



несомненным достоинством которой являются простота ее осуществления и большая доступность хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола.

Среди различных диэфиров  $\beta$ -аминоэтилфосфоновых кислот наиболее доступными являются эфиры, содержащие третичные аминогруппы, легко получаемые по реакции Михаэлиса — Беккера [7]. Поэтому изучение

Таблица 1

Аминирование диэтиловым эфиром ДЭАФК хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом \*

Растворитель	T, °C	Время реакции, часы	Найдено, %		Содержание Cl, рассчитанное без учета образования моноэфира, %
			P	Cl	
Диоксан ДЭАФК	50	8	0,6	17,6	17,4
	50	30	1,7	11,9	16,1
	70	8	2,1	—	15,5
	70	30	3,1	10,0	14,7
	100	8	2,7	9,0	15,0
Хлорбензол ДЭАФК	100	8	2,8	8,6	14,0
	50	8	2,3	14,3	15,4
	50	30	3,3	7,5	14,5
	90	8	3,7	8,6	14,1
	90	30	4,5	5,7	13,5

\* Сополимер стирола с 20% дивинилбензола + 50% от веса мономеров изооктана; мольное соотношение диэтиловый эфир ДЭАФК : осново-моль сополимера = 7 : 1.

Таблица 2

Данные элементного анализа полимерных комплексов \*

Аминирующий агент	T, °C	Содержание P, %	Содержание ионного хлора, %	
			найденно	вычислено
Диэтиловый эфир ДЭАФК	50	2,0	2,6	2,3
	90	3,7	2,1	4,3
	110	4,3	1,0	5,0
	130	4,4	0,3	5,1
Диэтиловый эфир ДМАФК	50	4,4	5,3	5,1
	70	4,6	4,0	5,3
	90	5,2	3,6	6,0

\* Мольное соотношение аминирующий агент : осново-моль сополимера = 7 : 1; время аминирования 8 час.

основных закономерностей процессов получения P- и N-содержащих полимерных комплексов проводили, применяя в качестве аминирующих агентов диэтиловые эфиры N,N-диэтил- и N,N-диметил- $\beta$ -аминоэтилфосфоновых кислот (ДЭАФК и ДМАФК соответственно).

С целью обеспечения максимальной скорости диффузии аминирующего агента в структуру спитого хлорметилированного полимера применяли макропористый хлорметилированный сополимер стирола с дивинилбензолом (тип 20/50), содержащий 17,7—18,2% Cl.

Первоначально проведен подбор оптимальных условий реакции аминирования с использованием в качестве аминирующего агента диэтилового эфира ДЭАФК.

Аминирование проводили в среде диоксана, обеспечивающего хорошую набухаемость хлорметилированного сополимера, или в среде диоксана с добавкой более полярных растворителей (метилаль, ацетон и метиловый спирт). Независимо от применяемого растворителя аминирование диэтиловым эфиром ДЭАФК хлорметилированных сополимеров стирола и дивинилбензола при 50° протекало медленно, и за 8 час. конверсия не превышала 5%.

Более высокая степень превращения достигается в случае проведения аминирования в среде аминирующего агента — диэтилового эфира ДЭАФК без применения других растворителей (табл. 1).

Повышение температуры реакции с 50 до 90° ускоряет реакцию аминирования и повышает конечную степень конверсии (рис. 1, а). Дальнейший подъем температуры до 130° вызывает лишь увеличение начальной скорости аминирования, конечное содержание фосфора не превышает 4,5%. Однако при этом наблюдается значительно большее понижение содержания непрореагировавших хлорметильных групп в полученных смолах по сравнению с расчетными данными

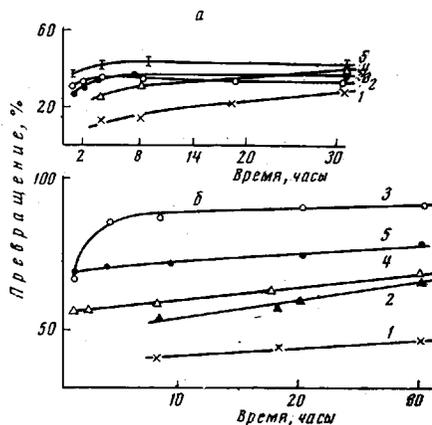


Рис. 1

Рис. 1. Степени аминирования (а) и расхода хлорметильных групп хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола (б) диэфирами β-аминоэтилфосфоновых кислот для ДЭАФК (1—3) и ДМАФК (4, 5) при 50 (1, 4); 90 (2, 5) и 130° (3)

по количеству введенных в полимер фосфоновокислотных групп (табл. 1).

Проведенное в идентичных условиях аминирование хлорметилированного сополимера ди-

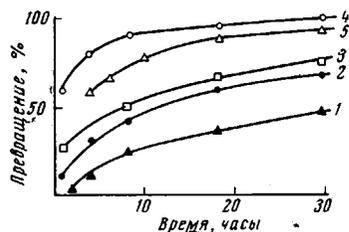


Рис. 2

Рис. 2. Степень образования моноэфира при аминировании хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола диэтиловыми эфирами β-аминоэтилфосфоновых кислот для ДМАФК (1, 2) и ДЭАФК (3, 4) при 70 (1); 80 (2); 90 (3, 5) и 130° (4) в среде диметилсульфоксида (5)

этиловым эфиром ДМАФК показало (рис. 1, а), что ДМАФК является более активным аминирующим агентом.

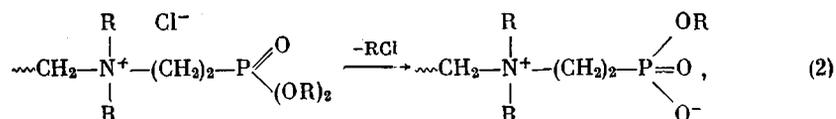
Основность аминов не может являться причиной подобных различий, так как их  $pK_a$  близки и равны  $8,57 \pm 0,05$  для ДЭАФК и  $8,34 \pm 0,05$  для ДМАФК. Разная активность аминоэтилфосфоновых кислот связана, по-видимому, с худшими пространственными условиями у аминного азота в ДЭАФК. Как видно из рис. 1, а, зависимости степени аминирования от температуры для эфиров аминоэтилфосфоновых кислот имеют идентичный характер. В начальный период реакция протекает с высокой скоростью, как это характерно для сополимеров с развитой поверхностью, и затем при степени превращения не выше 35—45% в зависимости от типа аминирующего агента переходит в медленную диффузионную область. Причем в полимере при температурах не выше 90° содержится значительное количество непрореагировавших хлорметильных групп (рис. 1, б).

По-видимому, в исследуемом макропористом полимере, содержащем 20% сшивающего агента, значительная доля хлорметильных групп все же недоступна для аминирующего агента с большим собственным объемом

молекулы. Возможно также, что затруднения при проникновении аминирующего агента в гель сополимера вызваны вторичным понижением набухаемости полимера вследствие образования внутренней соли между введенными в матрицу полимера по реакции группами четвертичного аммониевого основания и моноэфира аминокислотной фосфонозой кислоты. При анализе полимерных комплексов (табл. 2) было обнаружено нарушение стехиометрического соотношения P : Cl.

Известно, что хлориды эфиров аминокислот претерпевают при нагревании внутримолекулярную перегруппировку, в результате которой образуется цвиттер-ион моноэфира аминокислотной фосфонозой кислоты [8, 9]. Для этой реакции характерно значительное ускорение при увеличении полярности реакционной среды или при появлении на азоте положительного заряда в случае хлоридов [8].

При проведении аминирования на полимере положительный заряд на азоте также вызывает перегруппировку с образованием моноэфира



о чем свидетельствует пониженное содержание ионного хлора в полученных ионитах по сравнению с количеством, вычисленным по содержанию фосфора (табл. 2).

Подобное понижение содержания галогена наблюдается при нагревании диэтилового эфира хлорэтилата ДЭАФК в *n*-ксилоле (110°, 10 час.) и в диметилсульфоксиде (ДМСО) (100°, 8 час.). При этом проходит внутримолекулярная перегруппировка с выделением этилхлорида и величина соотношения Cl : N в продукте реакции изменяется от 1 до 0,64 моля в случае *n*-ксилола и 0,28 для ДМСО. Причем для более полярного растворителя реакция даже в более мягких условиях проходит со значительно большей конверсией.

Степень образования моноэфира в полученных смолах быстро возрастает с увеличением температуры реакции (рис. 2); так, при 130° можно

Таблица 3

Химическая устойчивость полиамфолита с группами ДМАФК  
(Содержание P в исходной смоле 4,2%)

Среда *	Время обработки, часы	T, °C	Содержание P, %	Среда *	Время обработки, часы	T, °C	Содержание P, %
HCl(4)	20	20	4,2	HCl(18)	10	80	3,1
NaOH(2)	20	20	1,2	HCl(36)	10	80	3,0

\* Цифры в скобках — концентрация, %.

получить полимерный комплекс, содержащий исключительно группы моноэфира соответствующей аминокислотной фосфонозой кислоты.

Реакция внутримолекулярной ионной перегруппировки значительно ускоряется в полярных растворителях. Как видно из рис. 2, добавка в среду реакции высокополярного растворителя (ДМСО) значительно ускоряет образование моноэфирных групп и позволяет получить практически 100%-ную конверсию при более низкой температуре.

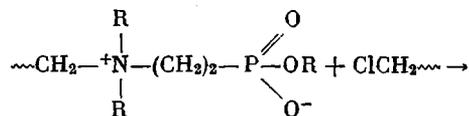
Образование моноэфира с высокой степенью конверсии подтверждают также данные ИК-спектроскопии (рис. 3), из которых следует, что полоса

поглощения группы P=O при переходе от мономерных диэфиров ДМАФК и ДЭАФК к их полимерным аналогам смещается с 1257 до 1218  $\text{см}^{-1}$ , что характерно при переходе от соединений типа  $\text{R}'\text{-P}(\text{O})(\text{OR})_2$  к  $\text{R}'\text{-P}(\text{O})(\text{OR})\text{OH}$  [10]. Подобное смещение не может быть вызвано изменением степени алкилирования, так как для синтезированного нами мономерного диэфира диэтилакта ДЭАФК (рис. 3) характерно даже некоторое повышение частоты поглощения группы P=O ( $1270 \text{ см}^{-1}$ ) вследствие электроноакцепторного действия четвертичного атома азота, передаваемого на атом фосфора через систему  $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ .

Аналогичные изменения частоты поглощения группы P=O наблюдаются в случае смол, полученных на основе ДМАФК (рис. 3), что также подтверждает идентичность реакций, протекающих в процессе алкилирования диэфирами ДЭАФК и ДМАФК.

Степень расхода хлорметильных групп (рис. 1, б) довольно сильно отличается от степени аминирования, рассчитанной по содержанию Р (рис. 1, а), т. е. происходит побочная реакция, приводящая к отщеплению хлора без замещения его на группу аминофосфоновой кислоты. Причем, повышение температуры реакции вызывает увеличение доли хлорметильных групп, вступающих в нежелательные побочные превращения. Так, если в интервале температур  $50\text{--}90^\circ$  на побочных процессах расходуются от общего количества хлорметильных групп 20–30%, то при температуре  $130^\circ$  в побочных реакциях участвуют до 60% этих групп.

Было обнаружено, что основной вклад \* в завышенный расход хлорметильных групп вносит побочная реакция образования бензиловых эфиров аминоалкилфосфоновой кислоты



\* Низкая термическая и химическая стабильность четвертичных аммониевых групп приводит в жестких условиях к некоторому нарушению стехиометрического соотношения азот: фосфор в синтезированных полиамфолитах и к занижению степени аминирования, рассчитанной по содержанию фосфора.

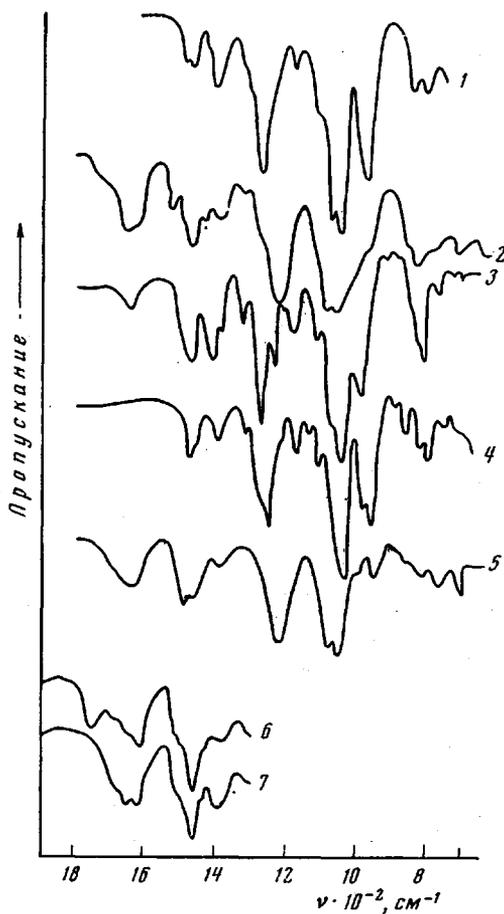


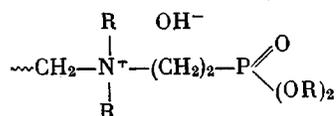
Рис. 3. ИК-спектры диэтилового эфира ДЭАФК (1); комплексона, полученного аминированием ДЭАФК (2); продукта алкилирования водистым этилом диэтилового эфира ДЭАФК (3); диэтилового эфира (4); комплексона, полученного аминированием ДМАФК (5); комплексона I, полученного аминированием диэтиловым эфиром ДЭАФК (6), и комплексона I после обработки хлорангидридом уксусной кислоты (7)



тому, образование бензиловых эфиров фосфоновой кислоты протекает через моноэфир I, а не путем переэтерификации диэфира фосфоновой кислоты II.

Добавление в процессе синтеза полярного растворителя, например ДМСО, значительно увеличивает скорость протекания побочной реакции (рис. 5), что также доказывает ее ионный характер.

Как показали исследования (табл. 3), подобные полиамфолиты устойчивы в кислотах и нестабильны в щелочах даже при относительно мягких условиях обработки, что можно объяснить неустойчивостью четвертичных аммониевых оснований в виде соответствующих гидроокисей, которые образуются при промывке ионита щелочью. При попытке получить полиамфолит с группами



электрической регенерацией [14] без применения химических реагентов наряду с понижением содержания ионного хлора (с 2,8 до 1,3%) наблюдается значительное уменьшение количества фосфора в смоле (с 4,2 до 2,1%).

Нестабильность четвертичной аммониевой группы комплексона даже при отсутствии каких-либо термических и химических воздействий и невозможность адекватного перевода их в ОН-форму (табл. 3) объясняется высокой поляризацией связи С-Н, закрепляющей фосфоновокислотную группировку на матрице ионита в результате сильного электроноакцепторного действия фосфорсодержащей группировки. Подобные явления наблюдаются, хотя в значительно меньшей степени, и для высокоосновного анионита АВ-27 [15]. Из-за неустойчивости ОН-формы полиамфолита невозможно было в дальнейшем получить смолы для точных потенциометрических исследований.

Представляло интерес исследовать сорбцию HCl полиамфолитом с группами моноэфира ДМАФК с целью доказательства амфотерного характера и наличия внутрисолевой (ВС) формы закрепленных в нем ионогенных групп. Для сравнения исследования проводили также на катионите СФ с группами  $-\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ . Как видно из рис. 6, сорбция HCl для катионитов с различными ионогенными группами повышается в ряду  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{PO}_3\text{H}_2$ ,  $-\text{COOH}$ , т. е. обратно величине кислотной силы ионогенных групп. Исследуемый полиамфолит обладает выпуклой изотермой сорбций HCl, что характерно для амфотерных ионитов и слабокислотных катионитов. По абсолютным значениям рассматриваемый полиамфолит сорбирует HCl сильнее, чем катионит СФ, однако значительно слабее, чем Дауэкс-А-1, так как равновесие реакции сдвигается значительно меньше из-за большей кислотной силы фосфоновокислотной группы по сравнению с карбоксильной.

Полученные зависимости набухаемости смол СФ и ионита с группами ДМАФК от концентрации кислоты показывают для полиамфолита с группами моноэфира ДМАФК тенденцию к увеличению набухания с повышением концентрации кислоты в растворе на 7–10%. Величина pH в кислотных растворах для синтезированных полиамфолитов оказывает незначительное влияние на степень набухания, в то время как для обычных полиамфолитов идентичной матрицы получены характерные экстремальные кривые. Малое влияние pH на набухание может быть объяснено внутримолекулярным характером солевой цвиттерионной формы и незначительным вкладом межмолекулярных ионных «сшивок», определяющих набухание обычных полиамфолитов в ВС-форме.

Эффективность разделения на полиамфолитах смеси электролит — неэлектролит по принципу отстающего электролита [17] увеличивается с повышением регулярности чередования поликатион — полианион. Для синте-

зированных полиамфолитов истинно цвиттерионный характер ВС-формы предполагает эффективное разделение смесей электролит — неэлектролит.

Как показали исследования (рис. 7), полиамфолит с группами моноэфира ДМАФК способен эффективно разделять смеси электролит — неэлектролит. Проведено разделение смеси HCl + гликоль на колонне диаметром 12 и высотой 380 мм. В качестве элюента применяли воду и 0,01 н. HCl. Полное разделение достигли при элюировании водой. В случае про-

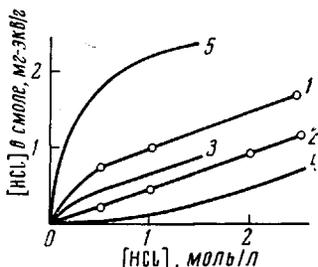


Рис. 6

Рис. 6. Распределение HCl в системе ионит — вода:

1 — полиамфолит, полученный аминированием ДЭАФК, 2—4 — катиониты с группами — P(O)(OH)<sub>2</sub>, COOH и SO<sub>3</sub>H соответственно, 5 — полиамфолит с группами иминодиуксусной кислоты

Рис. 7. Разделение смеси этиленгликоль — конц. HCl на полиамфолите с группами моноэфира ДЭАФК:

1 — этиленгликоль, 2 и 2' — соляная кислота при элюировании 0,01 н. HCl и дистиллированной водой соответственно

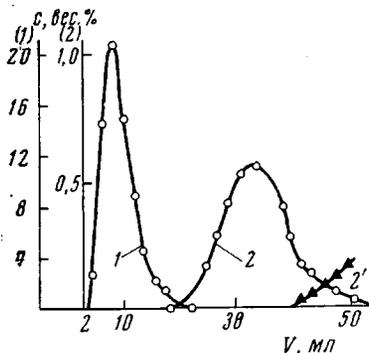


Рис. 7

Рис. 8. Зависимость величины коэффициента распределения  $K_p$  на комплексе с группами ДЭАФК от концентрации HNO<sub>3</sub> для UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1) и Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (2)

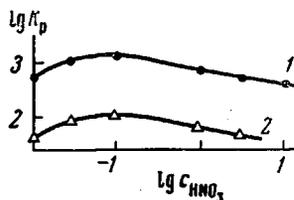


Рис. 8

мывки 0,01 н. HCl разделение было неполным, смола задерживала электролит слабее, по-видимому, из-за понижения коэффициента распределения  $K_p$  кислоты.

Известно, что фосфорсодержащие иониты обладают высокой селективностью к ряду тяжелых металлов [18, 19], что позволяет осуществлять селективную сорбцию этих элементов (торий, уран) из кислых растворов, содержащих значительные количества моно- и дивалентных металлов. Для сравнения сорбционных характеристик фосфорсодержащих катионитов и полученных нами полимерных комплексонов с группами аминоксифосфоновых кислот представляло интерес исследовать сорбцию ионов, комплексообразующих с фосфоновыми группами UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, а также ряда сопутствующих элементов (Ca<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>).

Сорбцию указанных ионов исследовали в азотнокислых растворах на полиамфолите с группами моноэфира ДМАФК. Как видно из рис. 8, полиамфолит ДМАФК проявляет высокую избирательность к ионам тяжелых металлов, одновременно практически не наблюдается сорбции дивалентных металлов (Ca<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>). Значения коэффициентов разделения для ионов уранила и M<sup>2+</sup> значительно выше, чем полученные в подобных условиях коэффициенты разделения на смолах с группами поливинилфенилфосфоновой кислоты и поливинилбензилфосфоновой кислоты [20].

При сорбции полиамфолитом с группами моноэфира ДМАФК ионов UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> получены высокие степени извлечения для ионов уранила (табл. 4).

Увеличение селективности ионита с группами моноэфира ДМАФК к ионам UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup> из смесей с ионами двух валентных металлов происхо-



как и конечный продукт, промывали уксусом и водой в колонке, полученные полиамфолиты сушили в вакууме над  $P_2O_5$  при  $20^\circ$ .

Мольную степень конверсии при аминировании  $n$  определяли по содержанию P и Cl по уравнению:

$$n = \frac{P(1 - a\Delta_2) \cdot 100}{a[1 - b\Delta_2 - (\Delta + \Delta_2 - m\Delta_1)P]} \pm 1\%$$

где P — содержание фосфора в смоле в мг-экв/г; a — содержание хлорметильных групп в исходном сополимере в мг-экв/г; b — содержание хлорметильных групп в смоле после аминирования в мг-экв/г; m — степень образования моноэфира;  $\Delta$ ,  $\Delta_1$ ,  $\Delta_2$  — числовые коэффициенты, характеризующие привес при превращении;  $\Delta = 0,237$  для ДЭАФК и 0,209 для ДМАФК;  $\Delta_1 = 0,0645$ ;  $\Delta_2 = 0,0365$ .

Степень расхода хлорметильных групп  $n_2$  определяли по содержанию P и Cl по уравнению

$$n_2 = \frac{1 - \left[ P(\Delta + \Delta_2 - m\Delta_1) + \frac{b}{a} \right] \cdot 100}{1 - [P(\Delta + \Delta_2 - m\Delta_1) + b\Delta_2]} \pm 1\%$$

**Эмпирические уравнения реакций.** Для ряда рассматриваемых реакций (1) — (3) были получены эмпирические уравнения регрессии:  $K_1 = -10,33 + 0,4015 t + (0,8978 - 0,0552 t) \tau$ ;  $K_2 = 14,65 - 0,231 \tau + (0,0074 \tau - 0,0678) t$ ;  $K_3 = 0,857 + 0,531 - 0,006633$ , где K — конверсия, %,  $\tau$  — время, часы,  $t$  — температура,  $^\circ C$ .

Полученные уравнения хорошо описывают ход процесса в диффузионном периоде (коэффициент корреляции  $\sim 0,95$  в интервале  $\tau = 2-30$  час.,  $t = 50-110^\circ$ ), точность расчета конверсии  $\pm 1,5\%$ .

**Термическая обработка диэтилового эфира ДЭАФК, кватернизованного галогеналкилом.** 0,01 моля иод- или хлорэтлата диэтилового эфира ДЭАФК нагревали в 30 мл n-ксилола или ДМСО в атмосфере азота при  $110^\circ$  в течение 8—10 час. Затем растворители отгоняли под вакуумом и получали смесь, содержащую галогенэтилат диэтилового эфира ДЭАФК и внутреннюю соль моноэфира ДЭАФК.

Полученными смесями обрабатывали при  $90^\circ$  хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола. Полученная смола содержала после промывки водой и сушки над  $P_2O_5$  1,5% P.

**Обработка полимерного комплексона с группами ДЭАФК хлорангидридом хлоруксусной кислоты.** 0,01 осново-моля полимерного комплексона с группами моноэфира ДЭАФК и 0,06 моля хлорангидрида хлоруксусной кислоты нагревали при перемешивании в течение 6 час. при  $60^\circ$ , смолу промывали на фильтре диоксаном и водой в колонке. Продукт сушили в вакууме над  $P_2O_5$  при  $40-60^\circ$ .

**Определение степени набухания полимерных комплексонов.** Навеску смолы ( $1,000 \pm 0,001$  г) помещали в колонку с пористым стеклянным фильтром и промывали в течение ночи 1,5—2 л раствора (вода, 0,1 н. HCl или 0,1 н. NaOH). Затем колонку центрифугировали 15 мин. по методике [23] и определяли привес. Точность определения  $\pm 2\%$ .

**Получение изотерм сорбции HCl полимерным комплексоном с группами моноэфира ДМАФК и катионитом СФ.** Навеску смолы ( $1,000 \pm 0,001$  г) помещали в колонку диаметром 11 мм и промывали в течение ночи 1,5—2 л раствора HCl известной концентрации. Смолу центрифугировали по методике [23] и затем промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции элюата. Выделившуюся HCl титровали алкалиметрически.

**Разделение смеси электролит — неэлектролит на полиамфолите с группами моноэфира ДМАФК.** Колонку диаметром 12 мм высотой 38 см заполняли полиамфолитом с группами моноэфира ДМАФК во внутрисолевой форме. На вход подавали 2 мл смеси этиленгликоля с 36% HCl (объемное соотношение этиленгликоль : HCl = 8 : 1), а затем промывали элюирующим раствором, подаваемым микронасосом со скоростью 25 мл/час. В качестве элюента применяли дистиллированную воду и 0,01 н. HCl. Появление электролита и неэлектролита на выходе колонки определяли кондуктометрически на кондуктометре типа ОК-102 «Radelkis» с записью.

**Определение сорбционных характеристик полимерных комплексонов.** Сорбцию ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $UO_2^{2+}$  проводили из азотнокислых растворов. Для определения коэффициентов распределения ионов металла между смолой и водной фазой навески полимерных комплексонов, содержащие 0,6 ммоль комплексобразующих групп ( $0,30-0,37$  г в зависимости от содержания фосфора в ионите), заливали 15 мл 0,01 н. раствора нитрата соответствующего металла в азотной кислоте различной концентрации. Соотношение осново-моли ионита : эквиваленты  $M^{2+}$  в полученных смесях было равным 4 : 1. Пробы выдержали трое суток, периодически перемешивая. Статистическую объемную емкость по соответствующим металлам определяли при соотношении осново-моли ионита : эквиваленты ионита металла = 3 : 5 при степени извлечения  $< 70\%$ .

Концентрацию ионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  определяли титрованием трилоном Б по методикам [26]. Содержание ионов  $\text{UO}_2^{2+}$  определяли фотометрически на роданидных комплексах уранила, экстрагированных предварительно из водной фазы смесью  $\text{CCl}_4$  и трибутилфосфата [24].

### Выводы

1. Полиамфолиты синтезированы аминированием хлорметилированных макропористых сополимеров стирола N,N-диалкил-β-аминоэтилфосфонатами. Показано, что при высоких температурах и в среде полярных растворителей происходит гидролиз диэфирных групп до моноэфирных. В случае N,N-диметил-β-аминоэтилфосфоната получена большая степень конверсии в реакции аминирования. Доказано прохождение побочной реакции хлорметилированного сополимера с моноэфирами аминокислот с образованием нестабильной к гидролизу связи C—O—P.

2. Исследованы сорбционные характеристики полученных полиамфолитов по ряду металлов, показано влияние внутрисолевого связывания на избирательность синтезированных ионитов.

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

Поступила в редакцию  
1 VI 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, И. Д. Колпакова, Комплексоны, изд-во «Химия», 1970.
2. Б. Н. Ласкорин, Л. А. Федорова, Н. П. Ступин, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Л. А. Савина, Докл. АН СССР, 189, 1017, 1969.
3. Б. Н. Ласкорин, Л. А. Федорова, Н. П. Ступин, М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь, Ю. М. Поликарпов, Радиохимия, 12, 335, 1970.
4. G. Maneske, H. Heller, Angew. Chemie, 72, 523, 1960; Chem. Abstrs, 55, 1955, 1961.
5. G. Maneske, H. Heller, Makromolek. Chem., 55, 51, 1962; Химия и технол. полимеров, 1963, № 7, 3; Chem. Abstrs, 55, 950.
6. Англ. пат. 976556, 1964; Chem. Abstrs, 62, 5406д, 1965.
7. J. J. G. Cadogen, J. Amer. Chem. Soc., 76, 4154, 1954.
8. К. А. Петров, Ф. Л. Маклаев, Н. К. Близюк, Ж. общ. химии, 29, 588, 1959.
9. R. D. Burpitt, M. Levi, C. Marty, J. Organ. Chem., 30, 4307, 1965.
10. H. Chistol, M. Levi, C. Marty, J. Organomet. Chem., 12, 459, 1968.
11. R. V. Merrifield, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2149, 1963.
12. С. В. Рогожин, В. А. Давапков, С. Г. Вырбанов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, 1277, 1968.
13. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
14. А. В. Смирнов, Ю. А. Лейкин, А. Б. Давапков, В. В. Коршак, В. Ратайчак, Высокомолек. соед., Б9, 657, 1967.
15. М. А. Шабуров, К. М. Салдадзе, Ж. физ. химии, 40, 561, 1966.
16. Б. Тремпион, Разделение на ионообменных смолах, изд-во «Мир», 1967.
17. M. Y. Hatch, J. A. Dillon, H. B. Smith, Industr. and Engng Chem., 49, 1818, 1957.
18. M. Marchol, Chem. listy, 58, 713, 1964.
19. M. Marchol, At. Energy, Rev., 4, 63, 1966.
20. M. Marchol, J. Appl. Chem., 19, 191, 1966.
21. J. Kennedy, P. V. Davies, Chem. Ind., 1956, 378.
22. M. Marchol, J. Analyt. Chem., 231, 265, 1967.
23. K. W. Ferper, D. Reichenberg, D. K. Hale, J. Chem. Soc., 1952, 3129.
24. Г. Шарло, Методы аналитической химии, т. 2, изд-во «Химия», 1969.

**SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF POLYMERIC COMPLEXES  
WITH AMINOETHYLPHOSPHONIC ACID GROUPS**

**A. B. Davankov** ], *Yu. A. Letkin, V. Rataichak,*  
*V. V. Korshak*

S u m m a r y

Polyampholytes containing quaternary ammonium bases and phosphonic acids monoester groups have been synthesized by amination of chloromethylated macroporous copolymer of styrene and divinylbenzene by N,N-dialkyl- $\beta$ -aminophosphonic acids diethyl esters (I) ( $R = CH_3, C_2H_5$ ). The investigation of the reaction kinetics has shown that along with the main reaction there occurs a side reaction between the monoester and the chloromethylated copolymer leading to formation of a hydrolytically unstable  $C=O=P$  bond. The conditions ensuring the preparation of ionites with monoester groups have been established. Increase of temperature and addition of polar solvent facilitates considerably the intramolecular hydrolysis with formation of monoester groups. The N,N-dimethyl derivatives of I afford much higher conversions upon amination. The investigation of the selectivity of synthesized resins with respect to  $VO_2^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  and  $Ca^{2+}$  has shown the enhanced selectivity to be due to formation of intrasalt bonds, inhibiting the sorption of metals which do not form complexes with phosphonic groups. The IR-spectra of synthesized products are given and discussed.