

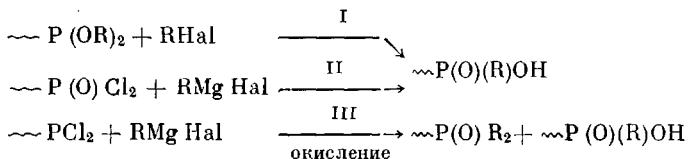
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
КАТИОНИТОВ С ГРУППАМИ АЛКИЛЗАМЕЩЕННОЙ
ПОЛИСТИРОЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ**

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

Для разделения элементов с близкими свойствами весьма эффективны селективные экстрагенты с группами фосфоновых и фосфорных кислот [1—3]. В этой связи интересны нерастворимые сорбенты, обладающие аналогичными ионогенными группами [4, 5]. Ранее были синтезированы и исследованы сорбенты, содержащие группы кислых эфиров фосфорной и фосфоновых кислот, и показана их высокая селективность в ряду редкоземельных элементов и других металлов [6—7].

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию сорбентов на основе алкилпроизводных полистиролфосфоновой кислоты. Подобные сорбенты обладают лучшей химической и термической стабильностью по сравнению с алcoxильными производными ввиду большей термической и химической устойчивости Р—С-связи по сравнению с Р—O—C-связью, гидролизующейся в сильнокислотных средах, особенно при повышенной температуре. Наряду с этим алкильные заместители, обладая гораздо большей электронодонорностью по сравнению с алcoxильными, обеспечивают большую электронную плотность на фосфорильном кислороде и понижают универсальность катионитов, значительно повышая их комплексообразующую способность [7], уменьшая кислотность функциональных групп.

Для синтеза алкилзамещенной полистиролфосфоновой кислоты (ПСФК) был проверен ряд способов синтеза на полимерных фосфорсодержащих продуктах:



Исследование реакции Арбузова на полимерном диэтилфосфинате с этилбромидом в различных условиях позволило достигнуть степени конверсии не более 80 %, на алкилбромидах $C_3 - C_4$ конверсия достигала лишь 68—34 %.

Для реакции II дихлорангидрид ПСФК может быть получен и обычными для растворимых кислот фосфора способами [8—10]. Нами для этой цели было использовано окисление дихлорангидрида полистиролфосфиновой кислоты хлористым сульфурилом. Исследование различных режимов окисления действием SO_2Cl_2 в присутствии растворителей и без них на пористых сополимерах (15—30 % дивинилбензола), полученных в присутствии 40—80 % октана, дало степень конверсии 0,7—0,84. Применяемый некоторыми авторами способ хлорирования ПСФК пятихлористым фосфором, проведенный нами в хлорбензоле, хлороформе, CCl_4 и диметилсульфоксиде в широкой области температур, также не дал желаемой степени превращения. Таким образом, замена гидроксильных групп на хлор для получения дихлорангидрида оказалась трудно применимой из-за неполноты конверсии. Продукты реакции I и II показывали наличие сильнокислотной ступени ионизации в количестве 10—20 %. В связи с этим дальнейшие исследования проведены по реакции Гриньяра с дихлорангидридом полистиролфосфиновой кислоты в диэтиловом эфире, затем в тетрагидрофуране с последующим окислением HNO_3 . Использование на первой стадии только низкокипящего растворителя не позволяло достигнуть степени конверсии

в реакции алкилирования выше 50—60%. В среде тетрагидроурана степень конверсии составляла 70—76% (считая на дизамещение). При реакции в низкокипящем растворителе реагент Гриньяра расходуется приблизительно на 50% (рис. 1). Дальнейшее изменение концентрации происходит незначительно и достигает постоянного значения за 6—8 час.

Изучение процесса алкилирования полистиролдихлорфосфина по изменению СОЕ во времени показывает, что основная реакция проходит за 4—6 час. (рис. 2). Кривые потенциометрического титрования показывают, что наблюдается замещение одного ангидридного хлора и после окисления получается монофункциональная алкилполистиролфосфоновая кис-

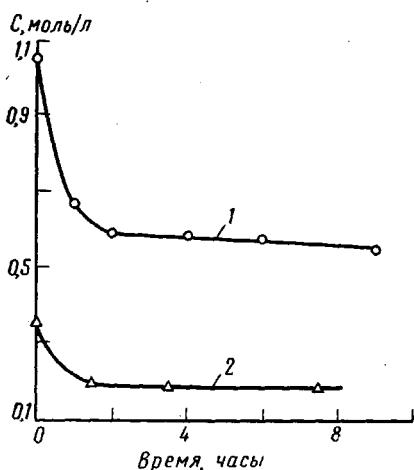


Рис. 1. Изменение концентрации реагента Гриньяра (C) во времени:
1 — C_2H_5MgBr ; 2 — C_4H_9MgBr

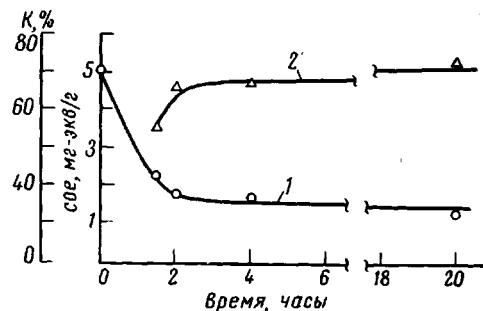


Рис. 2. Изменение емкости (1) и степени конверсии (2) во времени при синтезе алкилполистиролфосфоновых катионитов

лота. Данное положение соблюдается и при степени конверсии немногим выше 50%. Для обычных растворимых дихлорангидридов P^{3+} реакцию замещения хлора в избытке реагтива Гриньяра трудно остановить на стадии монозамещения. Для полимерного дихлорангидрида реакция дизамещения проходит незначительно (~ на 12%), что можно объяснить пространственными затруднениями при дизамещении и образованием реакционного комплекса на границе сильно структурированного участка полимера и свободного пространства поры в макропористых матрицах.

Условия синтеза и физико-химические свойства синтезированных монофункциональных катионитов

Условия синтеза	СОЕ *, мг-экв/г	Степень конверсии ** K, мол. %	pK _{каж}
C_2H_5MgBr ***	3,66	61,6	$5,20 \pm 0,04$
C_3H_7MgBr	3,62	59,3	$5,40 \pm 0,04$
C_7H_9MgBr	3,62	56,5	$5,54 \pm 0,04$

* СОЕ — статистическая объемная емкость. ** Конверсия при замещении Cl на R. *** С метилмагнийнодидом степень конверсии 40%, $pK_{каж} = 4,99 \pm 0,10$; содержит сильнокислотные группы.

Примечание. Синтез проводили в 72—75%-ном реагенте Гриньяра (1,5 часа в диэтиловом эфире и 10,5 часа в тетрагидроуране) на макропористом сополимере стирола и ДВБ (20 вес. %), 60 вес. % октана; степень фосфорилирования во всех случаях составляла 0,92; СОЕ исходного дихлорангидрида полистиролфосфиновой кислоты 5,46.

Некоторые константы синтезированных по реакции Гриньяра катионитов приведены в таблице. Кажущиеся константы диссоциации уменьшаются с увеличением электронно-донорного заместителя и лежат в области pH 4,90—5,54.

Полученные монофункциональные катиониты можно использовать как в слабокислотных средах, где ионогенные группы частично диссоциированы ($\text{pH} = 5-3$), так и в сильнокислотных средах ($\text{pH} \leq 2$), где диссоциация отсутствует и сорбция осуществляется за счет комплексообразования по фосфорильной группе. Наличие нейтральных фосфиноксидных группировок в количестве 10% значительно увеличивает сродство к тяжелым металлам и дает синергетический эффект. Применение нерастворимых комплексообразующих смол позволяет сочетать преимущества нейтральных экстрагентов (большая избирательность, простота элюирования) с преимуществами перастворимых сорбентов (возможность применения при элюировании градиента растворителя и температуры). В обычных температурных условиях в водных средах синтезированные смолы показывают большую селективность при разделении элементов с чрезвычайно близкими свойствами; так коэффициент селективности (K_c) для пары редкоземельных элементов [$K_c = (\text{СОЕ по Тв}) / (\text{СОЕ по Eu})$] составляет в зависимости от величины pH раствора 6–40. Полученный в настоящее время коэффициент селективности для ряда растворимых экстрагентов типа фосфинатов и фосфиновых кислот не превышает 3,8–5.

Значения $\text{pK}_{\text{акж}}$ синтезированных катионитов увеличиваются с увеличением электронодонорности вводимого алкильного заместителя, аналогично этому возрастает и избыточная электронная плотность на фосфорильном кислороде, определяющая комплексообразующие свойства синтезированных катионитов.

Синтезированные катиониты обладают некоторой амфотерностью, так как способны сорбировать азотную кислоту из сильнокислотных растворов (где кислотная OH -группа не диссоциирует и по электронодонорности сравнима с низшими алкилами), очевидно, с образованием обычных комплексов $(\text{XYZ}) \text{P}=\text{O} \cdot \text{HNO}_3$, характерных для фосфатов и фосфонатов.

Экспериментальная часть

Дихлорангидрид полистиролфосфиновой кислоты был получен фосфорилированием макропористого сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ); в качестве порообразователя использован n -октан. Степень фосфорилирования составляла 0,85–0,90, считая на ароматическое ядро, что хорошо согласуется с содержанием дивинилбензола в сополимере (30–20%).

Окисление. Продукт фосфорилирования (макропористый сополимер стирола с 20% ДВБ, 60% октана) в количестве 14 г (6,83 осново-моля) помещали в трехгорлую колбу с мешалкой, обратным холодильником, капельной воронкой, добавляли 100 мл абсолютного бензола и оставляли для набухания в течение 40 мин. Вводили 300 мл SO_2Cl_2 при комнатной температуре. Смесь нагревали при 62–65° в течение 6–8 час. Продукт окисления отмывали сухим бензолом до отсутствия реакции на ионы Cl^- и сушили в вакууме над парафином при остаточном давлении 1–5 мм.

Пробу для определения обменной емкости кипятили в колбе с обратным холодильником с водой в течение 4 час. для прохождения гидролиза. Далее последовательно обрабатывали ее 2%-ным КОН, водой, 5%-ной HCl и водой, сушили в вакууме над P_2O_5 при остаточном давлении 1,5 мм.

Обменную емкость определяли по обычным методикам по 0,1 н. КОН. Степень окисления рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{\text{СОЕ}_n - \text{СОЕ}_0}{\text{СОЕ}_{100} - \text{СОЕ}_0},$$

где Q – степень окисления; СОЕ_n и СОЕ_0 – обменная емкость окисленного и исходного продуктов; $\text{СОЕ}_{100} = \Phi \cdot 10,88$, где $\Phi = (\text{СОЕ}_0 / 5,95)$ – степень фосфорилирования, 5,95 – теоретически рассчитанная СОЕ для полистиролфосфиновой кислоты; 10,88 – теоретически возможная СОЕ для полистиролфосфоновой кислоты.

Синтез алкилзамещенных фосфиновых кислот. К 10 г (0,48 моля) дихлорангидрида полистиролфосфиновой кислоты (степень превращения 0,85) приливали 100 мл сухого диэтилового эфира и по каплям в течение 1 часа вводили алкилмагнийгалогенид в соотношении 5 молей на осново-моль сополимера. После прохождения основной экзотермической реакции смесь нагревали при кипении в течение 1 часа. Затем вводили 100 мл сухого тетрагидрофурана, диэтиловый эфир отгоняли и смесь выдерживали при кипении в течение 10 час.

Полученный продукт фильтровали, промывали 10%-ной HCl, водой и гидролизовали водой при кипении в течение 2 час. Затем продукт обрабатывали последовательно в колонке 1%-ным KOH, водой, 5%-ной HCl и водой до отсутствия реакции на ионы Cl⁻, сушили в вакууме над P₂O₅ при 1,5 мм. Обменную емкость определяли по 0,1 н. KOH.

Определение концентрации реагента Гриньера. Из охлажденной до комнатной температуры реакционной смеси в токе азота отбирают пипеткой пробу реагента Гриньера (2 мл), переносят в коническую колбу; добавляют 25 мл воды, 50 мл 0,1 н. HCl и титруют 0,1 н. KOH с индикатором бромтимоловым синим.

Окисление катионита. Окисление проводили 10%-ной кипящей HNO₃ в течение 4 час. с обратным холодильником. Катионит промывали на фильтре водой и обрабатывали в колонке последовательно 3%-ным раствором KOH, водой, 3%-ной HCl и водой до отсутствия ионов Cl⁻ в промывных водах и сушили.

Степень конверсии при замещении рассчитывали по формуле:

$$K = \left(1 - \frac{COE_{\text{найд}}}{COE_{\text{теор}} \cdot 2\Phi} \right),$$

где K — мольная конверсия замещения Cl, COE_{найд} — емкость после окисления, COE_{теор} — теоретич. емкость для различных моноэфиров: C₂H₅ = 5,11; C₃H₇ = 4,77; C₄H₉ = 4,47 мг-экв/г; Φ — весовая доля дихлорангидрида полистиролфосфоновой кислоты.

Выводы

1. Синтезированы химически стойкие монофункциональные фосфорсодержащие катиониты с группами алкилзамещенной полистиролфосфоновой кислоты и исследованы их некоторые физико-химические свойства.

2. Показана высокая селективность синтезированных ионитов.

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

Поступила в редакцию
20 V 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. J. Kennedy, R. V. Davies, Chem. Ind., 1956, 378.
2. F. N. Walsh, J. Amer. Chem. Soc., 78, 4455, 1956.
3. Англ. пат. 726925, 1955; РЖХим, 1956, № 6, 465.
4. Н. А. Измайлов, Сб. Исследования в области ионообменной хроматографии, Изд-во АН СССР, 1957, стр. 57.
5. J. Kennedy, J. Appl. Chem., 9, 26, 1959.
6. Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, Л. М. Сергеева, Т. А. Черкасова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., A9, 744, 1967.
7. А. З. Михлинский, Ю. В. Яковлев, Н. Н. Догадкин, Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 1457.
8. I. P. Clay, J. Organ. Chem., 16, 892, 1951.
9. G. M. Kosolapoff, Organophosphorus compounds, N. Y., 1950.
10. A. D. F. Toy, J. Amer. Chem. Soc., 70, 186, 1948.

УДК 678.675:620.192.68

О РАЗРУШЕНИИ ПОЛИКАПРОАМИДА В ЖИВОМ ОРГАНИЗМЕ

*O. С. Воронкова, Т. Т. Даурова, Н. В. Михайлов,
Т. А. Шарай*

За последнее время опубликовано большое количество работ по использованию полимерных материалов для создания искусственных органов и тканей, заменителей крови, а также различных препаратов направленного действия. Большинство из этих работ посвящено изучению общебиологических вопросов, возникающих при введении в организм иностранных тела, оценке результатов восстановительных операций и лишь в некоторых из них приведены данные по изменению свойств приемляемых аллогенезов [1—3].

Если учесть, что синтетические полимеры будут только стареть в организме (поскольку в отличие от биологических полимеров они не могут воссоздаваться в