

Замещенные 7,7-Диоксо-1-амино-2,3-эпоксид-7-тиабипиридо [4.2.0] октаны (II—IX). К раствору 0,02 г-моля α -эпоксинамина и 0,02 г-моля триэтиламина в 50 мл эфира добавили при перемешивании и охлаждении на ледяной бане раствор 0,02 г-моля метансульфохлорида в 50 мл бензола. Реакционную смесь перемешивали в течение 2 ч и оставляли на ночь при комнатной температуре. Выпавший осадок гидрохлорида триэтиламина (т. пл. 250—253°С) отфильтровывали и промывали эфиром. Фильтрат упаривали в вакууме и остаток кристаллизовали из смеси гексана и изопропилового спирта (5:1). Данные о II—IX представлены в табл. 1.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полозов Г. И., Тищенко И. Г., Абрамов А. Ф.—ЖОрХ, 1980, т. 16, с. 765.
2. Stork G., Borowitz I. J.—J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 313.
3. Borowitz I. J.—J. Am. Chem. Soc., 1964, v. 86, p. 1146.
4. Paquette L. A.—J. Org. Chem., 1964, v. 29, p. 2854, 2851.
5. Paquette L. A., Rosen M.—J. Org. Chem., 1968, v. 33, p. 2130.
6. Mazarguil H., Lattes A.—Bull. Soc. Chim., Trance, 1969, p. 3713.
7. Dittmer D. C., Chang P. L. F., Davis F. A. et al.—J. Org. Chem., 1972, v. 37, p. 1111.
8. Дрозд В. И., Сергейчук В. В., Антонова Н. Д.—ЖОрХ, 1974, т. 10, с. 1498.
9. Дрозд В. И., Сергейчук В. В., Москаленко В. А.—ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 135.
10. Манитра Р. В., Яськовак А. Я., Землинская М. Н. и др.—ЖОрХ, 1975, т. 11, с. 1766.

Поступила в редакцию
03.07.79.

Кафедра органической химии,
Институт физики АН БССР

УДК 541.183.12

И. Ф. ЗИМИНА, Н. А. ПОЛЯК

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ И ОСАДОЧНАЯ СОРБЦИЯ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ НА АНИОНТЕ АВ-17

Обработка ионитов растворами, содержащими комплексообразующие анионы или катионы, образующие труднорастворимые соли с катионами металлов, приводит к получению качественно новых сорбентов, способных к поглощению ионов металлов за счет реакций комплексообразования или осаждения в фазе ионита. Свойства таких сорбентов и возможность регулирования избирательности их по отношению к ионам металлов путем изменения как природы самого сорбента, так и состава внешнего раствора, изучены недостаточно.

В качестве комплексообразующих реагентов нами выбраны соли этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА) и фталенинкомплексона (ФТК) с различной степенью замещения водорода на натрий, в качестве осадителей — $K_3[Fe(CN)_6]$ и $K_4[Fe(CN)_6]$.

Подготовка ионитов к работе и определение их обменной емкости (ОЕ) проводились по стандартным методикам [1, 2]. Солевые формы получались в динамических условиях путем насыщения ОН-форм ионитов растворами солей соответствующих кислот. ФТК-формы ионитов, вследствие малой растворимости фталенинкомплексона [3], вначале получали в статических условиях обработкой насыщенным раствором ФТК (в присутствии свободной кислоты ФТК), что способствовало растворению ФТК с помощью ионита, затем — в динамических для полноты насыщения.

Установлено, что соответствующие солевые формы анионита АВ-17 достаточно устойчивы в разбавленных растворах кислот, щелочей и солей [1] и обладают значительной емкостью по отношению к ионам переходных металлов при поглощении их из слабых кислот (рН 3—5) и амми-

ачных растворов и к ионам щелочноземельных металлов при поглощении их из щелочных растворов (рН 8—12). Проведение опытов по равновесию и методики анализа растворов на содержание ионов металлов описаны ранее [1, 2, 4—6]. Для оценки анионного обмена определялась концентрация ФТК и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ в равновесных растворах фотоэлектроколориметрически на ФЭК-М по собственной окраске растворов. Ферроцианид-ион определялся тем же методом после предварительного окисления перекисью водорода до $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$.

Поглощение катионов металлов из растворов хлоридов, сульфатов, нитратов при концентрациях солей во внешнем растворе $>10^{-2}$ н. сопровождается анионным обменом, который увеличивается с ростом концентрации соли, а также в рядах (табл. 1):

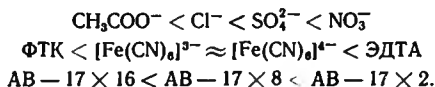


Таблица 1

Анионный обмен противоионов ионита АВ-17 (% от ОЕ)
при равновесной концентрации соли 0,05 н. и рН = 4

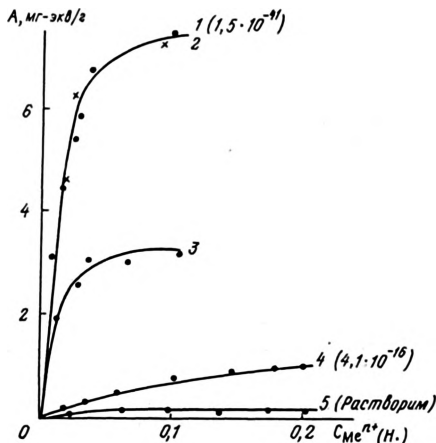
Форма ионита	ЭДТА (H_2Y^{2-})		ФТК (H_4Y^{2-})		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$		$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$
Сетчатость (% ДБВ)	2	8	2	8	2	16	2
Cl^-	27 *	15 *	0,4	0,2	10	2	14
SO_4^{2-}	35 *	—	0,6	—	—	—	—
NO_3^-	45 *	—	0,8	—	22	12	24

* В присутствии 0,2 н. раствора трилона Б во внешнем растворе.

На трилоновой форме анионита АВ-17×2 анионный обмен составляет более 50% обменной емкости ионита при концентрациях хлоридов, сульфатов и нитратов во внешнем растворе 0,02 н. и выше [4].

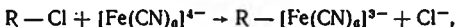
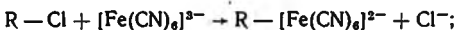
Анионный обмен на ионите АВ-17×2 в форме анионов ЭДТА (H_2Y^{2-} и др.) приводит к тому, что поглощение ионов металлов уменьшается при переходе от ацетатов к нитратам, а его предельная величина не достигает обменной емкости ионита [4]. Путем введения 0,05 н. раствора трилона Б во внешний раствор удается подавить анионный обмен при поглощении ионов металлов из растворов ацетатов. Дальнейшее увеличение концентрации трилона Б, наоборот, снижает поглощение ионов металлов. Для ФТК-форм ионитов анионный обмен в пределах изученных концентраций солей практически не влияет на поглощение ионов металлов.

Наряду с анионным обменом поглощение ионов металлов анионитами в формах двузамещенных солей ЭДТА и ФТК сопровождается окислением равновесного раствора по сравнению с исходным, которое усиливается с ростом концентрации соли металла, находящегося в контакте с ионитом [1, 2, 4]. Это явление обусловлено характером присоединения анионов ЭДТА и ФТК к матрице ионита. Путем сопоставления экспериментальных величин обменной емкости изученных солевых форм анионитов с рассчитанными теоретически по обменной емкости хлоридной формы, исходя из разных вариантов присоединения анионов к матрице ионита [1], установлено, что при насыщении ионита растворами трилона Б и фталенинкомплексона при рН ~ 5 (двузамещенными солями) анионы присоединяются к матрице ионита двумя карбоксильными груп-



Поглощение (A) ионов металлов анионитами АВ-17×2 (1, 2, 4, 5) и АН-18×6 (3) в ферри- (— · — · —) и ферроцианидной (×—×—×—) формах (рН ~ 3). Значения ПР ферроцианидов [7] указаны около кривых:
1—3—Ag⁺; 4—Zn²⁺; 5—Al³⁺

пами по месту отщепления ионов натрия. Последнее подтверждается пламеннофотометрическим исследованием фазы ионита [1]. Для ферри- и ферроцианидной форм ионита на основании такого сопоставления величин обменной емкости можно предположить следующие схемы присоединения противоионов к матрице ионита:

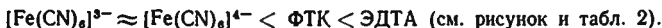
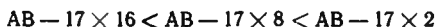


где R — матрица смолы.

Таким образом, данные солевые формы можно рассматривать как катиониты, причем аниониты в форме двузамещенных солей ЭДТА и ФТК — как катиониты в Н-форме R₂H₂Y и R₂H₄Y' (где Y и Y' — органические остатки кислот ЭДТА и ФТК).

Исходя из этих свойств модифицированных ионитов, очевидно, что комплексообразование в твердой фазе происходит аналогично комплексообразованию в растворе (за счет вытеснения ионов H⁺ из анионов H₂Y²⁻ и H₄Y'²⁻ с одновременным образованием координационной связи с азотом). Следовательно, определяющим фактором при поглощении ионов металлов сорбентами, модифицированными комплексообразующими реагентами, должна быть величина рК образующегося комплекса, что и имеет место для большинства изученных систем [5]. На ионитах в ферри- и ферроцианидной формах поглощение ионов металлов в большинстве случаев происходит в соответствии с величинами ПР образующихся осадков (см. рисунок).

Существенное влияние на сорбционные свойства изученных солевых форм ионитов оказывает природа матрицы, сетчатость ионита, характер противоиона. Сорбция, как правило, растет в рядах:



Коэффициенты распределения (D) иона Cu^{2+} на различных солевых формах анионита АВ-17 при pH ~ 5

Анионит	АВ-17×2				АВ-17×8		АВ-17×16
	ЭДТА (H_2Y^{2-})	ФТК (H_2Y^{2-})	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	ЭДТА (H_2Y^{2-})	ФТК (H_2Y^{2-})	ЭДТА (H_2Y^{2-})
D	2800	2400	3,4	2,7	2100	1800	1300

Сорбция ионов переходных и щелочноземельных металлов на ионите АВ-17 в солевых формах комплексонов в сильной степени зависит от pH и концентрации комплексообразующего реагента во внешнем растворе. Влияние этих факторов изучалось в условиях, когда побочные процессы — анионный обмен и изменение pH в системе практически исключаются, т. е. при сорбции ионов металлов из разбавленных растворов ацетатов ($C \leq 10^{-3}$ н.). Смесь трилона Б и CH_3COOH во внешнем растворе образует своеобразный буфер и стабилизирует pH.

Зависимость коэффициентов распределения от pH для ионов переходных металлов при сорбции их из слабокислых растворов и щелочных и щелочноземельных металлов — из щелочных растворов обратная: для переходных коэффициенты распределения уменьшаются с ростом pH [6], щелочных и щелочноземельных — сильно увеличиваются, несмотря на уменьшение обменной емкости ионита по анионам ЭДТА и ФТК [2]. Возможно, это связано с различным механизмом комплексообразования в фазе ионита. В щелочной среде анионы этилендиаминтетрауксусной кислоты присоединяются к матрице ионита всеми четырьмя карбоксильными группами и комплексообразованию, вероятно, должно предшествовать вытеснение противоионов с обменных мест ионита. Аналогичное явление, видимо, наблюдается при сорбции ионов серебра феррицианидной формой, так как сопоставление предельного поглощения Ag^+ с обменной емкостью ионита показывает, что ион серебра связан с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ -ионом в количествах, отвечающих формуле $\text{Ag}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

С увеличением концентрации OH^- -ионов во внешнем растворе при сорбции ионов щелочных и щелочноземельных металлов на анионите в солевых формах комплексонов обмен OH^- на анион комплекса возрастает. Благодаря этому, а также повышению устойчивости комплексонов с ростом pH сорбция увеличивается. По мере подкисления раствора степень протонизации анионов ЭДТА и ФТК в фазе ионита возрастает и связь их с ионитом ослабляется, а емкость модифицированного катионита по отношению к ионам металлов растёт.

В отсутствие анионного обмена малейшая добавка трилона Б во внешний раствор очень резко снижает коэффициенты распределения [5]. Это указывает на возможность использования трилона Б в качестве эффективного элюента при хроматографическом разделении ионов металлов. Рассчитанные нами факторы разделения ионов показывают, что при 0,01 н. концентрации трилона Б и pH ~ 4 можно ожидать достаточно эффективного разделения ряда ионов переходных металлов на анионите АВ-17×2 в трилоновой форме [5].

Для ионов щелочных и щелочноземельных металлов наибольшие различия в коэффициентах распределения наблюдаются, как и для ионов переходных металлов, при низкой концентрации трилона Б во внешнем растворе, но в отличие от ионов переходных металлов в щелочной среде (pH 8—12). Значения факторов разделения ионов указывают на возможность хроматографического разделения их на ионите АВ-17×2 в форме четырехзамещенной соли ЭДТА [2].

В соответствии с меньшей устойчивостью комплексов ионов металлов с фталенинкомплексом [3] коэффициенты распределения на ФТК-фор-

мах ниже, чем на ЭДТА-формах в таких же условиях (см. табл. 2), но для факторов разделения имеет место обратное соотношение. Например, факторы разделения ионов Ca^{2+} и Sr^{2+} при $\text{pH}=8,0$ на аннионите АВ-17Х2 в форме четырехзамещенных солей ЭДТА и ФТК равны соответственно 3,3 и 4,4.

Отличительной особенностью аннионитов в ферри- и ферроцианидной формах является их высокая поглощательная способность по отношению к ионам серебра. Аннионный обмен (см. табл. 1) в таких системах составляет $<5\%$ величины поглощения серебра (см. рисунок), что практически не сказывается на емкости ионита по серебру. Как видно из рисунка, эти солевые формы можно использовать для избирательного концентрирования ионов серебра из смесей с ионами металлов, образующих с противоионом смолы более растворимые соли, чем серебро.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зими́на И. Ф., Поляк Н. А., Старобинец Г. Л., Осовская П. Э.— Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геол., геогр., 1971, № 2, с. 13.
2. Зими́на И. Ф., Поляк Н. А., Старобинец Г. Л., Насеников Е. С.— Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1972, № 2, с. 18.
3. Пршибил Р. Комплексоны в химическом анализе.— М., 1960, с. 346, 293—295, 63.
4. Поляк Н. А., Зими́на И. Ф., Старобинец Г. Л., Малашевич Ж. В.— Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1971, № 2, с. 42.
5. Поляк Н. А., Зими́на И. Ф.— Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1973, № 2, с. 69.
6. Поляк Н. А., Зими́на И. Ф.— Вестн. АН БССР. Сер. хим. наук, 1974, № 2, с. 63.
7. Тананаев И. В., Сейфер Г. В., Харитонов Ю. Я. и др. Химия ферроцианидов.— М., 1971, с. 18, 32, 228.

Поступила в редакцию
28.12.78.

Кафедра аналитической химии

УДК 541.64 : 547(39+538)

В. В. ГРИГОРЬЕВ, Л. К. БУРЫКИНА, И. П. ЗЯТЬКОВ

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ П-ФОРМИЛСТИРОЛА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА В РАСТВОРЕ

Одним из методов синтеза сополимеров является сополимеризация мономеров в растворе [1—4]. Этот метод позволяет избежать таких недостатков блочной сополимеризации, как неконтролируемое резкое увеличение скорости реакции в результате гелевого эффекта и в связи с этим получение сополимеров, в значительной степени неоднородных по молекулярным весам, составу и т. д. Кроме того, проведение сополимеризации в различных средах позволяет определенным образом изменять некоторые физико-химические характеристики сополимеров [3, 4]. Очень важно для дальнейшего использования получение сополимеров с различными молекулярными массами, имеющих узкое молекулярно-массовое распределение.

Нами проведено изучение сополимеризации п-формилстирола и метилметакрилата в среде осадителей (метанол, изопропанол) и в растворителе — хлорбензоле.

Экспериментальная часть

п-Формилстирол синтезировали по методике [5], очищали трехкратной перегонкой в вакууме: $75-76^\circ\text{C}$, 2 тор., $n_D^{25} 1,5972$. Метилметакрилат очищали по методике [6]. Содержание мономера 99,7—99,8%. Динитрил