

**СИНТЕЗ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ
КАТИОНИТОВ С ГРУППАМИ МОНОАЛКИЛЗАМЕЩЕННОЙ
ПОЛИСТИРИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

**Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, Л. М. Сергеева,
Т. А. Черкасова, В. В. Коршак**

Области применения экстракционной технологии весьма обширны. Однако при выделении из низкоконцентрированных растворов этот метод становится малоэффективным. Кроме того, при жидкостной экстракции практически невозможно разделение веществ в процессе элюирования с использованием температурного градиента и градиента растворителя. Указанные недостатки могут быть устранены при использовании нерастворимых экстрагентов [1, 2].

Это сообщение посвящено синтезу ряда нерастворимых фосфорсодержащих сорбентов — производных ядернозамещенной стирилфосфоновой кислоты с активной группой — $\text{P}(\text{O})(\text{OR})\text{OH}$, где R — радикал $\text{C}_2 - \text{C}_8$. Эти кислоты по своей силе уступают первой ступени диссоциации соответствующих бифункциональных алкилфосфиновых кислот и в растворах сильных кислот при $\text{pH} < 2,5$ мало диссоциированы [3]. Они менее универсальны, и на основании данных об экстракции модельными соединениями типа моноэфиры алкилфосфоновых кислот можно предположить для них возможность хорошего разделения близких по свойствам поливалентных металлов [3].

В литературе описано множество способов гидролиза диэфиров алкил-(арил)фосфоновых кислот. В кислых и основных средах реакции гидролиза проходят по различным механизмам, давая либо бифункциональные кислоты, либо кислые моноэфиры. На большом экспериментальном материале [4, 5] показано, что при кислотном гидролизе, как правило, имеет место протонизация фосфорильного кислорода с последующим катионидным отрывом алкила от алcoxильной группы. Гидролитическая стабильность при кислотном гидролизе определяется в основном стабильностью связи $-\text{O}-\text{R}$ и возрастает с увеличением алкильного радикала.

Проведенные нами исследования гидролиза в кислотных средах трехмерных сополимеров диэфиров стирилфосфоновой кислоты (СФК) и дивинилбензола (ДВБ) показали аналогичный порядок гидролитической стабильности в ряду этих сополимеров (табл. 1).

Таблица 1

Кислотный гидролиз сополимеров диэфиров СФК и ДВБ

Сополимер ди- эфира	Сшивка		СОЕ после гидроли- за, мг-экв/г *	Конвер- сия, %
	вес. %	мол. %		
Этилового	7,0	7,0	8,20	80,2
Пропилового	7,0	7,1	8,10	79,1
Бутилового	5,7	7,08	7,92	77,8
Гексилового	5,0	7,0	7,25	70,6

* Концентрированная HCl при кипении в течение 10 час.

На кривой потенциометрического титрования катионитов, полученных кислотным гидролизом спиртов сополимеров диэфиров СФК, видны две четко выраженные ступени диссоциации. Процент моноомыления низок; в основном одновременно гидролизуются обе эфирные группы. Так, при 40%-ной конверсии СОЕ по первой ступени всего на 9—10% выше значе-

ния СОЕ по второй ступени. Эти результаты хорошо согласуются с данными о гидролизе арилфосфоновых кислот в кислотных средах, когда замена одной алcoxильной группы на гидроксильную несколько ослабляет стабильность другой [6, 7]. На рис. 1 представлен процесс кислотного и щелочного гидролиза сополимера дигексилового эфира СФК и ДВБ. Приведенные зависимости показывают, что при кислотном гидролизе емкость

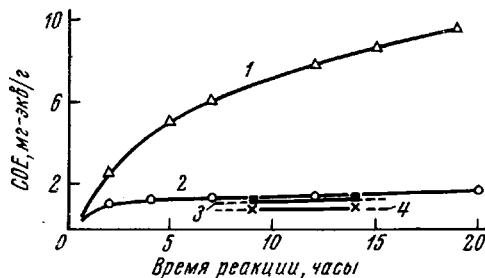


Рис. 1. Гидролиз сополимера дигексилового эфира СФК с 5% ДВБ:

1 — в кипящей солянной кислоте ($C_{исх} = 35\%$); 2 — в кипящем спиртовом растворе KOH (4 моля щелочи на основомоль сополимера); 3 — в кипящем 75%-ном водно-спиртовом растворе KOH (4 моля на основомоль сополимера); 4 — в кипящем 50%-ном водно-спиртовом растворе (4 моля на основомоль сополимера)

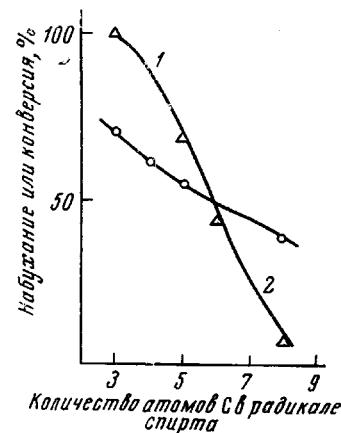


Рис. 2. Зависимость степени конверсии 1 и набухания 2 сополимеров диэфиров СФК изостроения от величины алcoxильного радикала в процессе щелочного гидролиза:

1 — набухание, вес.%; 2 — степень конверсии при гидролизе водными растворами KOH (%), считая на моноомыление)

быстро достигает теоретического значения, в то время как при гидролизе в щелочных средах омыление идет менее интенсивно.

По литературным данным гидролиз в щелочных средах проходит, как правило, нуклеофильной атакой на атом фосфора с последующим анионидным отрывом одной алcoxильной группы. Подобный механизм гидролиза показан методом меченых атомов и гидролизом оптически активных высших эфиров [9]. При гидролизе диэфиров общей формулы $R'P(O)(OR)_2$ с разрывом одной алcoxильной связи происходит образование аниона кислоты $R'P(O)(OR)\bar{O}$; замена заместителя OR на \bar{O} приводит к уменьшению электронной плотности у атома фосфора и сильно затрудняет анионидный отрыв — стадию, определяющую конечную скорость реакции [10]. Обычно в ряду диэфиров алкил-(арил)фосфоновых кислот гидролитическая стабильность в щелочных средах увеличивается с уменьшением алкильного радикала в алcoxигруппе и повышением констант диссоциации исходного спирта.

С увеличением полярности растворителя скорость щелочного гидролиза уменьшается. Так, при замене воды на спирт скорость реакции заметно увеличивается [11]. То же явление наблюдали и мы при переходе от спирта к воде (табл. 2).

Как видно из табл. 2, щелочной гидролиз диэфиров в спиртовых растворах щелочей гораздо эффективнее гидролиза в водных растворах. Однако при использовании спиртовых растворов щелочей следует принимать во внимание возможность прохождения реакции переэтерификации. Степень гидролиза сополимера диэтилового эфира СФК в водных растворах при кипении (табл. 2) не превышала 30% и резко возрастала при проведении

гидролиза в спиртовой среде при 170—200°. Степень превращения за 6 час. приближается к 100% и при дальнейшем гидролизе остается постоянной, в то время как кривая потенциометрического титрования полученного катионита показывает его монофункциональность.

Как видно из приведенных данных, даже в самых жестких условиях (при 190° в 25%-ном спиртовом растворе) гидролиз второй эфирной группы не имеет места и синтезированные катиониты имеют ионогенные групп-

Таблица 2

Гидролиз сополимера диэтилового эфира СФК и ДВБ (3%) щелочными растворами

Растворитель	Мольное соотношение ди-эфир СФК : : КОН	Время, часы	СОЕ. по-сле гидро-лизы, мг-экв/г	Конвер-сия, % *
Вода при кипении	1:1,5	3,5	1,15	26,5
То же	1:1,5	6	1,20	27,7
»	1:1,5	12	1,25	28,8
Спирт при кипении	1:4	4	1,87	43,2
Вода в автоклаве при 190°	1:10	16	1,64	37,7
Спирт в автоклаве при 190°	1:10	6	4,12	94,8

* Считая на отщепление одной группы.

ны —P(O)(OR)OH. Так как сила монофункциональных фосфоновых кислот сильно зависит от электронодонорности вводимого радикала —OR, то для получения монофункциональных сорбентов с различной кислотностью был исследован процесс гидролиза ряда сополимеров диэфиров СФК и ДВБ. Данные, представленные на рис. 2, показывают, что степень конверсии при гидролизе уменьшается с увеличением алcoxильного радикала. Аналогично уменьшается степень гидролиза в ряду диэфиров изостроения изопропил > изобутил > циклогексил > изооктил. Это находится в противоречии с результатами, полученными для модельных соединений — диэфиров фенилфосфоновой кислоты, где с увеличением размеров алcoxильного радикала в пределах C₁ — C₄ гидролитическая стабильность в щелочных средах падает [8—10]. Такое противоречие можно объяснить гетеро-

Таблица 3

Свойства монофункциональных катионитов с ионогенными группами моноэфиров СФК

Марки ионитов и характер ионогенных групп	Время омыления в 25%-ном водном растворе КОН при 190°, часы	Г.К. не более ± 0,03	СОЕ по 0,1 н КОН, мг-экв/г	СОЕ теоретич. мг-экв/г	Набухаемость, об. %	Вязкость, %	Насыпной вес фракции 0,1—0,2 мм, г·см ³
ПЭСФ — P(O)(OH)OC ₂ H ₅	12*	3,24	4,68	4,70	131	12,0	0,57
ППСФ — P(O)(OH)OC ₃ H ₇	18	3,28	4,32	4,40	123	9,0	0,55
П _и -ПСФ — P(O)(OH)O- <i>n</i> -C ₃ H ₇	12	3,38	3,99	4,40	115	5,6	0,47
ПБСФ — P(O)(OH)OC ₄ H ₉	22	3,50	4,10	4,15	—	5,7	0,45
П _и -ПСФ — P(O)(OH)O- <i>n</i> -C ₄ H ₉	18	3,34	4,00	4,15	108	6,7	0,42
ПАСФ — P(O)(OH)OC ₆ H ₁₁	24	3,40	3,50	3,92	110	—	0,42
С-ПОСФ — P(O)(OH)O- <i>n</i> -C ₈ H ₁₇	10	5,16	2,82	3,38	106	—	0,40
ПЦГСФ — P(O)(OH)O-C ₆ H ₁₁	18	—	3,30	3,76	109	8,6	0,41
ПОСФ — P(O)(OH)O-C ₈ H ₁₇	30	—	2,00	3,38	105	—	—
ИГСФ — P(O)(OH)OC ₆ H ₁₃	37	4,85	3,12	3,71	—	—	0,51

* Гидролиз в растворе этанола.

генным характером гидролиза в случае трехмерных сополимеров диэфиров СФК.

Несмотря на большую активность при омылении высших фосфонатов фенилфосфоновых кислот, превалирующее влияние все же оказывает степень набухания трехмерных диэфиров и доступность фосфонатных групп для омыляющего реагента (рис. 2, кривая 1). Как видно, стойкость к гидролизу сильно зависит от гидрофильности и набухаемости сорбентов. При 80—100° диэфиры СФК достаточно стойки к омылению в водных средах даже при действии 25 %-ного раствора KOH. Сополимер диэтилового эфира СФК не может быть гидролизован водными растворами щелочей при 190° с конверсией более чем 37,7%, а сополимеры с алcoxильными радикалами C₃—C₈ можно гидролизовать водной щелочью с конверсией до 50—80%. Из них наиболее гидролитически стабильны сополимеры высших диэфиров (табл. 2), и даже в жестких условиях (190° и 25 %-ный раствор KOH) гидролиз проходит с конверсией 50—60%.

Некоторые свойства синтезированных смол и оптимальные условия их синтеза приведены в табл. 3. В зависимости от типа алcoxильной группы синтезированные иониты получили соответствующие марки: ПЭСФ — для полиэтилстирилфосфоната, ППСФ — для полипропилстирилфосфоната и т. д., и общее название «полиалкилстирилфосфонаты».

Все типы синтезированных ионитов не расщепляют нейтральных солей щелочных и щелочноземельных металлов, в отличие от катионов на основе бифункциональных фосфоновых кислот (СФ-1, СФ-2, СФ-М), но расщепляют соответствующие ацетаты. Таким образом, синтезированные смолы занимают по кислотности промежуточное положение между карбоксильными и фосфонокислыми смолами.

Экспериментальная часть

Водно-сuspензионная сополимеризация диэфиров СФК и ДРБ. Гранульную сополимеризацию проводили обычными методами. Для перемешивания использовали мешалку из нержавеющей стали трапецидальной формы, которая, по литературным данным [12], дает наиболее равномерный гранулометрический состав. Для синтезирования применяли 1,5%-ный раствор поливинилового спирта в соотношении 6—7 мл/г мономера. Инициирование осуществляли перекисью бензоила активности 98—99,3% или двукратно переосажденным из метанола динитрилом азоизомасляной кислоты в количестве 4—4,5 мол. %. Для сшивания цепей использовали ДВБ. Сополимеризацию проводили 2 часа при 65°, 2 часа при 75° и затем 1 час при 95°; полученные гранулы промывали метанолом, сушили и экстрагировали до постоянного веса хлороформом в течение 8 час.

Щелочной гидролиз сополимеров диэфиров СФК. Гидролиз сополимеров проводили в водном, этанольном и водно-этанольном растворе едкого кали при кипении смеси. Полученную смолу переносили в колонку, промывали метанолом, регенерировали 4%-ным раствором HCl и промывали дистиллированной водой до отсутствия реакции на ион Cl⁻.

Гидролиз при 170—200° проводили в ампулах, помещенных в автоклав.

Кислотный гидролиз сополимеров диэфиров СФК. Кислотный гидролиз проводили кипящей концентрированной соляной кислотой из расчета 10 мл кислоты на 1 г смолы. Полученную смолу промывали метиловым спиртом и затем дистиллированной водой до отсутствия реакции на ион Cl⁻.

Исследование синтезированных катионитов. Исследование свойств синтезированных ионитов проводили по обычным методикам [13]. Нажущиеся константы диссоциации определяли по кривым потенциометрического титрования на основе уравнения Хендерсона — Хассельбаха.

Выводы

1. Исследован процесс гидролиза в кислотных и щелочных средах трехмерных сополимеров диэфиров стирилфосфоновой кислоты и дивинилбензола. Гидролиз в кислотных средах приводит к отщеплению обеих алcoxильных групп, в то время как в щелочных средах имеет место гидролиз лишь одной эфирной группы с образованием монофункциональных алкилполистирилфосфоновых кислот (ионогенная группа —P(O)(OR)(OH)).

2. Показано влияние величины и строения алкооксильного радикала на гидролитическую стабильность в процессах гетерогенного гидролиза. Путем гидролиза в щелочных средах синтезирован ряд монофункциональных катионитов, кажущиеся значения РК которых лежат в пределах 3,24—4,85.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
1 IX 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Измайлов, Сб. Исследования в области ионообменной хроматографии, Изд-во АН СССР, 1957, стр. 57.
2. J. Kennedy, J. Appl. Chem., 9, 26, 1959.
3. В. М. Дзиомко, Сб. Химические реагенты и препараты, 1965, вып. 27, стр. 339.
4. V. M. Clark, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1960, 2030.
5. R. F. Mudsou, D. S. Harper, J. Chem. Soc., 1958, 1356.
6. E. Cherbiliecz, Helv. chem. acta, 43, 1148, 1960.
7. L. Larson, Acta chem. scand., 12, 1226, 1958.
8. R. F. Hudson, L. Keay, J. Chem. Soc., 1956, 2463.
9. W. Gerard, W. J. Green, R. A. Nutkins, J. Chem. Soc., 1962, 4076.
10. E. Blumental, B. M. Herbert, Trans. Faraday Soc., 41, 611, 1945.
11. Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Т. А. Черкасова, М. М. Сергеева, Авт. свид. 184 449, 1964; Бюлл. изобретений, 1966, № 15.
12. Ф. Т. Шостак, М. В. Виттих, И. В. Самборский, Ж. прикл. химии, 32, 1238, 1964.
13. С. Фишер, Р. Кунин, Аналитическая химия полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 459.

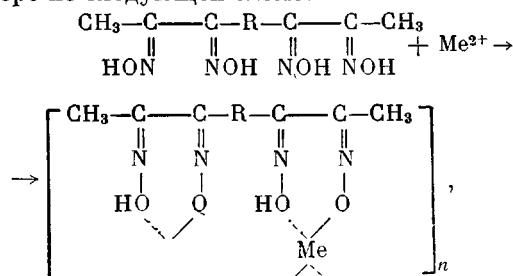
УДК 541.64:678.86

СИНТЕЗ И НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ бис-[n-(1,2-ДИОКСИМПРОПИЛ) ФЕНИЛА], бис-[n-(1,2-ДИОКСИМПРОПИЛ) ФЕНИЛОКСИДА И ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

В. В. Коршак, М. С. Миркамилова, Н. И. Бекасова

Из литературных данных [1] известно, что координационный полимер на основе бис-[n-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и ацетата Ni^{2+} обладает значительной растворимостью в пиридине. Нам казалось интересным исследовать растворимость и другие свойства ряда координационных полимеров, полученных на основе бис-[n-(1,2-диоксимпропил)фенила], бис-[n-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и двухвалентных металлов, о синтезе которых в литературе имеются лишь патентные данные [2].

С этой целью были синтезированы координационные полимеры из бис-[n-(1,2-диоксимпропил)фенила] и бис-[n-(1,2-диоксимпропил)фенил]оксида и двухвалентных металлов: Ni, Co, Cu, Fe и Pd. Эти полимеры получали взаимодействием эквимолярных количеств указанных бис-диоксимов и уксуснокислых солей Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} или азотнокислого палладия (Pd^{2+}) в спиртовом растворе по следующей схеме:



где $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_4\text{C}_6\text{H}_4$; $\text{C}_6\text{H}_4\text{OC}_6\text{H}_4$; $\text{Me} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Pd}$.