

## ЛИТЕРАТУРА

1. Абызов Н. М. Методы ускоренного старения полимеров. Т. 1. М., 1969. С. 234.
2. Wolkober Z. // Magyar Kemikusok Lapja. 1968. № 8. Р. 433.
3. Бурлакова Г. И., Лебедев В. П., Минскер К. С., Федосеева Г. Т., Гузеев В. В., Котенков В. И. // Пласт. массы. 1977. № 7. С. 11.
4. Тиниус К. Пластификаторы. М., 1964. 916 с.
5. Горбунова Л. К., Каракеева Л. А., Гузеев В. В. // Пласт. массы. 1968. № 7. С. 73.

Поступила в редакцию  
23.X.1986

УДК 541(64+4+183.12)

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ 8-МЕРКАПТОХИНОЛИНА

Уткелов Б. А., Ергожин Е. Е., Сейлханов Т. М.

Синтез полимеров с функциональными группами известного аналитического реагента 8-меркаптохинолина предполагает получение сорбентов для ионов тяжелых платиновых и благородных металлов. Настоящая работа посвящена разработке эффективных методов получения меркаптохинолиновых ионитов.

Сетчатые хелатообразующие полимеры получали перемешиванием водного раствора хлоргидрата 5-хлорметил-8-меркаптохинолина и аминосополимера стирола и ДВБ при 100° в течение 4 ч. Аминопроизводные, полученные нитрованием макропристистых гранул сополимеров размером 0,25–0,50 мм с 8, 12 и 20% ДВБ с последующим восстановлением [1], обладали анионообменной емкостью 4,20; 3,64 и 3,41 мэкв/г соответственно. Аминополимеры получали также взаимодействием гелевых хлорметилированных сополимеров стирола и ДВБ с полиэтиленполиамином (ПЭПА) и полиэтиленимином (ПЭИ) в ДМФА. Содержание титруемого азота в ПЭИ и ПЭПА 29,2 и 19,9% соответственно.

Меркаптохинолин использовали промышленный или получали в виде натриевой соли [2], обрабатывая хлорсульфоновой кислотой хинолин с последующим восстановлением продукта двуххлористым оловом в среде соляной кислоты. Выход дигидрата тиооксина натрия после перекристаллизации из этанола составляет 20% в пересчете на исходный хинолин; т. пл. 275–277° (разд). Вычислено, %: C 49,32; H 4,57; S 14,61; N 6,39.  $C_9H_8NSNa \cdot 2H_2O$ . Найдено, %: C 50,14; H 4,90; S 14,53; N 6,20.

Хлоргидрат 5-хлорметил-8-меркаптохинолина синтезировали насыщением эквимольной смеси безводного тиооксина и формальдегида в концентрированной соляной кислоте сухим хлористым водородом в течение 2 ч. Выход продукта после перекристаллизации из охлажденного этанола составляет 79%; т. пл. 133–135°. Вычислено, %: C 48,78; H 3,66; N 5,69; S 13,01; Cl 28,86.  $C_{10}H_9NCl_2$ . Найдено, %: C 49,15; H 3,81; N 5,86; S 13,10; Cl 29,05.

Для синтеза растворимого ионита на основе ПЭИ к суспензии 6,89 г (0,028 моля) хлоргидрата 5-хлорметил-8-меркаптохинолина в 100 мл этилацетата прикальпывали раствор 2,12 г (0,044 моля) ПЭИ в 10 мл дистиллированной воды, интенсивно перемешивали на водяной бане при 77° в течение 1 ч. Выпадающий в осадок продукт определяли, подвергали очистке двукратным переосаждением из водного раствора этанолом, насыщенным хлористым водородом, и сушили. Выход 7,29 г (81%). Гигроскопический продукт хранили в эксикаторе. Содержание серы в образце 8,03%. Ионит на основе ПЭПА получали прибавлением 1,95 г (0,027 моля) ПЭПА в 10 мл воды к перемешиваемой суспензии 4,67 г (0,019 моля) хлоргидрата 5-хлорметил-8-меркаптохинолина в 100 мл этилацетата. Смесь нагревали при 77° и интенсивном перемешивании до полного осаждения продукта в течение 2 ч. Темно-коричневое вещество отделяли и очищали двукратным переосаждением из водного раствора этанолом, насыщенным хлористым водородом, сушили в вакууме при 50°. Выход 4,16 г (63%). Продукт хранили в эксикаторе. Содержание серы в образце 8,58%.

Статические обменные емкости (СОЕ) ионитов по ионам металлов определяли по разности концентрации их до и после контакта с сорбентом. Концентрации металлов в равновесных растворах находили трилонометрическим [3] и амперометрическим [4] титрованием. Содержание серы в продуктах определяли методом Шеппарда [5].

Исследование реакции аминосополимеров стирола и ДВБ с хлоргидратом 5-хлорметил-8-меркаптохинолина в различных растворителях (диоксане, этаноле, метаноле, воде, ДМФА, ДМСО) показало, что реак-

дия с удовлетворительной степенью превращения протекает в воде или ДМФА. Причем большее превращение аминосополимеров происходит в воде, поэтому ее использовали в дальнейшем в качестве растворителя. В воде реакция с наибольшей степенью превращения протекает при 100°, полуторамольном избытке хлорметилмеркаптохинолина в течение 5–8 ч. Иониты, полученные в этих условиях на основе аминосополимеров с 8, 12 и 20% ДВБ, сорбируют 1,83; 1,30 и 1,17 мэкв/г ионов меди при pH 3,8 и содержат 5,97; 4,40 и 3,81% серы соответственно. Это составляет 34–54% от теоретически возможного с учетом участия в реакции одного атома водорода аминогруппы, что из-за стерических препят-

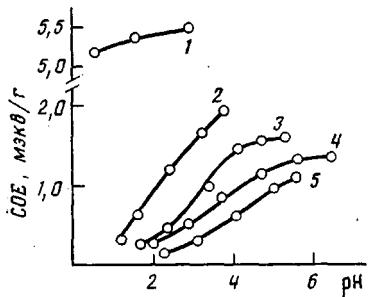


Рис. 1

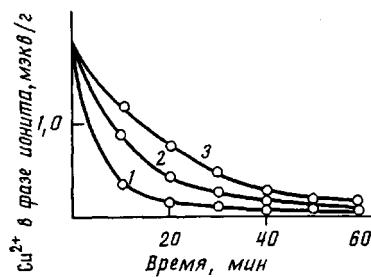


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость сорбционной способности ионита от кислотности растворов металлов: 1 –  $\text{Pd}^{2+}$ , 2 –  $\text{Cu}^{2+}$ , 3 –  $\text{Ni}^{2+}$ , 4 –  $\text{Co}^{2+}$ , 5 –  $\text{Zn}^{2+}$

Рис. 2. Кривые элюирования ионов меди растворами серной кислоты концентрацией 1 (1); 0,5 (2) и 0,5 н. (3)

ствий наиболее вероятно. СОЕ исходных аминосополимеров по ионам меди не превышает 0,35 мэкв/г.

Продукты конденсации аминосополимеров стирола с ДВБ и 5-хлорметил-8-меркаптохинолина представляют собой красно-коричневые гранулы, цвет которых при добавлении растворов щелочей меняется на желтый, а в кислотах – на темно-красный. Переход окраски, по-видимому, обусловлен протонированием атома азота хинолинового кольца.

Исследование сорбционной способности ионита по ионам некоторых двухвалентных металлов из 0,1 н. растворов показало (рис. 1), что СОЕ значительно зависит от кислотности растворов. Это может быть использовано для хроматографического разделения катионов. Расположение металлов в ряду в соответствии с емкостью совпадает с последовательностью ряда устойчивости комплексов, которые они образуют с 8-меркаптохинолином [6, 7]. Время полного насыщения сорбентов ионами двухвалентной меди из 0,1 н. раствора составляет 40–50 ч (1 г ионита, интенсивное перемешивание). Элюирование катионов меди достигается обработкой гранул 0,1–1,0 н. растворами серной кислоты за 40–60 мин (рис. 2).

Растворимые 8-меркаптохинолиновые полимеры получали взаимодействием линейных аминосополимеров с хлоридратом 5-хлорметил-8-меркаптохинолина. Исследования по подбору условий проведения реакции с максимальной степенью превращения показали, что наиболее подходящими являются растворитель этилацетат или его смесь с водой, температура кипения этилацетата, соотношение 1,4 осново-моля ПЭПА и 1,6 в случае ПЭИ на 1 моль хлоридата хлорметилмеркаптохинолина, время нагревания 0,5–2,0 ч. Степень превращения, которую оценивали содержанием в продуктах серы, составила 60,24% в случае ПЭИ и 64,36% для ПЭПА. Полимеры выпадают в осадок из водных растворов двуххlorистого палладия с pH 3,0 в виде комплексного соединения с соотношением 7,16 мэкв ионов палладия на 1 г сухого полимера на основе ПЭИ (6,40 в случае ПЭПА), сульфата меди (pH 3,8) – 4,81

(ПЭИ) и 4,23 (ПЭПА), а из раствора сульфата цинка ( $\text{pH}$  5,4) – 3,24 (ПЭИ) и 3,18 (ПЭПА) мэкв ионов цинка на 1 г ионита.

Насыщение растворимых полимеров достигается всего за 5–15 мин. Однако их регенерация чрезвычайно осложнена. В этом отношении сетчатые нерастворимые иониты имеют неоспоримое преимущество – всегда есть простой способ их регенерации путем вымывания сорбированных ионов подходящим элюентом. Но гетерогенность ионного обмена обуславливает большое время процессов сорбции. Одни из путей их ускорения – синтез ионитов в виде плотных, непроницаемых для сорбируемых ионов, гранул с доступными хелатными группами на их поверхности. В качестве плотных гранул использовали гелевые сополимеры стирола с большим (до 24%) содержанием ДВБ. 8-Меркаптохинолиновые группы фиксировали конденсацией обработанных ПЭИ и ПЭПА хлорметилированных сополимеров с хлоргидратом 5-хлорметил-8-меркаптохинолина в ДМФА при мольном соотношении 1,0 : 1,5 и 100° в течение 5 ч.

Увеличение содержания ДВБ в исходных сополимерах с 12 до 24% приводит к уменьшению количества хлора в галогенметилированных продуктах от 16,62 до 11,04%. Степень аминирования пропорциональна содержанию хлора в исходных продуктах. Однако сорбционная способность меркаптохинолиновых ионообменников мало зависит от степени аминирования и сшивки сополимеров. Так, хелатообразующие иониты, полученные на основе сополимеров с 12 и 24% ДВБ, аминированных ПЭИ, сорбировали 2,89 и 2,83 мэкв/г ионов меди. Эти результаты свидетельствуют о том, что хелатообразующие группы фиксированы на цепях полиаминов, расположенных на поверхности гранул сорбентов. Немногочисленные аминогруппы линейного полиамина, прореагировавшие с находящимися в глубине зерен хлорметильными группами, становятся недосягаемыми для больших молекул хлорметилтиооксина. Содержание серы в продуктах достигает 5–6%. Сорбция исходными аминосополимерами меди не превышает 0,5 мэкв/г.

Результаты исследования кинетики сорбции синтезированными хелатообразующими полимерами ионов меди свидетельствуют о подвижности и доступности тиооксиновых групп для извлекаемых ионов: иониты насыщаются ионами металлов за 5–6 ч. Это значительно меньше, чем в случае ионитов с хелатными группами, непосредственно связанными с молекулярной сеткой сополимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ергожин Е. Е. Высокопроницаемые иониты. Алма-Ата, 1979. С. 153.
2. Банковский Ю. А. Химия внутрикомплексных соединений меркаптохинолина и его производных. Рига, 1978. 488 с.
3. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., 1970. 360 с.
4. Усатенко Ю. И., Супрунович В. И. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1963. № 1. С. 18.
5. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М., 1975. С. 120.
6. Величко В. В., Супрунович В. И., Усатенко Ю. И. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 4. С. 1004.
7. Банковский Ю. А. Зарума Д. Э., Красовска М. Э. // Изв. АН ЛатвССР. Сер. хим. 1972. № 4. С. 430.

Казахский государственный  
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
28.X.1986