

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) IX

## СОЕДИНЕНИЯ

1967

№ 5

УДК 541.64 : 661.728.89

**СИНТЕЗ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ КОМПЛЕКСОНОВ,  
СОДЕРЖАЩИХ ОСТАТКИ N-КАРБОКСИАЛКИЛ(АРИЛ)-  
АМИНОТРИАЗИНА\***

*E. A. Чайкина, Л. С. Гальбрайх, З. А. Роговин*

Как известно, все более широкое практическое применение находят ионообменные материалы на основе целлюлозы, у которых наличие ионообменных свойств сочетается с рядом специфических особенностей, определяемых химическим строением и физической структурой целлюлозы (высокоразвитая поверхность, гидрофильность и т. д.). Особое место среди этих материалов занимают иониты, обладающие селективными свойствами. Ранее [1] нами были получены комплексообразующие иониты на основе модифицированной целлюлозы, содержащие остатки иминодиуксусной и антрапиловой кислот с использованием в качестве исходных продуктов тозиловых эфиров целлюлозы различной степени замещения. Установлено, что введение в молекулу комплексонов дополнительных гетероатомов N, O, S, способных к координации с металлами, приводит к возрастанию их способности образовывать комплексные соединения, а в ряде случаев повышает селективность комплексонов по отношению к некоторым катионам металлов [2, 3].

Нами были исследованы возможность синтеза комплексонов на основе производных целлюлозы, содержащих наряду с остатками антрапиловой и иминодиуксусной кислоты атомы азота триазинового цикла, и влияние особенностей строения этих соединений на их комплексообразующую способность.

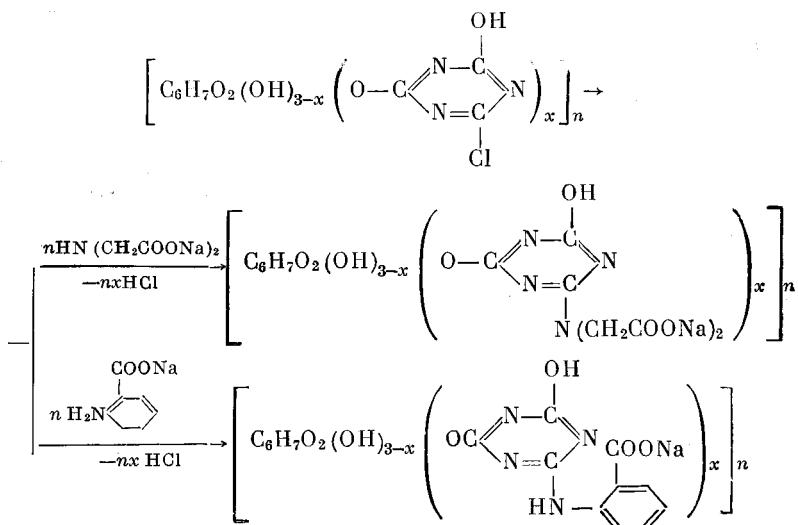
**Влияние продолжительности реакции на состав продуктов взаимодействия цианурцеллюлозы с иминодиуксусной и антрапиловой кислотами**

Аминокислота	Продолжительность реакции, часы	Состав продуктов реакции, %						
		Cl	N	Na	COOH-группы, рассчитано		Количество N-карбоксиалкил(арил)-аминогрупп на 100 элементарных звеньев (рассчитано по содержанию Na)	
					по полной обменной емкости*	по содержанию Na		
Иминодиуксусная кислота	24	1,5	7,35	3,0	10,0	5,9	15,0	
	48	0,20	7,50	4,7	13,52	9,65	24,5	
	72	следы	7,65	4,8	14,80	9,65	25,0	
Антрапиловая кислота	24	1,3	7,3	1,7	7,0	3,4	17,0	
	48	0,16	7,70	2,38	9,6	4,87	24,8	
	72	следы	7,8	2,4	9,65	4,87	25,0	

\* Определено по 0,1 н. NaOH для продуктов, переведенных в H-форму.

\* 238-е сообщение из серии «Исследование строения и свойств целлюлозы и ее производных».

Синтез комплексонов был осуществлен взаимодействием цианурцеллюлозы (эфира целлюлозы и циануровой кислоты, содержащего реакционноспособные атомы хлора) с иминодиуксусной и антрапиловой кислотами по схеме:



Цианурцеллюлоза была получена по методике, описанной в литературе [4].

Цианурцеллюлозу с содержанием 4,5% хлора обрабатывали при комнатной температуре в течение различного времени водными растворами натриевых солей указанных аминокислот, содержащими 3 моля кислоты на элементарное звено цианурцеллюлозы (модуль 40); pH раствора доводили до 6,0–6,5 добавлением уксусной кислоты. По окончании реакции препараты промывали, сушили и определяли содержание хлора, азота, натрия и карбоксильных групп. Полученные результаты приведены в таблице.

Из приведенных данных видно, что практически полное замещение атомов хлора на остатки иминодиуксусной и антрапиловой кислот происходит в течение 48 час.

Содержание группы  $\text{COOH}$  в продуктах реакции, рассчитанное по данным титрования 0,1 н.  $\text{NaOH}$ , выше рассчитанного теоретически по содержанию натрия. Очевидно, в процессе титрования происходит нейтрализация не только групп  $\text{COOH}$ , но и гидроксильных групп остатков циануровой кислоты, образующихся в результате частичного гидролиза хлора в молекуле цианурцеллюлозы.

В продуктах реакции с  $\gamma = 25,0$ , содержащих остатки иминодиуксусной (I) и антрапиловой (II) кислот было определено содержание углерода и водорода:

	I		II	
	C	H	C	H
Найдено, %:	39,0	4,5	44,85	5,0
Рассчитано, %:	39,5	4,6	44,86	4,82

Определена обменная емкость продуктов взаимодействия цианурцеллюлозы с иминодиуксусной и антрапиловой кислотами потенциометрическим титрованием в присутствии  $\text{NaCl}$  [5].

Характер кривых, приведенных на рис. 1, а и б и 2, свидетельствует о том, что кислотная функция полученных ионитов выражена гораздо отчетливее, чем основная. Кривые потенциометрического титрования, полученные в области  $\text{pH } 1-6$ , характерны для слабоосновных ионитов (рис. 2). На это же указывает низкая устойчивость хлоргидратов этих

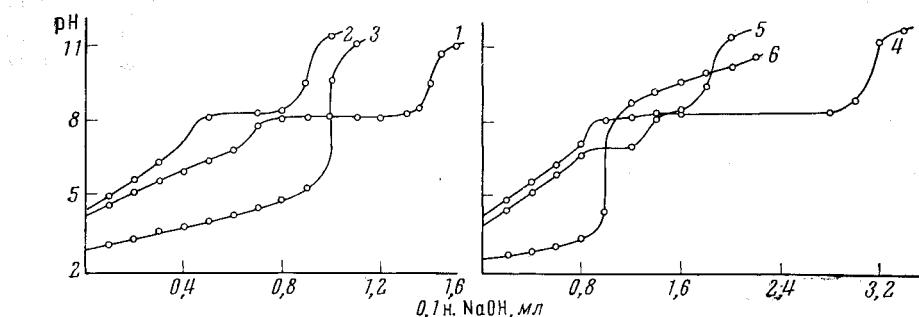
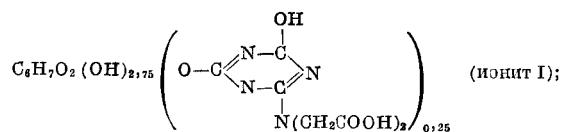
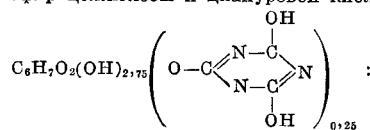


Рис. 1. Потенциометрическое титрование ионитов, содержащих триазиновые циклы и остатки иминодиуксусной и антрапиловой кислот:

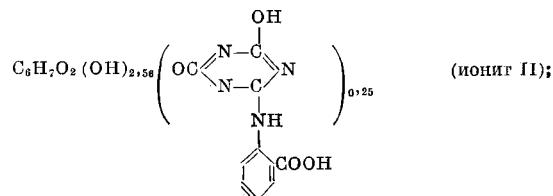
1 — продукт взаимодействия цианурцеллюлозы с иминодиуксусной кислотой:



2, 5 — эфир целлюлозы и циануровой кислоты



3 — иминодиуксусная кислота; 4 — продукт взаимодействия цианурцеллюлозы с антрапиловой кислотой



6 — антрапиловая кислота

соединений, которые разрушаются водой (в продукте реакции хлор после промывки водой отсутствует). Кривые потенциометрического титрования производных цианурцеллюлозы, содержащих остатки иминодиуксусной кислоты, в области pH 6,0—9,5 имеют три точки перегиба (рис. 1, а, кривая 1), соответствующие нейтрализации всех кислотных функциональных групп, содержащихся в этом соединении.

При pH 6,0—6,5 происходит полная нейтрализация одной из групп COOH, входящих в иминодиацетатную группировку, при pH 7,9—8,1 происходит нейтрализация одной из групп OH остатков циануровой кислоты и частичная нейтрализация второй группы COOH; при pH 9,0—9,5 полностью нейтрализуются группы COOH и вторая гидроксильная группа циануровой кислоты.

Кривые потенциометрического титрования продуктов взаимодействия цианурцеллюлозы и антрапиловой кислоты имеют две точки перегиба (рис. 1, б, кривая 4); при pH 7,7—7,9 происходит частичная нейтрализация групп COOH остатков антрапиловой кислоты и групп OH циануровой кислоты; при pH 8,5—9,7 полностью нейтрализуются группы COOH и вторая гидроксильная группа циануровой кислоты. Правильность отнесения точек перегиба кривых потенциометрического титрования при pH 7,8—8,1 и pH 9,0 к нейтрализации гидроксильных групп остатков циануровой кислоты подтверждается кривой потенциометрического титрования цианурцеллюлозы, атомы хлора которой были омылены в условиях, ана-

логичных условиям синтеза продуктов взаимодействия цианурцеллюлозы и антрапиловой и иминодиуксусной кислот (рис. 1, а и б, кривые 2 и 5),

Комплексообразующую способность полученных ионитов на основе модифицированной целлюлозы определяли в статических условиях по катионам  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ . На основании значений концентрации катиона в растворе до и после обработки была рассчитана емкость поглощения ионита по катиону при данном значении  $\text{pH}$  [6] и построены графики сорбции ионов различных металлов в зависимости от  $\text{pH}$  среды (рис. 3).

Согласно полученным данным синтезированные иониты преимущественно сорбируют катионы двухвалентных металлов ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ) и в меньшей степени трехвалентных ( $\text{Fe}^{3+}$ ), причем емкость комплексона зависит от  $\text{pH}$  среды.

Синтезированные комплексоны на основе целлюлозы, содержащие триазиновые циклы и остатки иминодиуксусной и антрапиловой кислот, характеризуются более высокой емкостью, чем полученные нами ранее комплексоны этого типа [1], не содержащие триазиновых колец, при равной степени замещения по остаткам иминодиуксусной и антрапиловой кислот. Емкость поглощения была исследована по иону  $\text{Cu}^{2+}$  из 0,05 M раствора  $\text{CuCl}_2$  (рис. 4).

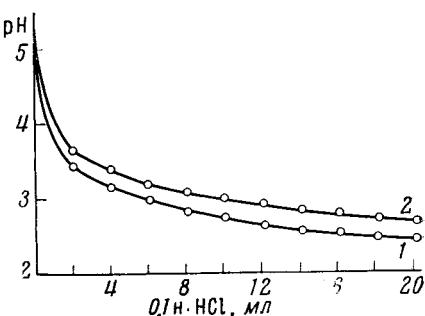


Рис. 2. Потенциометрическое титрование ионитов I и II (рис. 1) в области  $\text{pH} 1-6$ :

1 — ионит I; 2 — ионит II

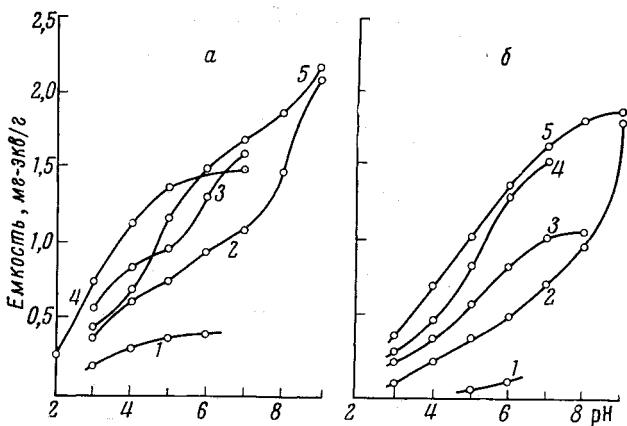


Рис. 3. Зависимость емкости поглощения катионов ионитами I (а) и II (б):

1 —  $\text{Fe}^{3+}$ ; 2 —  $\text{Ca}^{2+}$ ; 3 —  $\text{Ni}^{2+}$ ; 4 —  $\text{Zn}^{2+}$ ; 5 —  $\text{Cu}^{2+}$

Количественная десорбция ионов меди из ионита, не содержащего триазиновых циклов, происходит при обработке 3%-ным раствором  $\text{HCl}$  при комнатной температуре в течение 10—15 мин., в то время как десорбция из ионитов, содержащих триазиновое кольцо, при обработке в тех же условиях достигается за 1 час. Этот факт указывает на образование более прочного комплекса ионов меди с ионитом в результате участия в комплексообразовании азота триазинового цикла.

При изучении кинетики сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  из 0,05 M растворов  $\text{CuCl}_2$  Na-формами полученных ионитов было найдено, что ионообменное равновесие практически устанавливается в течение 15—20 мин.

Была исследована возможность синтеза комплексонов указанного выше строения при взаимодействии целлюлозы с растворами 2-хлор-4,6-ди-

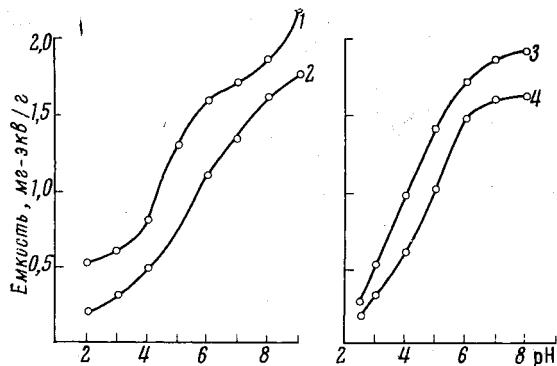
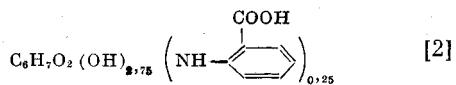
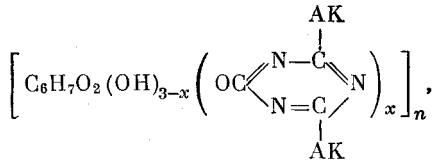
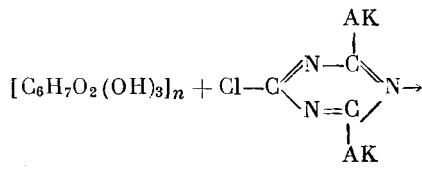


Рис. 4. Зависимость емкости поглощения иона  $\text{Cu}^{2+}$  из 0,05 M раствора  $\text{CuCl}_2$  от pH среды:

1 — ионит I (рис. 1); 2 — N,N'-дикарбоксиметиламиноЭЦЛ  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_{2,75}(\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2)_{0,25}$  [1];  
3 — ионит II (рис. 1); 4 — N-карбоксифениламиноЭЦЛ



(N,N-дикарбоксиметиламино)триазина-1,3,5 (III) и 2-хлор-4,6-ди-N-(2'-карбоксифениламино)триазина-1,3,5 (IV) по схеме:



где  $\text{AK} = -\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$  (III) или  $-\text{HN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$  (IV)

Изменение в широком интервале условий проведения реакции (температуры, времени, обработки и др.) не привело к получению производных целлюлозы достаточно высокой степени замещения. При трехкратной обработке целлюлозы 32%-ным водным раствором соединения III в течение 1,5 час. при комнатной температуре максимальное содержание групп COOH составило 1,6%. Максимальное содержание групп COOH, равное  $\sim 3\%$ , при обработке целлюлозы соединением IV было достигнуто при проведении реакции в среде диметилформамида при комнатной температуре в течение 1,5 час.

Низкую степень замещения полученных производных, по-видимому, можно объяснить стерическими затруднениями, возникающими при диффузии молекул сравнительно большого размера внутрь целлюлозного волокна.

## Выводы

1. Исследована возможность синтеза полимерных комплексонов на основе модифицированной целлюлозы, содержащих остатки N-карбоксиалкил(арил) аминотриазина.

2. Показано, что полученные иониты образуют комплексы с ионами двухвалентных металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ), причем введение в состав комплексонов триазинового цикла повышает емкость этих материалов.

Московский текстильный  
институт

Поступила в редакцию  
27 IV 1966

## ЛИТЕРАТУРА

1. Е. А. Чайкина, Л. С. Гальбрейх, З. А. Роговин, Высокомолек. соед., 7, 2020, 1965.
2. G. Schwarzenbach, H. Seem, G. Anderegg, Helv. Chim. Acta, 40, 1886, 1957.
3. Р. П. Ластовский, Н. М. Дятлова, И. Д. Колпакова, Ж. аналит. химии, 15, 419, 1960.
4. J. Warren, J. D. Reid, C. Hamalainen, Text. Res. J., 22, 584, 1952.
5. Е. Б. Тростянская, Сб. Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, 1959, стр. 33.
6. Р. Пршибиль, Комплексоны в химическом анализе, Изд. иностр. лит., 1955.

## SYNTHESIS OF COMPLEXONES CONTAINING N-CARBOXYALKYL (ARYL) AMINOTRIAZENE DERIVATIVES OF CELLULOSE

*E. A. Chaikina, L. S. Gal'braikh, Z. A. Rogovin*

### Summary

Using cyanurcellulose as starting products synthesis of polymeric complexones containing iminodiacetic and anthranyl acid residues has been achieved. The effect of the reaction time on the degree of chlorine substitution on iminodiacetic and anthranilic acids in cyanurcellulose has been studied. The obtained ionites form complexes with ions of bivalent metals ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ), the introduction of triazene cycle into complexes increases the capacity of the materials.