac{H''}{K_{OH}}\right)^{1/m} + \left(\frac{H''}{K_{OH}}\right)^{1/m} + 1}} - \Delta H$$

$$R''' = \frac{E - RM'''}{\left(\frac{H'''}{K_{NH}}\right)^{1/n} \left(\frac{H'''}{K_{OH}}\right)^{1/m} + \left(\frac{H'''}{K_{OH}}\right)^{1/m} + 1}; \quad \bar{n} = \frac{RM'''}{T_m}$$

Таким образом, из экспериментальных данных непосредственно рассчитывали концентрацию закомплексованных лигандов, а не протонированных, как в случае метода Ирвинга — Россотти, что уменьшает погрешности в расчетах. Кроме того, метод позволяет решить вопрос сравнения констант устойчивости комплексов в различных растворителях. Расчеты по предлагаемым уравнениям требуют не значений концентраций ионов водорода, а только их изменений ΔH в результате взаимодействия с ионами металлов. Кислотность неводного раствора $H_{нев}$, отнесенная к воде H в качестве стандартного состояния, определяется выражением

$$H_{нев} = H + v,$$

где v — абсолютное изменение кислотности при переносе электролита из воды в другую среду. Величина «v», обусловленная разностью энергий сольватации ионов водорода, остается неизменной в том интервале pH, где происходит комплексообразование с выделением протонов [14]. Таким образом, для изменений кислотности системы хелатного агента с ионами металла-комплексообразователя в неводной среде и

$$\text{воде получим: } H_{нев}''' - H_{нев}'' = (H''' + v) - (H'' + v) = H''' - H'', \quad \text{т. е. } \Delta H_{нев} = \Delta H.$$

Во всех использованных растворах ионную силу доводили до значения 0,1 с помощью сульфата натрия, который как известно, не образует комплексов с 8-оксихинолином. Соли металлов вводили в растворы только в виде сульфатов. Выбранные металлы в условиях опыта не окисляются и значительно отличаются друг от друга по устойчивости комплексов, которые они образуют с 8-оксихинолином. Коэффициенты n и m, учитывающие влияние полимерной структуры лиганда, определяли по наклону прямой, построенной в координатах уравнения Гендерсона — Гассельбаха [15]. Для модельного соединения n и m равны 1, для конита — 1,4 и 1,5 соответственно.

Для расчета констант устойчивости комплексов металлов необходимо определить более точно значения констант ионизации активных групп лиганда. Полученные из кривых потенциометрического титрования значения pK_{NH} для модельного соединения 4,25 и для ионита — 4,00 отличаются от константы ионизации NH-группы исходного 8-оксихинолина, которая по литературным данным [12] составляет 3,97 для 50%-ной водно-диоксановой смеси при 25°. Значения pK_{NH} ионита и модельного соединения больше, чем у 8-оксихинолина, т. е. атом азота в хинолиновом

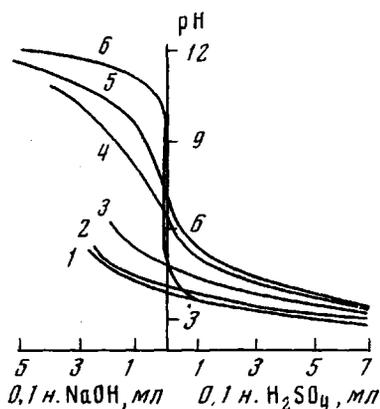


Рис. 1

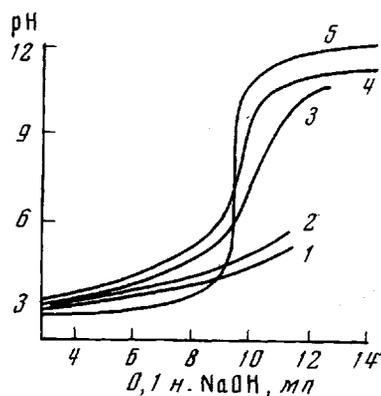


Рис. 2

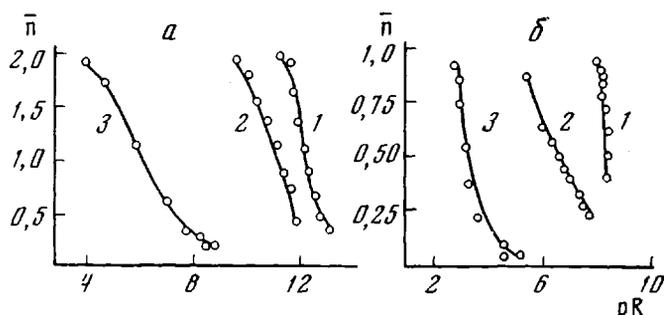


Рис. 3

Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования растворов сульфатов меди (1, 2), никеля (3) и магния (4) в присутствии ионита; 5 — ионита без ионов металлов; 6 — кривая холостого опыта. Концентрация меди: 1 — 0,025, 2 — 0,020 мг-экв/мл

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования растворов сульфатов меди (1), никеля (2), магния (3) в присутствии модельного соединения: 4 — модельного соединения без ионов металлов; 5 — кривая холостого опыта

Рис. 3. Кривые функции образования комплексов модельного соединения (а) и ионита (б) с ионами меди (1), никеля (2) и магния (3)

кольце, ответственный за образование донорно-акцепторной связи с ионами металлов d -элементов, у ионита и модельного соединения становится более основным. Связующие иминогруппы у ионита и модельного соединения не участвуют в образовании комплексов. Емкость аминосополимеров стирола и ДВБ по ионам переходных металлов незначительна. Для пористого образца аминосополимера с 6% ДВБ и содержанием аминогрупп 4,0 мг-экв/г СОЕ по ионам Cu^{2+} не превышает 0,5 мг-экв/г. Увеличение основности хинолинового атома азота можно отнести к эффектам индуктивного влияния связующих имино- и метиленовой групп в положении 5 хинолинового кольца. Обратные десятичные логарифмы констант

ионизации оксигрупп ионита, модельного соединения и 8-оксихинолина (по данным [12]) составляют 11,15; 11,10 и 11,54 соответственно.

По кривым потенциометрического титрования ионита (рис. 1) и модельного соединения (рис. 2) проводили расчеты функции образования, которые представлены в табл. 1.

На общую кислотность растворов оказывает влияние гидролиз соли металла, для учета которого требуются дополнительные исследования и расчеты. Чтобы проследить его влияние, были получены кривые потен-

Таблица 1

Данные по расчету функции образования комплексов ионита и модельного соединения с ионами металлов

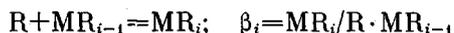
Металл	Объем титранта, мл 0,1н. NaOH или H ₂ SO ₄	pH	MR, мг-экв/мл	\bar{n}	pR	Металл	Объем титранта, мл 0,1н. NaOH или H ₂ SO ₄	pH	MR, мг-экв/мл	\bar{n}	pR
Ионит						Модельное соединение					
Cu ²⁺	1	4,07	0,01842	0,92	8,23	Cu ²⁺	0	2,42	0,00055	0,33	13,03
	0	3,77	0,01800	0,90	8,31		1	2,53	0,00075	0,45	12,83
	1	3,56	0,01750	0,87	8,37		2	2,67	0,00105	0,64	12,62
	2	3,37	0,01690	0,84	8,41		3	2,80	0,00140	0,85	12,43
	3	3,20	0,01545	0,77	8,40		4	2,96	0,00180	1,09	12,20
	4	3,06	0,01400	0,70	8,43		5	3,13	0,00217	1,32	11,97
	5	2,92	0,01215	0,61	8,48		6	3,32	0,00260	1,58	11,76
Ni ²⁺	6	2,81	0,00975	0,49	8,49	7	3,55	0,00310	1,88	11,63	
	7	2,70	0,00820	0,41	8,57	8	3,77	0,00320	1,94	11,33	
	2	5,81	0,00955	0,87	5,60	Ni ²⁺	3	2,98	0,00055	0,39	11,93
	1	5,01	0,00750	0,68	6,10		4	3,12	0,00100	0,71	11,73
	0	4,59	0,00620	0,56	6,39		5	3,31	0,00122	0,87	11,40
	1	4,28	0,00550	0,50	6,65		6	3,49	0,00155	1,11	11,13
	2	4,00	0,00495	0,45	6,92		7	3,72	0,00190	1,36	10,79
3	3,76	0,00440	0,40	7,15	8		4,00	0,00215	1,54	10,38	
4	3,53	0,00350	0,32	7,39	9		4,29	0,00245	1,75	10,03	
Mg ²⁺	5	3,32	0,00280	0,25	7,62	10	4,65	0,00265	1,89	9,62	
	6	3,12	0,00245	0,22	7,85	8,0	4,84	0,00021	0,17	8,83	
	3,5	10,53	0,01470	0,92	2,92	8,5	5,09	0,00023	0,19	8,54	
	3,0	10,19	0,01369	0,86	2,92	9,0	5,37	0,00032	0,27	8,25	
	2,5	9,84	0,01167	0,73	3,06	9,5	5,76	0,00040	0,33	7,85	
	2,0	9,45	0,00902	0,56	3,16	10,0	6,59	0,00068	0,57	7,05	
	1,5	8,99	0,00574	0,36	3,33	10,5	7,85	0,00135	1,12	5,90	
	1,0	8,21	0,00330	0,21	3,77	11,0	9,23	0,00205	1,71	4,69	
	0,5	6,83	0,00112	0,07	4,63	11,5	9,97	0,00225	1,87	4,03	
	0	5,40	0,00052	0,03	4,60						
1,0	4,62	0,00050	0,03	5,22							

циометрического титрования для растворов сульфата меди различной концентрации. Как видно из рис. 1, эти кривые не совпадают, т. е. реакция образования основных солей типа



имеет место. Чтобы уменьшить влияние гидролиза на кислотность растворов, концентрацию их брали минимально возможную, но не меньше того количества, которое соответствует обменной емкости ионита. Кроме того, образование гидроокисей металлов при высоких pH растворов вносит значительную ошибку в расчеты функции образования, поэтому измерения проводили в той области pH, где образование осадков гидроокисей не наблюдалось.

Константы устойчивости комплексов определяли из зависимости функции образования \bar{n} от величины обратного логарифма концентрации свободных лигандов pR (рис. 3). Ступенчатые константы устойчивости определяются выражениями



Общая константа устойчивости K_n в системе $nR+M=MR_n$ равна произведению ступенчатых констант. Используя выражение для ступенчатых констант, получим для функции образования

$$\bar{n} = \frac{MR+2MR_2+\dots+nMR_n}{M+MR+MR_2+\dots+MR_n} = \frac{\beta_1R+2\beta_1\beta_2R^2+\dots+n\beta_1\beta_2\dots\beta_nR^n}{1+\beta_1R+\beta_1\beta_2R^2+\dots+\beta_1\beta_2\dots\beta_nR^n}$$

Для $\bar{n}=1$ получим: $K_2=\beta_1\cdot\beta_2=R^{-2}$ или $\lg K_2=2pR$, для $\bar{n}=0,5$: $\beta_1=R^{-1}$ или $\lg \beta_1=pR$, где pR — обратный логарифм концентрации свободных лигандов.

Полученные таким образом значения констант устойчивости комплексов представлены в табл. 2. Для сравнения включены литературные данные для комплексов 8-оксихинолина [12].

Ход кривых функций образования систем модельное соединение — соль металла (рис. 2) согласуется с предположением об образовании хелатов с участием двух оксихинолиновых групп. Для всех исследованных металлов кривые функции образования приближаются к значению $\bar{n}=2$.

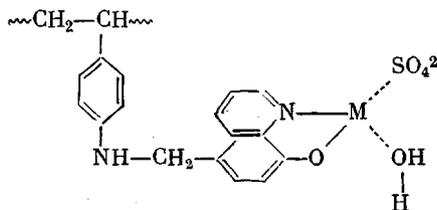
В случае ионита кривые функции образования (рис. 3, а) ни для одного из металлов не достигают значения $\bar{n}=1$, что указывает на образование комплексов состава 1:1. Действительно, трудно предположить, что один ион металла может связать две оксихинолиновые группы, входящие в состав сетчатого полимера. Образование межцепных мостиков с участием атома металла также требует достаточной свободы перемещения оксихинолиновых колец, что в значительной степени затруднено. Об участии в комплексе металла с ионитом только одной оксихинолиновой группы свидетельствуют и небольшие значения констант устойчивости

Таблица 2

Константы устойчивости полимерных и низкомолекулярных лигандов на основе 8-оксихинолина

Металл	Ионит	Модельное соединение			8-Оксихинолин		
	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg K_2$	$\lg \beta_1$	$\lg \beta_2$	$\lg K_2$
Медь	8,49	12,75	11,82	24,57	13,49	12,73	26,22
Никель	6,64	11,82	10,50	22,32	11,44	9,94	21,38
Магний	3,20	7,30	5,18	12,48	6,38	5,43	11,81

хелатов ионита в сравнении с модельным соединением и 8-оксихинолином. Можно предположить, что оставшиеся свободными координационные валентности ионов металлов, связанных с одной оксихинолиновой группой ионита, насыщаются молекулами воды или анионами раствора, которые, электростатически взаимодействуя с катионом металла-комплексобразователя, ослабляют связь с ионитом



Исследованные металлы по комплексообразующей способности с ионитом располагаются в ряд $Cu > Ni > Mg$, который совпадает с аналогичной последовательностью для модельного соединения и 8-оксихинолина. Наименьшей комплексообразующей способностью обладает магний. Его ионы отличаются от ионов других исследованных металлов строением электронной оболочки. Кроме того, максимальная концентрация лигандов ионита

и модельного соединения, связанных с его ионами, приходится на область рН раствора, в которой оксигруппы хинолиновых колец частично ионизированы. Это позволяет сделать вывод о более ионном характере связи ионов магния с оксихинолиновыми группами.

Как видно из сравнения констант устойчивости модельного соединения и 8-оксихинолина, методы, по которым они рассчитаны, дают близкие результаты. Небольшое различие в константах можно отнести к незначительному влиянию заместителей оксихинолинового кольца в положении 5 модельного соединения и неточностям, присущим каждому из использованных методов.

Институт химических наук
АН КазССР

Поступила в редакцию
20 VI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Мясовдова, О. П. Елисеева, С. Б. Саввин, Ж. аналит. химии, 26, 2172, 1971.
2. К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова, Ж. аналит. химии, 27, 956, 1972.
3. Р. Херинг, Хелатообразующие ионообменники, «Мир», 1971.
4. Е. Е. Ергожин, Б. А. Мухитдинова, Б. А. Уткелов, Изв. АН КазССР, серия химич., 1975, № 6, 48.
5. Е. Е. Ергожин, Б. А. Мухитдинова, Р. Х. Бакирова, Б. А. Уткелов, Авт. свид. 483405, 1973; Бюлл. изобретений, 1975, № 33, 80.
6. Л. И. Аристов, Сб. Методы получения химических реактивов и препаратов, Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ, 1964, вып. 11, стр. 91.
7. Теоретическое и практическое руководство к лабораторным работам по физической химии, под ред. Б. П. Никольского, Изд-во ЛГУ, 1967, ч. 2, стр. 234.
8. Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков, Р. Х. Хангереева, Высокомолек. соед., В11, 191, 1969; Изв. АН КазССР, серия химич. 1970, № 6, 61.
9. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
10. Я. Бьеррум, Образование аминов металлов в водном растворе, Изд-во иностр. лит., 1961.
11. M. Calvin, K. W. Wilson, J. Amer. Chem. Soc., 67, 2003, 1945.
12. W. D. Johnston, H. Freiser, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5239, 1952.
13. H. Irving, H. S. Rossotti, J. Chem. Soc., 1954, 2910.
14. Н. А. Измайлов. Электрохимия растворов, «Химия», 1966.
15. Е. Н. Казанцев, В. С. Пахолов, З. Ю. Кокошко, О. Н. Чупахин, Ионообменные материалы, их синтез и свойства, Свердловск, 1969.
16. Е. Е. Ергожин, Б. А. Мухитдинова, Б. А. Уткелов, International Symposium on Macromolecules, Dublin, Ireland, 1977.

COMPLEXING PROPERTIES OF IONITES ON THE BASIS OF 8-HYDROXYQUINOLINE

Utkelov B. A., Ergozhin E. E., Mukhitdinova B. A., Rafikov S. E.

Summary

The complexing capacity of new chelate ion-exchangers obtained by condensation of macroporous aminocopolymers of styrene and divinylbenzene with 5-chloromethyl-8-hydroxyquinoline has been studied by potentiometric titration. The stability constants of their complexes with copper, nickel and magnesium ions have been calculated. Unlike its low-molecular model and 8-hydroxyquinoline, the ionite forms with metal ions complexes of the 1:1 composition.