

УДК 541(64+49).542.954

СИНТЕЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ ФОРМАЗАНОВ

© 1997 г. Г. Н. Липунова*, И. Г. Первова**, И. Н. Липунов**

*Уральский государственный технический университет
620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

**Уральская государственная лесотехническая академия
620032 Екатеринбург, Сибирский тракт, 37

Поступила в редакцию 10.12.96 г.

Принята в печать 21.03.97 г.

На основе анионитов синтезированы новые полимерные лиганды с гетарилформазановыми группировками. Изучены физико-химические и сорбционные свойства модифицированных ионитов. Отмечена их селективность к извлечению ионов меди и скандия из растворов, содержащих сопутствующие элементы.

Формазаны давно привлекли внимание как полидентатные лиганды комплексообразования, избирательные аналитические реагенты, экстрагенты и т.д. [1]. В последние годы появляется все больше работ по включению формазановых группировок в различные полимеры, что позволяет улучшить физико-химические и эксплуатационные свойства последних. Так, разработан способ синтеза полимерформазанов с использованием в качестве предшественников готовых полимерных материалов (полиакролеина [2], поли-*n*-формилстиrola [3], поли-*m*-аминостиrola [4]) и целлюлозы [5]. Использование последней позволило получить гидрофильные формазаны, которые служили сорбентами для улавливания, концентрирования и выделения Cu^{2+} из водных растворов, а также в качестве аналитических реагентов на медь [5]. Некоторые полиакролеинфенилформазаны рекомендованы как селективные ионообменники для солей тяжелых металлов; в определенных условиях они связывают ионы Cu^{2+} и UO_2^{2+} , но не взаимодействуют с ионами Ni^{2+} , Co^{2+} [2].

Анионообменники, полученные взаимодействием аминофенилсодержащего формазана с хлорметилированным полистиролом, обладают большой селективностью к благородным металлам. С их помощью возможно отделение следовых количеств Pd^{2+} из аммиачных растворов, содержащих 10-кратный избыток Ni^{2+} [6, 7].

Использование в качестве носителя силикагеля в реакции закрепления сульфосодержащих формазанов дает возможность синтезировать ионообменник, эффективный для обогащения и отделения Ag^+ от Pd^{2+} и Pt^{4+} [8–10].

Селективные сорбенты на Hg^{2+} из водных сред получены иммобилизацией сульфосодержащих

формазанов на целлюлозе [11] и закреплением 3-меркаптоформазана (дитизона) на полиуретановой пленке [12].

Полимеры, содержащие гетарилформазановые группы, не описаны. В настоящей работе приведены результаты синтеза полимерных лигандов путем закрепления сульфосодержащих бензтиазолилформазанов на анионитах и некоторые свойства полученных модифицированных ионитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

I-(4-Сульфофенил)-3-изопропил-5-(2-бензтиазолил)формазан

2.1 г (0.012 моля) сульфаниловой кислоты растворяли при небольшом нагревании в 10 мл 2N NaOH и добавляли 0.9 г (0.012 моля) нитрита натрия в 6 мл воды. Затем полученную соль диазония охлаждали до 0–5°C, приливали к 15 мл 2 N HCl и выдерживали 20 минут. После этого проводили реакцию азосочетания 2.4 г (0.01 моля) 2-бензтиазолилгидразона изопропилового спирта в 30 мл этанола с добавлением 1 мл концентрированной HCl и раствора соли диазония. Реакционную смесь подщелачивали 30%-ным раствором NaOH до pH 8 и выдерживали 40 мин. После нейтрализации смеси концентрированной HCl до pH 4 выпавший осадок отфильтровывали, промывали этанолом, сушили.

Синтез 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-изопропил-5-(2-бензтиазолил)формазана и 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-изопропил-5-(2-бензоксазолил)формазана проводили аналогично. Характеристики формазанов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Характеристики сульфосодержащих бензазолилформазанов

Формазан	$T_{\text{пл}}$, °C	Выход, %	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %		
			C	H	N		C	H	N
1-(4-Сульфофенил)-3-изопропил-5-(2-бензтиазолил)-формазан	240	74	49.8	4.6	17.1	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{S}_2\text{O}_3$	50.6	4.2	17.6
1-(2-Гидрокси-5-сульфофенил)-3-изопропил-5-(2-бензтиазолил)формазан	175	71	48.6	4.6	16.0	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{S}_2\text{O}_4$	48.7	4.1	16.7
1-(2-Гидрокси-5-сульфофенил)-3-изопропил-5-(2-бензтиазолил)формазан	250	74	50.4	3.9	17.5	$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_5\text{SO}_5$	50.6	4.2	17.4

Синтез модифицированного анионита III

К 50 мл слабокислого раствора 1 г формазана в этаноле добавляли 4 г ионита АН-20 в OH^- -форме. Реакционную смесь перемешивали при небольшом нагревании ~12 ч. Затем ионит отфильтровывали, промывали этанолом и водой, сушили на воздухе. Для ионита III найдено 5.46% N (вычислено 11.89% N).

Алкилирование ионита АН-20

Навеску 5 г ионита АН-20 помещали в трехгорлую колбу и сусpendировали в 100 мл этанола. Затем добавляли 3.05 мл CH_3J и 6.5 мл 30%-ного раствора NaOH . Реакционную смесь перемешивали в течение 14 ч при небольшом нагревании. Полученный алкилированный ионит отфильтровывали, промывали спиртом и дистиллированной водой и заливали раствором NaCl (для перевода ионита в Cl^- -форму). Оставляли стоять 24 ч, затем ионит отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, сушили. Найдено 3.07% N (вычислено 8.98% N).

Синтез модифицированных ионитов I, II и IV–VI проводили аналогично синтезу ионита III.

Сорбция ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Sc^{3+}

Сорбцию указанных ионов модифицированными ионитами проводили в статических условиях из растворов сульфатных солей, подготовленных из веществ квалификации ч. д. а. Концентрация ионов металлов составляла 100 мг/л. После установления равновесия (3 суток) по разности концентраций в исходном и равновесном растворах определяли количество ионов металла, сорбированного анионитом.

Анализ ионов металлов

Анализ осуществляли комплексонометрическим титрованием 0.025 N раствором этилендиаминтетрацетата натрия. Концентрацию ионов Sc^{3+} определяли в присутствии индикатора ксиленолового-оранжевого при pH 3, ионы Cu^{2+} – с помощью индикатора мурексида в среде аммиачно-

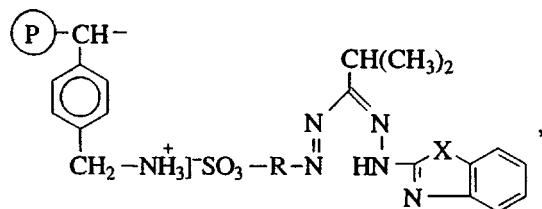
го буферного раствора, ионы Ni^{2+} – с индикатором сульфарсазеном.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве полимерного носителя для закрепления новых функциональных группировок использован сшитый аминосодержащий ионит АН-20. Для введения были выбраны 1-сульфофенил-3-изопропил-5-бензазолилформазаны. Эти соединения в зависимости от природы заместителя R (см. ниже) выступают как три- или тетрагентатные лиганды, способные образовывать металлохелаты с различным окружением металла [1].

Ионит обрабатывали слабокислым водно-этанольным раствором формазана. На факт закрепления формазанов указывало изменение окраски гранул смолы. Данные элементного анализа свидетельствуют о том, что реакция закрепления формазанов протекает с выходом не более 50%.

Полученные модифицированные иониты I–III имеют предполагаемое строение



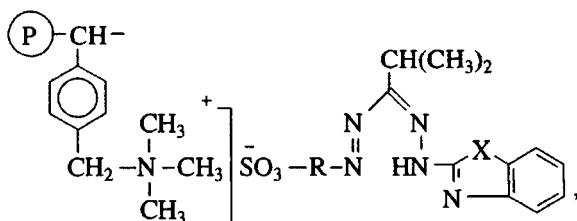
где Р = АН-20; R и X: 2- OHC_6H_3 и S (ионит I), C_6H_4 и S (ионит II), 2- OHC_6H_3 и O (ионит III).

Модифицированные иониты обрабатывали растворами кислот и щелочей в диапазоне pH ~ 2–12. Изменение окраски раствора может свидетельствовать о разрушении связи между формазановыми функциональными группировками и полимерной матрицей (в раствор перейдет формазан или его анион). При изучении стойкости ионитов I–III в различных средах было отмечено, что они устойчивы в кислых и нейтральных средах (раствор не окрашивался в цвет формазана или его аниона) и неустойчивы в щелочных – в раствор вымыывается анион формазана.

Таблица 2. Физико-химические свойства модифицированных анионитов

Ионит	Обменная емкость, мг экв/г	Влагоемкость, мл H ₂ O/г ионита	Набухаемость, %	Содержание влаги, %
AH-20	3.434	1.324	44.6	0.51
I	—	1.044	26.5	0.42
II	—	1.101	23.7	0.45
III	—	1.090	24.4	0.44
IV	2.508	0.877	15.9	0.37
V	2.927	0.939	16.7	0.39
VI	2.625	0.911	16.2	0.37

Для повышения устойчивости мы провели алкилирование ионита AH-20 йодистым метилом в этаноле в присутствии NaOH. На полученный высокоосновный анионит закрепили формазаны описанным выше способом, при этом продолжительность реакции уменьшилась в несколько раз (иониты IV–VI).



где R и X: 2-OHC₆H₃ и S (ионит IV), C₆H₄ и S (ионит V), 2-OHC₆H₃ и O (ионит VI).

Как и ожидалось, полимерформазаны IV–VI устойчивы в диапазоне pH ~ 2–12.

Были получены некоторые характеристики модифицированных анионитов I–VI в сравнении с исходным анионитом (табл. 2). Обменную емкость удалось определить только для анионитов IV–VI, так как остальные полимерформазаны в щелочной среде неустойчивы. Эта величина в данном случае характеризует количество функциональных групп ионита AH-20, не участвующих в реакции закрепления формазанов.

Сорбционные свойства модифицированных ионитов по отношению к различным ионам металлов значительно превышают сорбционную емкость исходного ионита AH-20 (табл. 3). Низкое значение сорбционной емкости исходного ионита AH-20 по ионам меди обусловлено малой степенью аминирования образца (~45%), используемого нами в качестве полимерного носителя. Повышение емкости модифицированных ионитов вызвано введением дополнительных функциональных формазановых группировок.

Из данных табл. 3 следует, что полимерформазаны I, II, IV, V проявляют определенную селектив-

ность к ионам Cu²⁺, практически не сорбируют ионы Ni²⁺, в то время как исходные мономерные формазаны образуют комплексные соединения с этими металлами с одинаковой легкостью. Такое различие в свойствах полимерформазанов может быть использовано в процессах разделения ионов меди и никеля.

Полибензоксазолилформазаны III и VI избирательно сорбируют ионы Sc³⁺ из растворов, содержащих ионы Ti⁴⁺, Zr³⁺.

Наблюдается уменьшение сорбционной емкости анионитов IV и VI, полученных на основе алкилированного AH-20, что может быть связано с дополнительными пространственными помехами при закреплении сульформазанов на этом ионите. При сорбции на аниониты III и VI такого рода пространственные затруднения при образовании объемного комплекса скандия более существенны, чем в случае комплексов меди.

Таким образом, в настоящей работе показана возможность введения гетарилформазановых группировок в полимерный носитель. Полученные модифицированные иониты могут быть использованы как селективные сорбенты, а также как лиганды для получения полимерных металлокомплексов.

Таблица 3. Сорбционные свойства модифицированных анионитов

Ионит	Ион металла	Сорбционная емкость, мг экв/г
I	Cu/Ni	0.29/0
II	Cu/Ni	0.38/0.1
III	Sc/Zr/Ti	0.38/0/0
IV	Cu/Ni	0.26/0
V	Cu/Ni	0.33/0
VI	Sc/Zr/Ti	0.13/0/0
AH-20	Cu/Ni	0.01/0

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бузыкин Б.И., Липунова Г.Н., Сысоева Л.П., Русинова Л.И. Химия формазанов. М.: Наука, 1992.
2. Shulz R.C., Hollander R., Kern W. // Makromol. Chem. 1960. B. 40. S. 16.
3. Kinoshita M., Shulz R.C. // Makromol. Chem. 1968. V. 111. P. 137.
4. Kurusu Y., Yoshida H., Okawara M. // Makromol. Chem. 1971. V. 143. P. 73.
5. Kahovec J. Пат. 214302 ЧССР. 1984.
6. Grote M., Kettrup A. // Vom Wasser. 1979. B. 53. S. 185.
7. Grote M., Kettrup A. // Z. Anal. Chem. 1980. B. 300. № 4. S. 280.
8. Grote M., Shwalk A., Kettrup A. // Z. Anal. Chem. 1982. B. 313. № 4. S. 297.
9. Grote M., Shwalk A., Hueppe V. // Z. Anal. Chem. 1983. V. 316. № 2. P. 247.
10. Grote M., Hueppe V., Kettrup A. // Talanta. 1984. V. 31. № 10A. P. 755.
11. Grote M., Kettrup A. // Z. Anal. Chem. 1979. B. 295. № 5. S. 366.
12. Chow A., Buksak D. // Can. J. Chem. 1975. V. 53. № 9. P. 1373.

Synthesis and Complex-Forming Properties of Polymeric Formazans**G. N. Lipunova*, I. G. Petrova**, and I. N. Lipunov****

* Ural State Technical University,
ul. Mira 19, Yekaterinburg, 620002 Russia

** Ural State Forest Technical Academy,
Sibirskii trakt 37, Yekaterinburg, 620032

New polymeric ligands with hetarylformazan groups were synthesized using anion exchangers. Physicochemical and sorption properties of the modified ion exchangers were studied. The ion exchangers were found to selectively extract copper and scandium ions from solutions containing accompanying elements.