

2. Показано, что эффективные восстановители гидроперекисных групп могут сильно снижать скорость деструкции полимерных цепей. Следовательно, основной причиной разрыва полимерной цепи является распад гидроперекисных групп.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 XI 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. F. F. Rust, J. Amer. Chem. Soc., **79**, 4000, 1957.
2. Л. Л. Ясина, Ю. А. Шляпников, Кинетика и катализ, **10**, 435, 1969.
3. П. А. Иванченко, В. В. Харитонов, Е. Т. Денисов, Высокомолек. соед., **A11**, 1622, 1969.
4. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., **B9**, 352, 1967.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Е. С. Торсунова, Высокомолек. соед., **4**, 1228, 1962.
6. Р. П. Юревичене, Диссертация, 1968.

УДК 541.64 : 542.954 : 547.446

### СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДОРАСТВОРНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ОЛИГОМЕРОВ — ПРОДУКТОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ СОЛЕЙ ГУАНИДИНА С АЛЬДЕГИДАМИ

*Е. Е. Никифорова, А. Б. Даванков, В. В. Коршак*

В последнее время возрос интерес к ионообменным материалам, растворимым в воде и органических растворителях [1], обладающим высокой реакционной способностью, обусловленной, очевидно, линейной структурой их молекул, большой концентрацией и доступностью функциональных групп, что обеспечивает быстрое протекание процессов ионного обмена или комплексообразования. Это свойство олигомерных полизелектролитов позволяет по-новому решать вопросы анализа, извлечения, концентрирования и разделения сложных смесей цветных и благородных металлов.

Впервые водорастворимые ионобменные смолы поликонденсационного типа были синтезированы Даванковым и Лауфер [2] и применены для осаждения комплексных анионов золота и серебра.

В работах [3, 4] показана возможность использования низкомолекулярных аминов жирного и ароматического рядов в качестве «жидких» слабоосновных анионитов, применяемых в процессах экстракции редких металлов для их выделения, очистки или разделения. Много работ посвящено получению водорастворимых анионитов химическими превращениями полистирола, поливинилтолуола, поливинилпиродина и поливинилпирролидина [5—9].

Синтез водорастворимых анионитов введением ионогенных групп в молекулу полимера или сополимера требует специальных условий проведения реакций химических превращений, предупреждающих межмолекулярное взаимодействие и образование нерастворимого полимера сетчатой структуры.

Получение водорастворимых ионитов полимеризацией и поликонденсацией веществ, содержащих ионогенные группы, не требует дополнительной обработки полимера или сополимера, сопровождающейся в большинстве случаев нежелательными побочными процессами. В связи с этим появилась необходимость в синтезе новых полимерных и олигомерных материалов, способных к комплексообразованию и ионному обмену.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию олигомерных водорастворимых соединений поликонденсаций солей гуанидина с формальдегидом.

Известно, что полионы, содержащиеся в растворах полизелектролитов, способны образовывать устойчивые комплексные ионы с двух- и трехвалентными ионами низкомолекулярных соединений [10]. Эта способность была подтверждена нами для олигомерных соединений, полученных поликонденсацией солей гуанидина (иминомочевины) с альдегидами.

Таблица 1

## Условия синтеза и некоторые свойства солей гуанидина

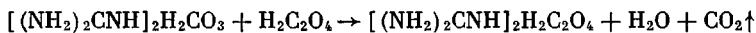
углекислый гуанидин, г	Исходные вещества		Выход, %	Т. пл., °С	Внешний вид соли	Элементарный состав, %								
	кислота	количество кислоты, г				N по Кильдалю		H по Либиху		C по Либиху				
						найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено	найдено	вычис-лено			
36	Щавелевая	24	71,0	83	Белые неправильной формы кристаллы	39,6	40,0	5,6	5,77	22,8	23			
30	Винная	25	92,7	134	То же	31,2	31,3	5,4	5,9	26,0	26,8			
57,5	Акриловая	46	60,0	178	Белые игольчатые кристаллы	31,3	32,0	6,1	6,8	36,0	36,6			
44,5	Салициловая	69	87,2	172	Бледно-розовые палочкообразные кристаллы	20,7	21,1	5,1	5,5	48,5	48,7			
22,7	Фосфорная	9,8*	75,0	Выше 200	Белые игольчатые кристаллы	45,0	45,4	5,5	6,1	12,6	13			
23,3	Лимонная	20	77		Выше 200	33,7	34,0	5,8	6,2	28,7	29,2			
28,1	»	32,8	79,6	72	Белые неправильной формы кристаллы	26,8	27,0	5,4	5,8	30,3	30,9			
14,0		32,7	80	200	То же	16,9	17,0	3,9	4,2	30,3	33,4			
15,0	Щавелевая	21	88,8	172	Жидкая тягучая масса	27,9	28,1	4,4	4,7	23,9	24,2			
					Белые кристаллы									

\* 85%-ный раствор.

Гуанидин характеризуется основными свойствами и дает с кислотами соответствующие соли. Обычно гуанидин реагирует в качестве одноосновного (однокислотного) соединения [5]. Он активно вступает в реакцию поликонденсации с альдегидами [6]. Эта реакция недостаточно изучена, а между тем промежуточные продукты реакции этих веществ на стадии олигомеров могут представлять большой интерес в связи с их способностью к ионному обмену и комплексообразованию с ионами поливалентных металлов.

Для изучения комплексообразующей способности олигомерных соединений — продуктов поликонденсации иминомочевины (гуанидина) с альдегидами — нами первоначально были синтезированы оксалат (кислая и средняя соли), гидратартрат, акрилат, салицилат, фосфат, цитрат (одно-, двух- и трехзамещенный) гуанидина. Для получения этих солей были использованы в качестве исходного вещества карбонат гуанидина марки ч. и указанные выше кислоты, предварительно очищенные методами многократной перекристаллизации и перегонкой в высоком вакууме. Фосфорную кислоту марки х.ч. применяли в форме 85%-ного раствора; салициловую кислоту растворяли в ацетоне.

Реакция взаимодействия карбоната гуанидина с кислотами протекает по схеме



Образование соответствующих продуктов реакции было доказано количественным улавливанием углекислоты.

Реакцию взаимодействия карбоната гуанидина с кислотами проводили в колбах емкостью 0,2—0,5 л. К растворам кислот небольшими порциями прибавляли карбонат гуанидина и тщательно перемешивали. Образовавшийся раствор соли фильтровали дважды и подвергали упариванию при слабом нагревании. Из упаренного раствора после охлаждения выпадали кристаллы солей, некоторые свойства которых приведены в табл. 1.

Полученные соли хорошо растворяются в воде. Салицилат гуанидина растворяется в воде, а также в ацетоне, спирте и смеси спирта с эфиром; однозамещенный лимоннокислый гуанидин — в бензине, бензоле. Синтезированные соли гуанидина подвергались испытанию в качестве осадителей комплексных анионов  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ,  $[\text{CuCl}_2]^-$ ,  $[\text{ZnO}_2]^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ . При этом было установлено, что указанные выше анионы с солями гуанидина не образуют нерастворимых осадков.

Таблица 2  
Условия синтеза \* и свойства полученных олигомеров

Исходные вещества			рН среды	Коли- чество фор- мальде- гига, вступив- шего в реакции, %	$\eta_{\text{отн}}$	$\eta_{\text{уд}}$	$d, \text{ g/cm}^3$	$n_D^{20}$
формаль- дегид, г	соли гуанидина	количе- ство соли, г						
5,17	Оксалат	15,6	8,0	3,40	13,2	12,2	1,20	1,451
4,26	Гидратартрат	17	8,0	1,80	174,0	173	1,45	1,482
13,8	Акрилат	26,2	7,0	4,00	11,1	10,1	1,03	1,447
6,9	Салицилат	19,7	8,0	1,70	8,0	7,0	1,10	1,457
6,9	Фосфат	27,5	8,0	8,60	155,7	154,7	1,30	1,474
4,63	Цитрат	24,7	8,5	4,38	103,4	102,4	1,30	1,476

\* Синтез проводили в течение 100 мин. при 70°.

Водорастворимые олигомерные продукты поликонденсации солей гуанидина с формальдегидом показали высокую комплексообразующую (осадительную) способность с анионами некоторых металлов. Реакцию поликонденсации солей гуанидина с формальдегидом проводили в трехгорной колбе, снабженной мешалкой и обратным холодильником. Исход-

ные продукты брали в мольных соотношениях 1:2,3. Для этого в колбу помещали 38%-ный раствор формалина, pH среды доводили до величины 7,5—8 с помощью KOH и затем вводили соль гуанидина. Температуру реакционной смеси постепенно повышали до 70°, и реакционную смесь выдерживали при этой температуре в течение 1 часа 40 мин. при постоянном перемешивании. Образовавшиеся продукты реакции исследовали на растворимость в воде и органических растворителях. Результаты исследований показали, что синтезированные олигомеры хорошо растворяются в воде и некоторых органических растворителях.

Из данных, приведенных в табл. 2, видно, что олигомеры, полученные на основе виннокислого, фосфорнокислого и лимоннокислого гуанидинов с формальдегидом, обладают большой вязкостью. При дальнейшем исследовании синтезированные олигомерные водорастворимые продукты испытывали в качестве осадителей комплексных анионов железа, цинка, меди, вольфрама, молибдена и других металлов. Для этой цели растворы полученных олигомеров смешивали с растворами железо- и железистосинеродистого калия, цинката калия, вольфрамово- и молибденовокислого аммония. Осаждение проводили при 70° и тщательном перемешивании. Образовавшиеся осадки отфильтровывали, промывали, высушивали и подвергали исследованию. Результаты испытаний показали, что синтезированные водорастворимые олигомеры избирательно осаждают только некоторые комплексные анионы металлов.

#### Выводы

1. Получены соли: оксалат-, гидратартрат-, акрилат-, салицилат-, фосфат- и цитратгуанидины. Исследованы свойства этих солей.
2. Синтезированы водорастворимые олигомерные продукты поликонденсации солей гуанидина с формальдегидом.
3. Исследованы физико-химические свойства этих олигомеров и их способность к комплексообразованию.

Новозыбковский государственный  
педагогический институт

Поступила в редакцию  
30 XI 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. Гельферих, Иониты, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 50.
2. А. Б. Даванков, В. М. Лауфер, Авт. свид. 75513, 1948.
3. Б. Н. Ласкорин, А. П. Зефиров, Д. Н. Скороваров, Атомная энергия, 8, 519, 1960.
4. Б. Н. Ласкорин, Сб. Ионообменные сорбенты в промышленности, Изд-во АН СССР, 1963.
5. А. Б. Даванков, В. М. Лауфер, М. В. Чернова, Химия и химич. технология, 6, 479, 1963.
6. И. Шайбер, Химия и технология искусственных смол, Госхимиздат, 1949 стр. 270.
7. А. С. Тевлина, Н. И. Скрипченко, Г. С. Колесников, Пласт. массы, 1966, № 3, 66.
8. А. Б. Даванков, Л. Б. Зубакова, Ионный обмен и хроматография, Воронеж, 1965, стр. 71.
9. А. Б. Даванков, В. В. Коршак, Л. Б. Зубакова, И. А. Плакунова, Тезисы докладов научн.-техн. конф. МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1967, стр. 26.
10. А. Б. Даванков, Иониты, изд-во «Знание», 1970, стр. 9.