

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ
ПОЛИМЕРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСИХИНОЛЯТНУЮ ГРУППИРОВКУ**

B. H. Толмачев, N. N. Орлова

В последнее время были сделаны попытки ввести оксихинолятную группировку в макромолекулы различных полимерных соединений с целью придания им комплексообразующей способности. Такого рода вещества были получены на основе полимеризационных [1—6] и поликонденсационных [6—12] полимеров. Имеющиеся литературные данные показывают эффективность использования этих полимеров в аналитической химии.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию кислотных свойств двух типов смол — ПОРФ и ПОФФ, полученных, соответственно, конденсацией 8-оксихинолина с формальдегидом в присутствии резорцина (по опубликованной методике [9]) или фенола. Резорцин или фенол вводят для получения спиртовых нерастворимых смол. Сам 8-оксихинолин с формальдегидом образует лишь линейные продукты конденсации [13].

Исходя из литературных данных [9], синтезированные смолы должны иметь следующую предполагаемую структуру:

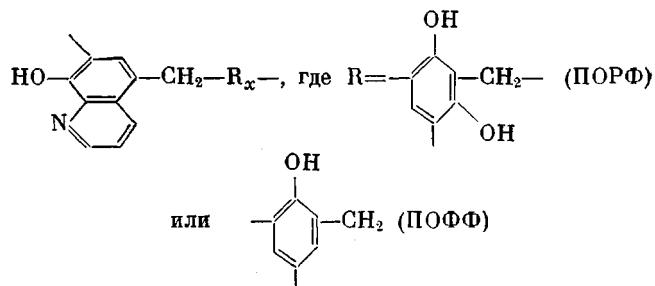


Схема разработанного нами синтеза ПОФФ-1 заключается в следующем. На первой стадии получали фенолоспирты [14]. Далее вводили оксин из расчета — 2 моля 8-оксихинолина (оксина) на 1 моль фенола. Смесь растворяли в воде и нагревали на водяной бане 1,5 часа. Выделившийся слой низкомолекулярной смолы промывали горячей водой и нагревали при 110—120° в течение 4—5 час. Для получения ПОФФ-2 перед нагреванием к низкомолекулярному продукту конденсации в соотношении 2 : 1 прибавляли дополнительное количество фенолоспиртов.

Физико-химические характеристики синтезированных полимеров

Сорбент	N, %	Набухаемость, вес. %			СОЕ		Поглощение Me ⁿ⁺ , мг-экв/г									
		в 0,02 н. растворе HCl	pH ~ 7	pH = 10	вычис- лено	найдено	pH < 7			pH = 10						
							Cu ²⁺	Ni ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Ca ²⁺	~рк	
ПОРФ-1	1,2	15,0	7,0	42,0	7,3	5,2	0,4	0,4	0,0	0,4	1,2	1,7	0,9	1,7	8,8	
ПОРФ-2	1,5	—	—	—	7,5	4,5	0,0	0,0	0,4	—	—	0,5	0,3	0,8	10,3	
ПОФФ-1	3,0	17,0	0,0	7,0	7,5	2,4	0,4	0,4	0,0	0,4	1,0	1,5	1,6	1,1	10,8	
ПОФФ-2	4,0	—	—	—	7,4	1,9	0,0	0,0	0,0	0,0	—	—	0,1	0,1	0,2	11,3

Смола ПОРФ была получена тоже в двух вариантах: ПОРФ-1 — по методике [9] и ПОРФ-2 — с введением в реакцию поликонденсации вдвое большего количества формальдегида.

По рекомендации [11] полученные смолы (величина зерен 0,25—0,50 мм) обрабатывали 10%-ной соляной кислотой, тщательно промывали

водой и сушили на воздухе. В этом виде смолы подвергали дальнейшим испытаниям.

Результаты определения содержания азота, а также ряд других данных, представлены в таблице в пересчете на 1 г сухого сорбента. Влажность образцов контролировали в каждой серии экспериментов.

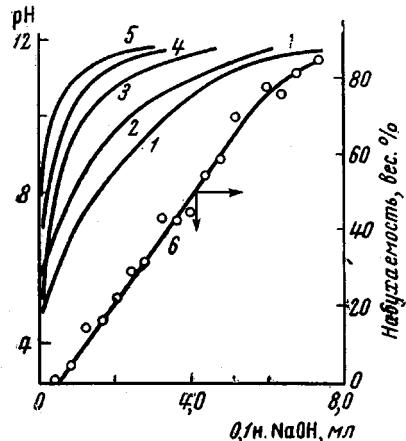


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования (1 — ПОРФ-1; 2 — ПОРФ-2; 3 — ПОФФ-1; 4 — ПОФФ-2; 5 — холостой опыт) и набухаемости (6 — ПОРФ-1)

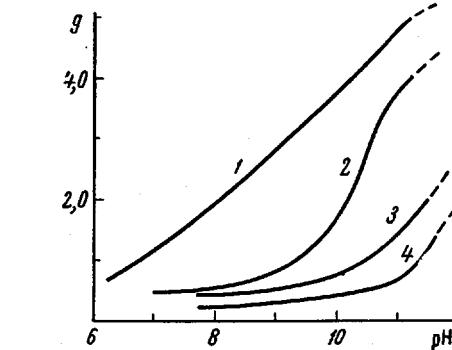


Рис. 2. Зависимость обменной емкости от pH среды для:
1 — ПОРФ-1 (СОЕ=5,2); 2 — ПОРФ-2 (СОЕ=4,5); 3 — ПОФФ-1 (СОЕ=2,4); 4 — ПОФФ-2 (СОЕ=1,9)

Полимеры нерастворимы в обычных органических растворителях, но недостаточно устойчивы в водных щелочных средах. Статическая обменная емкость (СОЕ), найденная по методике [15] в 0,1 н. растворе NaOH, приведена в указанной таблице.

Для исследования кислотных свойств был применен потенциометрический метод ([16], стр. 234). Навески смол (по 0,1 г) заливали 25 мл смешанных 0,1 н. растворов NaOH и NaCl с возрастающим содержанием щелочи. Определение pH производили через 3 суток. Для сравнения были измерены pH тех же растворов, но не содержащих навесок сорбента. Результаты титрования приведены на рис. 1.

На основании этих экспериментов были рассчитаны по методу ([16], стр. 236) кривые зависимости емкости g полимеров от pH среды (рис. 2). Была также сделана попытка рассчитать значения pK кислотных групп с помощью известного уравнения:

$$pH = pK + n \lg [(a / 1 - a)], \quad (1)$$

где $a = g / COE$. Зависимость pH от $\lg[(a / 1 - a)]$ представлена на рис. 3.

Набухаемость определяли весовым методом. ПОФФ-1 брали в исходном состоянии. Результаты приведены в таблице. Для определения набухаемости ПОРФ-1 брали навески, использованные в опытах по потенциометрическому титрованию (рис. 1, кривая 6).

Были также проведены предварительные эксперименты по обмену ионов водорода на ионы некоторых металлов при $pH < 7$ и 10. Для этого навески сорбентов (по 0,1 г) в водородной форме заливали 25 мл 0,1 н. растворов солей металлов. Для создания $pH = 10$ использовали аммиачные буферные растворы ($1,0$ н. $NH_4Cl + 1,0$ н. NH_4OH). Через сутки в равновесных растворах определяли концентрацию ионов металлов и по разности рассчитывали емкость сорбента (таблица).

Исходя из приведенной выше формулы возможного элементарного звена, были рассчитаны вероятные значения x . Для этого сравнивали найденное содержание азота с возможным его содержанием в полимерах, где на 1 моль оксина приходится $x = 0,5; 1,0; 2,0; 3,0$ и т. д. молей резорцина или

фенола. Такое сравнение показывает, что в ПОРФ-1 и ПОРФ-2 на 1 моль оксина приходится 7,5 и 6 молей резорцина, а в ПОФФ-1 и ПОФФ-2 — 1,5 и 2,5 моля фенола, соответственно.

Кривые на рис. 1 и 2 показывают, что полученные смолы имеют слабо-кислые свойства. Кривые не имеют перегибов, которые дали бы возможность различить гидроксильные группы оксины, резорцина и фенола в смолах. Это закономерно, так как рК самих исходных веществ равны: 9,8; 9,4 и 10,0, соответственно. Поэтому можно было ожидать получения усредненных значений рК для всех гидроксильных групп.

Для ПОРФ-2, ПОФФ-1 и ПОФФ-2 зависимость $\text{pH} = f[\lg(a / 1 - a)]$ нелинейна, т. е. уравнение (1) выполняется неудовлетворительно. Из

рис. 3 видно, что приближенные значения рК смол равны: ПОРФ-2 ~ 10,3; ПОФФ-1 ~ 10,8; ПОФФ-2 ~ 11,3. Они более высоки, чем для соответствующих низкомолекулярных аналогов. Для ПОРФ-1 усредненное значение рК ~ 8,8, т. е. оно оказывается ниже, чем для оксины и резорцина.

Исходя из предположительной формулы элементарного звена полимеров и учитывая рассчитанные значения x , были вычислены возможные значения СОЕ для синтезированных полимеров по формуле:

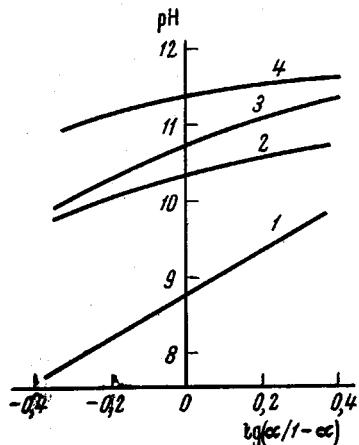


Рис. 3. Зависимость $\text{pH} = f[\lg(a / 1 - a)]$ для:
1 — ПОРФ-1; 2 — ПОРФ-2; 3 —
ПОФФ-1; 4 — ПОФФ-2

где C_N — найденное содержание азота (в %). Первое слагаемое показывает количество обменного водорода, вносимое в смолу молекулами оксины, а второе — молеку-

лами резорцина (диссоциацией по второй гидроксильной группе можно пренебречь) или фенола.

Как видно из таблицы, экспериментальные значения СОЕ во всех случаях ниже рассчитанных. Это можно объяснить как стericескими препятствиями, так и очень слабыми кислыми свойствами гидроксильных групп полимеров. Экспериментальные значения СОЕ уменьшаются в ряду ПОРФ-1 > ПОРФ-2 > ПОФФ-1 > ПОФФ-2, согласующимся с относительным ослаблением кислых свойств данного ряда полимеров.

Как видно из таблицы, смолы больше набухают в щелочной среде, чем в нейтральной. Это обусловлено большей диссоциацией гидроксильных групп при высоких pH, что приводит к электростатическому отталкиванию заряженных участков макромолекулы, вызывающему ее разрыхление и дополнительную гидратацию. Особенно резко увеличивается набухаемость в щелочной области у ПОРФ-1 (рис. 1), что может быть связано с относительно более кислыми свойствами данного полимера, с большей его емкостью и, возможно, с меньшей степенью поперечной связанности.

Набухание смол увеличивается также и в кислой области. Это связано с протонированием азота в остатке молекулы оксины, что должно способствовать гидратации сорбента.

Результаты предварительного исследования поглощения ионов металлов смолами показали, что полимеры лучше поглощают ионы при высоких pH, что объясняется слабыми кислотными свойствами этих смол. Как видно из таблицы, ПОФФ-2 поглощает ионы металлов лишь в очень незначительной степени. Плохо поглощает их и сорбент ПОРФ-2. Таким образом, более перспективными оказываются сорбенты ПОРФ-1 и ПОФФ-1.

Выводы

Методом поликонденсации синтезированы 8-оксихинолинфурмальдегидные смолы, содержащие резорцин (ПОРФ) или фенол (ПОФФ). Смолы обладают слабокислотными свойствами и способны поглощать из растворов ионы металлов.

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
29 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Nakamura, M. Yanagita, *Scient. Papers Inst. Phys. and Chem. Res.*, **54**, 146, 1960.
2. М. Е. Романкевич, В. Г. Синявский, М. И. Цыганкова, Укр. химич. ж., **28**, 1096, 1962.
3. Л. И. Аристов, Г. Г. Серебрянская, Доклады 2-й Межвузовской конференции по химии органических комплексных соединений, Изд-во Томского ун-та, 1963, стр. 5.
4. Н. П. Базилевский, Л. А. Марущак, Э. Б. Грекова, Л. П. Фини, М. Я. Романкевич, Укр. химич. ж., **32**, 722, 1966.
5. G. K. J. Gibson, D. I. Packham, *J. Appl. Chem.*, **16**, 50, 1966.
6. R. V. Davies, J. Kennedy, E. S. Lane, J. Z. Williams, *J. Appl. Chem.*, **9**, 368, 1959.
7. H. Lillien, *Angew. Chem.*, **66**, 649, 1954.
8. J. R. Parrish, *Chem. and Industry*, 1956, № 7, 137.
9. Z. Pennington, M. Williams, *Industr. and Engng Chem.*, **51**, 759, 1959.
10. N. Guivetchi, *J. rech. Centre nat. rech. scient.*, 1963, 62, 73.
11. R. C. Degeiso, Z. C. Donatuma, E. A. Tomic, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 411, 1965.
12. H. Bernhard, F. Grass, *Mikrochim. Acta*, 1966, 426.
13. R. H. Hogrocks, E. C. Winslow, *J. Polymer Sci.*, **A1**, 3655, 1963.
14. А. А. Ванштейндт, Р. И. Груз, Ж. прикл. химии, **21**, 502, 1948.
15. К. М. Салладзе, А. Б. Пашков, Б. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960, стр. 89.
16. Теоретическое и практическое руководство к лабораторным работам по физической химии, под ред. Б. П. Никольского, изд-во ЛГУ, 1967.

УДК 541.64:661.728-13

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И КАТАЛАЗЫ

Д. Л. Яглом, А. Д. Вирник, З. А. Роговин

Значительные успехи энзимологии и разработка совершенных методов очистки белков расширили практическое использование биологически активных белков в науке и промышленности.

За последние годы появилось большое количество работ [1], посвященных синтезу нерастворимых в воде производных белков, обладающих биологической активностью (в основном ферментов и антигенов), в которых белок связан с нерастворимым полимером-носителем (целлюлозой или синтетическим полимером) ковалентной связью.

Такие привитые сополимеры ферментов удобно использовать в качестве специфических катализаторов, которые в любой момент могут быть удалены из сферы реакции. Их можно применять в виде ферментных колюнок в промышленности для обработки больших количеств субстратов без загрязнения продуктов реакции самим ферментом, для получения лекарственных ферментных препаратов с пролонгированным действием. Кроме того, соединение ферментов с водонерастворимым носителем позволяет моделировать условия действия ферментов в клетке, где ферменты связаны с различными структурами или мембранами. Действие ферментов в этих случаях осуществляется на поверхности раздела фаз, в то время как кинетика действия большинства ферментов изучена в гомогенной среде.