

УДК 661.183.123.3:678.686.

Е. Е. ЕРГОЖИН¹, Б. Е. БЕГЕНОВА², Н. В. ОСТАФЕЙЧУК², А. В. ГАЙДАЙ²

ГЛИЦИДИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ИОНИТОВ

¹АО «Институт химических наук им. А. Б. Бектурова», Алматы, Казахстан,

²Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева, Петропавловск,
Казахстан

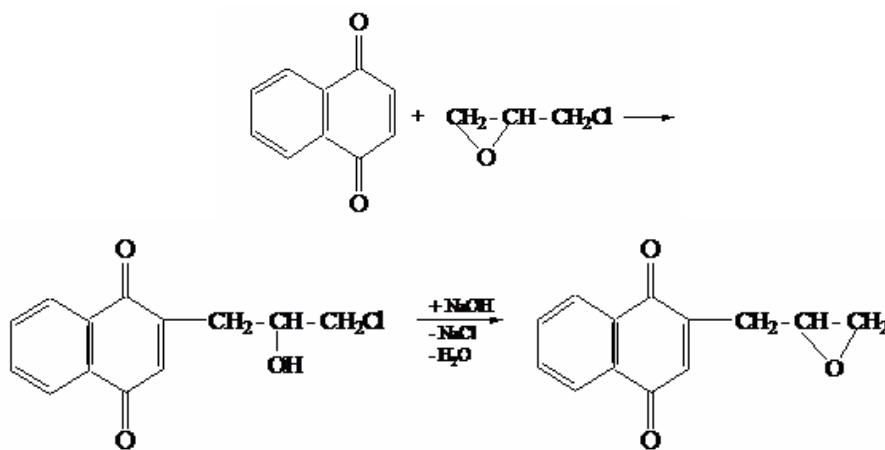
Аннотация. Синтезированы глицидиловые производные хинонов. Процесс осуществляется в мягких условиях. Структура и состав глицидиловых производных установлены методами элементного, химического анализа и ИК-, ПМР-спектроскопии. Конденсацией глицидиловых производных с полиаминами получены иониты.

Преимуществом данных полимеров является возможность использования их не только в реакциях ионного обмена, но и в процессах окисления – восстановления. Полученные иониты перспективны для сорбции ионов цветных металлов.

Ключевые слова: 1,4-бензохинон, 1,4-нафтохинон, эпихлоргидрин, полиамин, глицидиловые производные хинонов, ионит.

Среди огромного разнообразия полимерных материалов большой интерес вызывают редоксиониты – полимеры, которые имеют в своем составе группы, способные к обратимому окислению-восстановлению. Благодаря двойственному механизму функционирования: редокс-превращению, а также реакции ионного обмена или комплексообразования, решается широкий спектр вопросов. Уникальная способность этих соединений к регенерации, обеспечивающая многократное их использование и компенсацию затрат на их получение, делает этот класс высокомолекулярных соединений перспективным.

Наиболее часто используемыми редокс-агентами являются хиноны. На основании особенностей строения и химических свойств хинонов [1, 2], предположив возможность их взаимодействия с эпихлоргидрином (ЭХГ), для исследований использовали 1,4-нафтохинон и 1,4-бензохинон. Взаимодействием хинонов с ЭХГ в присутствии NaOH (мольное отношение реагентов 1,0:3,0:1,5 соответственно, температура реакции 65-60°C, продолжительность 1,5 ч) получены глицидиловые производные 1,4-нафтохинона (ГНХ) и 1,4-бензохинона (ГБХ), отличающиеся высокой реакционной способностью из-за наличия напряженного α -окисного цикла:



Структура и состав глицидиловых производных хинонов установлены методами элементного, химического анализа и ИК-, ПМР-спектроскопии.

Присутствие эпоксидных групп подтверждено наличием характерных полос поглощения при 840, 1200, хиноидных – 1660 см⁻¹.

Данные спектров ПМР (рисунки 1, 2) подтверждают наличие различных типов атомов водорода в молекуле ГНХ: сигналы (м.д.) в области 7,52-8,15

относятся к ароматическим протонам, сигналы 6,85 (ГНХ), 6,91 (1,4-нафтохинон) – к хиноидному протону. В спектре ПМР глицидилового производного 1,4-нафтохинона, в отличие от самого нафтохинона, появляются сигналы в области 2,05-2,89 и 3,55-3,85 м.д., соответствующие протонам эпоксидной группы [3], что является доказательством образования ГНХ.

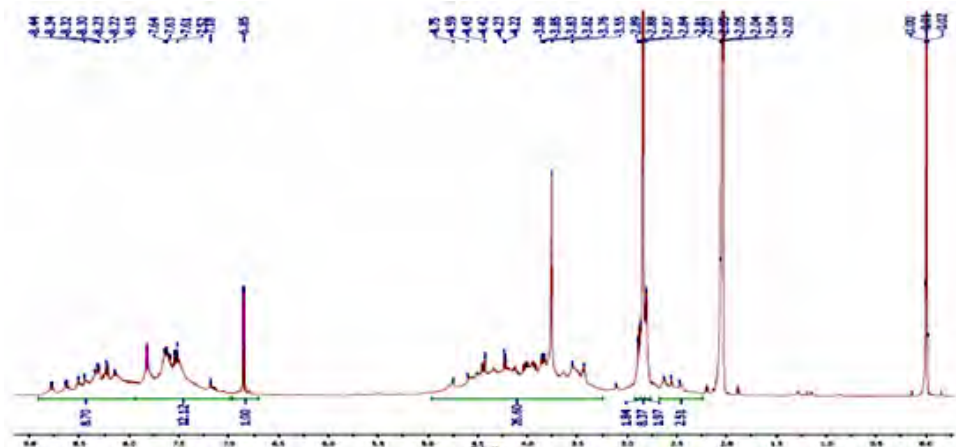


Рисунок 1 – Спектр ПМР глицидилового производного 1,4-нафтохинона

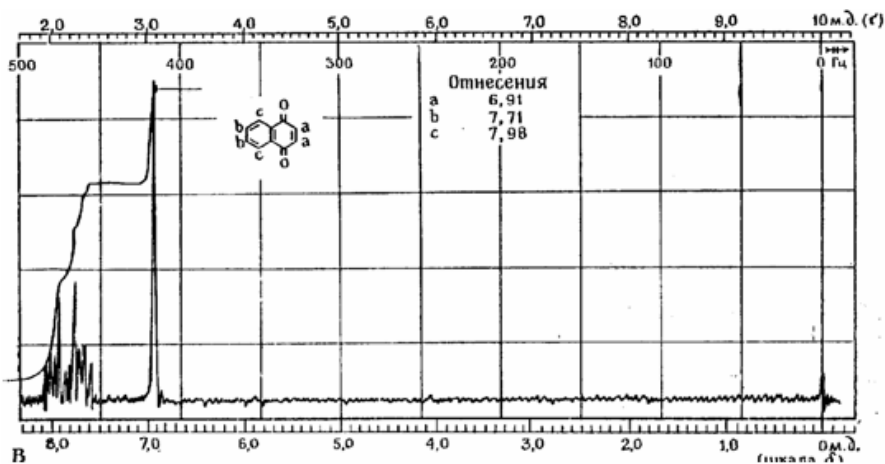


Рисунок 2 – Спектр ПМР 1,4-нафтохинона

В спектре ПМР глицидилового производного 1,4-бензохинона, в отличие от самого бензохинона (рисунки 3, 4), появляются сигналы (м.д) в области 2,05-2,77, 3,74, соответствующие протонам эпоксидной группы, что свидетельствует об образовании ГБХ; сигнал 6,90 относится к хиноидному протону.

Таким образом, установлена возможность взаимодействия хинонов с эпихлоргидрином. Образование глицидиловых производных хинонов подтверждено методами ИК-, ПМР-спектроскопии.

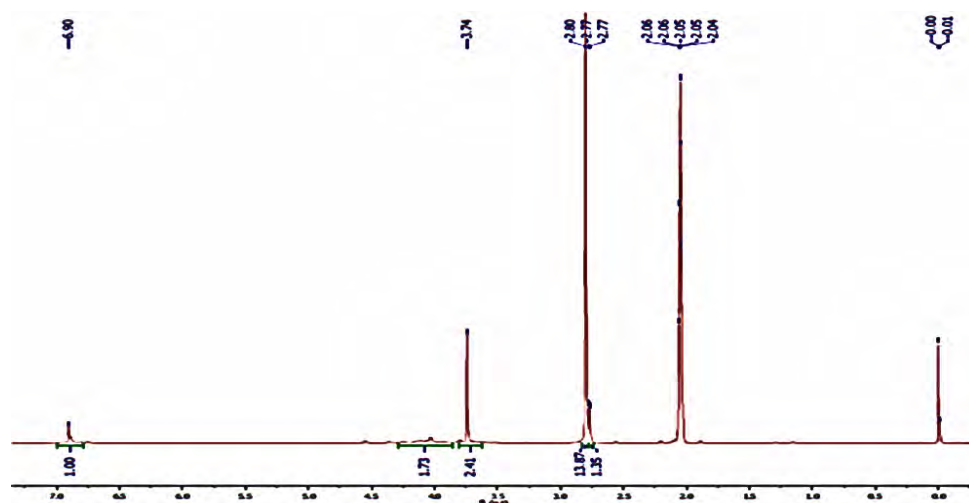


Рисунок 3 – Спектр ПМР глицидилового производного 1,4-бензохинона

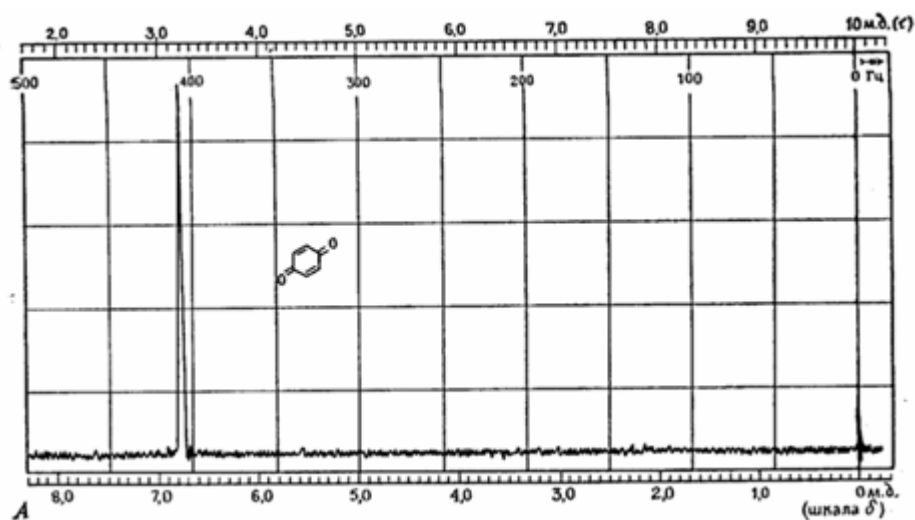
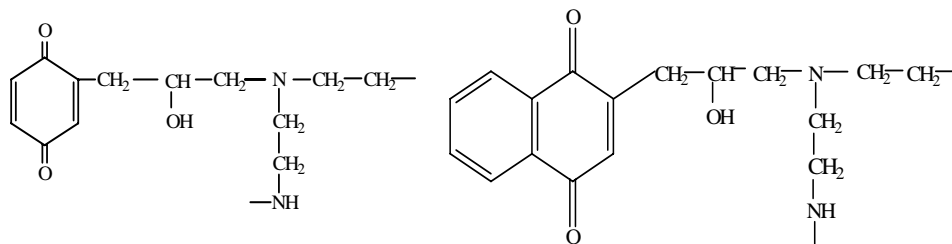


Рисунок 4 – Спектр ПМР 1,4-бензохинона

Конденсацией полученных глицидиловых производных хинонов с полиаминами (полиэтиленполиамин – ПЭПА, полиэтиленимин – ПЭИ) синтезированы иониты [4, 5] следующей структуры:



В спектрах полученных ионитов отсутствуют характеристические частоты (см^{-1}) эпоксидных групп (840, 1200), что свидетельствует о их химическом превращении; появляются полосы валентных колебаний N-H (3440) и C-N (1120) связей аминогрупп. Поглощение в области 1660 см^{-1} , характерное для хинонов, сохраняется.

Оптимальным соотношением реагентов при аминировании является для ГБХ, ГНХ с ПЭИ 7:1, с ПЭПА для ГБХ 3:1, ГНХ - 1:1. Наиболее эффективным аминирующим реагентом является полиэтиленимин (таблица 1).

Таблица 1 – Обменные характеристики ионитов

Ионит на основе (мольное отношение исходных реагентов)	СОЕ_{HCl} , мг-экв/г	$V_{\text{уд}}$, мл/г
ГБХ : ПЭИ (7 : 1)	10,6	5,0
ГБХ : ПЭПА (3 : 1)	7,5	5,2
ГНХ : ПЭИ (7 : 1)	8,6	6,0
ГНХ : ПЭПА (1 : 1)	5,4	3,6

Полученные полимеры, благодаря наличию в элементарном звене электронодонорных аминогрупп и атомов кислорода хинонового типа, обладают большим сродством к ионам цветных металлов (таблица 2).

Таблица 2 – Сорбционные характеристики ионитов

Ионит на основе (мольное отношение исходных реагентов)	Сорбционная емкость (мг/г) по ионам		
	Cu(II)	Ag(I)	Mo(VI)
ГБХ : ПЭИ (7 : 1)	204,8	350,5	895,1
ГБХ : ПЭПА (3 : 1)	134,4	230,8	766,4
ГНХ : ПЭИ (7 : 1)	466,9	330,5	300,2
ГНХ : ПЭПА (1 : 1)	280,7	200,8	163,1

Сорбция ионов цветных металлов происходит за счет реакций ионного обмена с ионогенными группами и комплексообразования с координационно-активными группами ионита.

Таким образом, использование синтезированных реакционноспособных глицидиловых производных хинонов позволило получить иониты с хорошими эксплуатационными характеристиками.

Литература

- [1] Шабаров Ю.С. Органическая химия. – М.: Лань, 2004. – 848 с.
- [2] Органическая химия. /Под.ред. Н.А.Тюкавкиной. – М.: Дрофа, 2004. – 640с.
- [3] Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. – М.: Высшая школа, 1971. – 264 с.
- [4] Предпатент 18528 РК. Ионит на основе глицидилового производного хинона и полиамина / Ергожин Е.Е., Мухитдинова Б.А., Бегенова Б.Е.; опубли. 15.06.07, Бюл. 6.
- [5] Инновационный патент 24540 РК. Ионит на основе глицидилового производного 1,4-нафтохинона и полиамина / Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В.; опубли. 15.09.11, Бюл. 9.

Резюме

Е. Е. Ергожин, Б. Е. Бегенова, Н. В. Остафейчук, А. В. Гайдай

ИОНИТТЕР СИНТЕЗИ ҮШІН ГЛИЦИДИЛДІ ТУЫНДЫЛАР

Хинондардың глицидилді туындылары синтезделген. Үрдіс жұмсақ жағдайларда жүргізіледі. Глицидилді туындылардың құрылымы мен құрамы элементтік, химиялық анализ әдістерімен және ИҚ-, ПМР-спектроскопиямен анықталған. Глицидилді туындылардың полиаминдермен конденсациясы арқылы иониттер алынған. Берілген полимерлердің артықшылығы оларды тек ион алмасу реакцияларында ғана емес, сондай-ақ тотығу-тотықсыздану үрдістерінде қолдану мүмкіндігі болып табылады. Алынған иониттер түсті металдардың иондарын сорбциялауда болашағы зор.

Тірек сөздер: 1,4-бензохинон, 1,4-нафтохинон, эпихлоргидрин, полиамин, хинондардың глицидилді туындылары, ионит.

Summary

E. E. Ergozhin, B. E. Begenova, N. V. Ostafeichuk, A. V. Gaiday

**GLYCIDYL DERIVATIVES FOR THE SYNTHESIS OF ION EXCHANGERS
ГЛИЦИДИЛОВЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ДЛЯ СИНТЕЗА ИОНИТОВ**

Glycidyl derivatives of quinones are synthesized. The process is carried out under mild conditions. The structure and composition of glycidyl derivatives are established by methods of elemental, chemical analysis and IS, PMR-spectroscopy. Ion exchangers are derived by condensation glycidyl derivatives with polyamines. Advantage of these polymers is the ability to use them not only in the reactions of ion exchange, but also in the process of oxidation - reduction. The resulting of ion exchangers are promising for the sorption of nonferrous metal ions.

Key words: 1,4-benzoquinone, 1,4-naphthoquinone, epichlorohydrin, polyamine, glycidyl derivatives of quinones, ion exchanger.