

УДК 541.(64+183.12):547.241

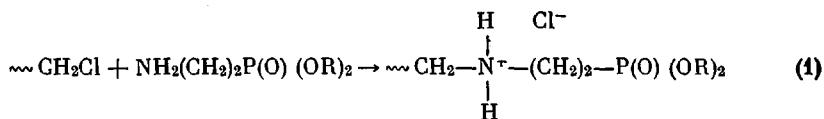
**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИТОВ С ГРУППАМИ
β-АМИНОЭТИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ ПРОИЗВОДНЫХ**

***A. B. Даванков, Ю. А. Лейкин, В. Ратайчак,
Н. А. Елфимова, В. В. Коршак***

Аминированием галоидметилированных макропористых сополимеров стирола и дивинилбензола β-аминоэтилдибутилфосфонатами синтезированы иониты с фосфонатными и аминогруппами. Исследованы основные закономерности синтеза. Гидролизом в щелочных и кислотных средах получены иониты с аминогруппами, группами моноэфира и фосфоновой кислоты. Исследованы ИК-спектры и потенциометрические характеристики синтезированных ионитов.

Ранее нами были синтезированы полиамфолиты с группами четвертичного аммония и фосфонокислотными группами [1]. Неспособность четвертичного азота к образованию комплексов с катионами тяжелых металлов позволяет повысить избирательность на смолах этого типа только за счет образования внутрисолевой формы, успешно конкурирующей с ионами поливалентных металлов, не образующих комплексов с фосфоновыми группами.

В дальнейших исследованиях мы стремились получить N- и P-содержащие иониты подобного типа с группами вторичных или третичных аминов, способных к комплексообразованию с тяжелыми металлами. Подобные иониты получали аминированием производными β-аминоэтилфосфоновой кислоты галоидметилированного сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ) [2]



В качестве аминирующего агента применяли дибутиловый эфир 2-аминоэтотфосфоновой кислоты (БЭАФК). Получаемый в этом случае полимерный комплекс содержит вторичные аминогруппы, что позволяет ожидать от него хороших комплексообразующих свойств.

Оптимальные условия аминирования с помощью БЭАФК весьма близки таковым в случае применения в качестве аминирующего агента диэтиловых эфиров диалкил-2-аминоэтотфосфоновых кислот [1]. Реакцию проводили в среде БЭАФК без применения дополнительных растворителей, сохраняя значительный избыток аминирующего агента (4 моля на осново-моль сополимера).

Однако, как видно из табл. 1, степень аминирования в интервале температур 30–70° не превышает 40 %. Применение более высоких температур нецелесообразно из-за нестабильности БЭАФК.

Для достижения более высокой степени превращения был проведен обмен хлора в хлорметильных группах на более активный в реакциях за-

мещения иод. Подобные превращения описаны лишь для слабоспиртовых сополимеров стирола с 1–1,5% ДВБ [2].

Проведенное нами замещение хлорметильных групп на иодметильные на сополимерах как гелевой, так и макропористой структуры показало (табл. 2), что хлорметильные группы в макропористой структуре по срав-

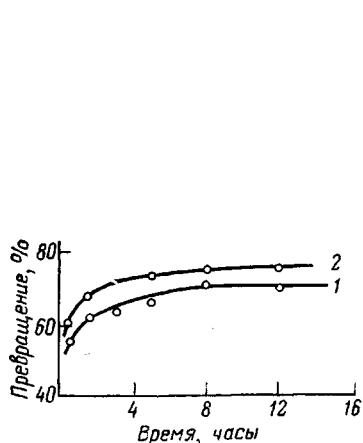


Рис. 1

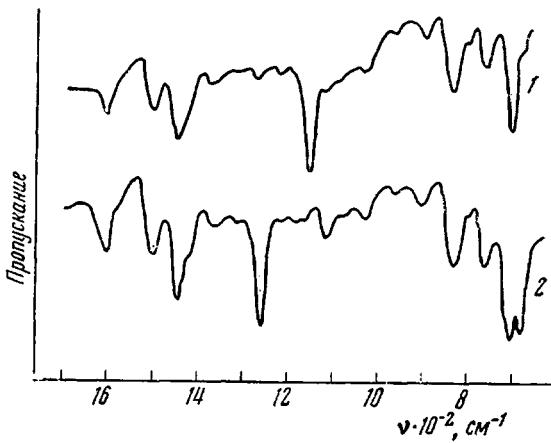


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость степени превращения от времени в реакции замещения хлора на иод в хлорметилированном сополимере стирола и ДВБ (20/50) по содержанию иодметильных (1) и хлорметильных групп (2)

Рис. 2. ИК-спектры макропористых сополимеров стирола и ДВБ (20/50): 1 – подмелированного, 2 – хлорметилированного

нению с гелевой, несмотря на значительное содержание спивающего агента, являются более доступными и обеспечивают более высокую степень замещения на иод.

Зависимость степени конверсии от времени (рис. 1) показывает, что реакция для макропористого сополимера протекает очень быстро и практически заканчивается за 2–4 часа. Однако даже при длительном нагревании

Таблица 1

Результаты аминирования с помощью БЭАФК хлорметилированного сополимера стирола и ДВБ
(Тип матрицы 20/50; содержание Cl в исходном полимере 18,2%; время реакции 8 час.)

T, °C	Содержание, %		Степень аминирования, %	Степень расхода ClCH ₂ -групп, %
	P	общего Cl		
30	3,1	10,2	24,1	30,0
50	3,7	7,4	29,4	48,6
70	4,6	4,8	39,2	68,7

в присутствии NaI в полимере остается некоторое количество (~1 мэкв/г) непрореагировавших хлорметильных групп, по-видимому, из-за стерических препятствий (сильнospиртовые области в макропористой структуре). Близкие значения степени конверсии, рассчитанной как по количеству введенного иода, так и по содержанию оставшихся хлорметильных групп свидетельствуют о том, что спивание по галоидметильным группам, если и протекает, то в незначительной степени и находится в пределах ошибки опыта ($\pm 3\%$).

Высокую степень конверсии подтверждают также данные ИК-спектроскопии (рис. 2). В спектре иодметилированного сополимера сохраняются лишь слабые полосы поглощения при 680 и 1270 см^{-1} , отвечающие поглощению хлорметильных групп, а появляется сильная полоса поглощения иодметильных групп при 1157 см^{-1} [2].

Таблица 2

Элементный анализ иодметилированных полимеров

(Реакция в МЭК при кипении 12 час., соотношение БЭАФК : осново-моль сополимера = 2:1)

Содержание ДВБ в сополимере, мол. %	Содержание порообразователя, об. %	Содержание, %			Степень замещения по содержанию I, %
		Cl в исходном сополимере	Cl в продукте иодирования	I	
1	0	24,9	6,7	44,9	74,3
4	0	20,0	—	46,6	70,4
20	50	17,7	3,4	36,4	79,0

Таблица 3

Анализ полимеров, полученных аминированием с помощью БЭАФК иодметилированного сополимера стирола и ДВБ

(Сополимер типа 20/50; исходное содержание I — 34,6%; Cl — 3,0%; время реакции 8 час.; соотношение осново-моль сополимера : БЭАФК — 1 : 4)

T, °C	P, %	Содержание, %		Степень аминирования, %	Степень расхода ICH_2^- -групп, %	Содержание Cl, % (вычислено *)
		I	Cl			
30	4,30	8,0	2,7	51,5	74,5	2,63
50	4,80	3,6	2,2	62,2	88,5	2,56
70	5,03	2,7	2,5	57,0	91,0	2,47

* При условии, что группы CH_2Cl не участвуют в реакции.

Как видно из табл. 3 и рис. 3, при аминировании с помощью БЭАФК сополимеров с хлор- и иодметильными группами в одинаковых условиях иодметилированные смолы оказались значительно более реакционноспособными. Причем в реакции аминирования участвуют лишь иодметильные группы, так как оставшиеся хлорметильные группы, очевидно, находятся в сильносшитых участках полимерной матрицы и недоступны для молекул аминирующего агента.

Увеличение температуры аминирования повышает степень конверсии (табл. 3), однако применение температуры выше 70° нежелательно из-за неустойчивости БЭАФК.

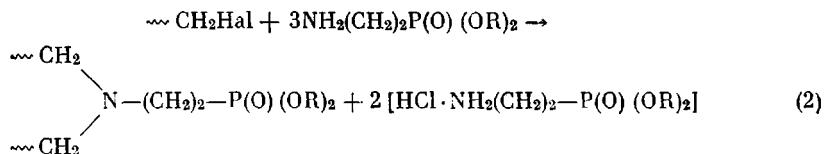
Изменение соотношения БЭАФК : осново-моль сополимер в интервале 1,5–6 также не оказывает большого влияния на степень конверсии (P 4,5–5,2%). Судя по достижению постоянного содержания фосфора в продукте аминирования реакция заканчивается практически за 3 часа: 1 час — 4,7; 3 часа — 5,1; 8 час. — 5,2 и 12 час. — 5,2% P.

Проведенные исследования позволяют заключить, что оптимальными для реакции аминирования иодметилированного сополимера являются следующие условия: температура 70° , время реакции 3–4 часа, соотношение БЭАФК : осново-моль сополимера = 2 : 1.

Как видно из табл. 1 и 3, степень превращения выше при расчете ее по содержанию оставшихся галоидметильных групп, нежели по содержанию

фосфора, что свидетельствует о протекании в условиях аминирования побочных реакций двойного N-алкилирования. Аналогичные результаты в литературе получены для реакций аминирования хлорметилированных сополимеров стирола и ДВБ метиламином [3], этиловым эфиrom аминоуксусной кислоты и моноэтаноламином [4].

Ряд данных позволяет считать, что завышенный расход хлорметильных групп по сравнению с введенными в полимер группами аминоэтилфосфоновой кислоты вызван следующей реакцией:



Промежуточная стадия реакции — снятие галогенгидрата с полимерного комплексона мономерной БЭАФК по данным элементного анализа комплексона, исключающих вымывание ионов гало-

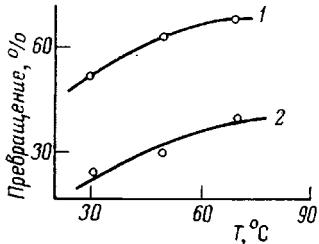


Рис. 3

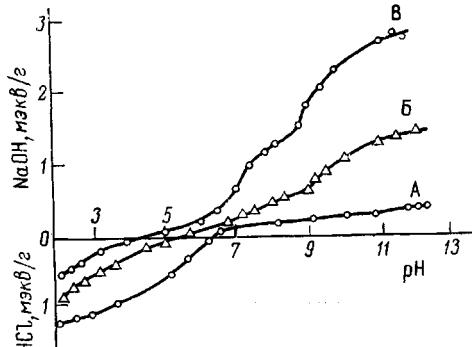


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость степени превращения от температуры реакции для иодометилированного (1) и хлорметилированного сополимера стирола и ДВБ (20/50) (2)

Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования комплексонов А, Б и В

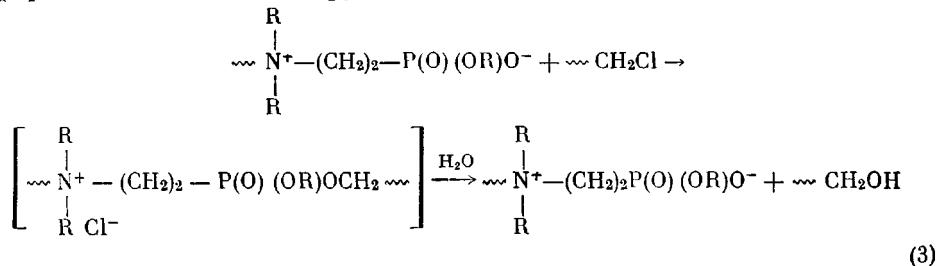
гена, проходит вследствие доннановского гидролиза даже при экстракции ацетоном после синтеза с высокой степенью конверсии (96,8%).

Так при аминировании галоидметилированного макропористого сополимера ($I=34,6\%$; $Cl=3\%$, 30°, 8 час., соотношение БЭАФК:сополимер = 4:1) был получен сополимер с содержанием Р 1,65 мэкв/г (конверсия при аминировании иодпроизводных 96,5%).

Общая степень аминирования — 51,5% при степени расхода галогенметильных групп — 74,5%. Содержание ковалентного I — 0,57 (вычислено 0,91), ионного — 0,06 (вычислено 1,65 мэкв/г).

Термическое отщепление по Гофману, которое мы наблюдали на производных β-аминоэтилфосфоновых кислот с кватернизованным азотом [1], в данном случае не наблюдается. Данные элементного анализа показывают стехиометрическое соотношение N:P, к тому же этиленфосфоновая группировка присоединена к матрице через вторичные и третичные аминогруппы, которые и в нашем случае, как показано далее, более устойчивы термически в щелочных средах по сравнению с четвертичными. Расход галоидметильных групп по нижеприведенной реакции, найденной для групп моно-

эфира и галоидметильных групп



следует считать незначительным, исходя из данных потенциометрического титрования полученного полимерного комплексона (рис. 4). Так, на кривой потенциометрического титрования отсутствует площадка титрования внутренней соли.

Одновременно в системе $\text{NaCl}-\text{HCl}$ оттитровываются свободные аминогруппы с $\text{pK}_a=5,5 \pm 0,15$; СОЕ по NaOH не превышает 0,3 мэкв/г (рис. 4).

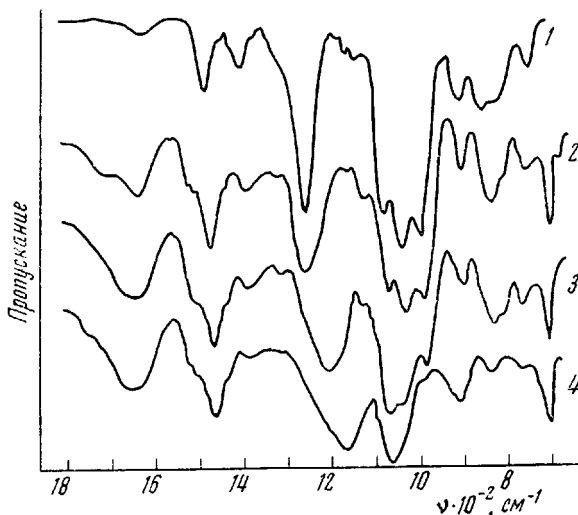


Рис. 5. ИК-спектры БЭАФК (1) и комплексонов А (2), Б (3) и В (4)

Все это указывает на малое содержание в смоле моноэфирных групп; следовательно, реакция (3) может играть лишь незначительную роль в понижении содержания хлорметильных групп в полученных полимерных комплексонах.

Очень низкое содержание групп моноэфира в продуктах аминирования БЭАФК обусловлено значительно большей термической стабильностью аминоалкилфосфоновых кислот со свободными аминогруппами по сравнению с их хлоргидратами [5, 6].

При переходе от диэфиров фосфоновой кислоты к моноэфирам в ИК-спектрах наблюдается сдвиг полосы $\text{P}=\text{O}$ на $30-60 \text{ см}^{-1}$ в сторону меньших частот [7, 8]. В случае ИК-спектров мономерного БЭАФК и комплексона на его основе (рис. 5) наблюдается полное соответствие полос поглощения в области $950-1300 \text{ см}^{-1}$, вызванных наличием связи $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ и $\text{P}=\text{O}$, в то время как в ИК-спектре комплексона, содержащего группы моноэфира, наблюдается сильный сдвиг полосы поглощения связи $\text{P}=\text{O}$ на 55 см^{-1} в сторону меньших частот (до 1195 см^{-1}). Таким образом, данные ИК-спектров также указывают на отсутствие моноэфира фосфоновой кислоты в полученных комплексонах.

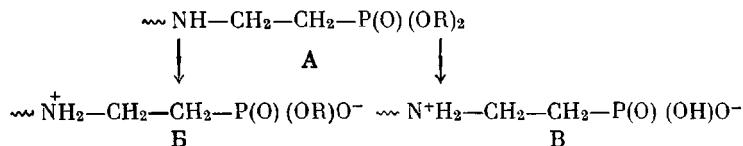
С целью изучения влияния строения фосфорсодержащей группы на сорбционные свойства проведен как кислотный, так и щелочной гидролиз полученного комплексона.

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 показано [9, 10], что при кислотном гидролизе, как правило, происходит протонирование фосфорильного кислорода с последующим катионидным отрывом алкила от алcoxильной группы. В щелочных средах гидролиз проходит нуклеофильной атакой на атом фосфора (за исключением бензиловых и фениловых эфиров) с последующим анионидным отрывом одной алcoxильной группы [7, 11].

При гидролизе диэфиров общей формулы $R'-P(O)(OR)_2$ с разрывом одной алcoxильной связи происходит образование аниона кислоты $R'-P(O)(OR)O^-$, замена $-OR$ на $-O^-$ приводит к уменьшению электронной плотности у атома фосфора, что затрудняет анионидный отрыв второй алcoxильной группы.

Указанные закономерности сохраняются и в случае полимерных фосфонатов, хотя гетерогенный характер гидролиза в случае трехмерных структур приводит к некоторым затруднениям при проведении реакции [2]



Условия гидролиза комплексонов с группами БЭАФК и свойства полученных смол приведены в табл. 4.

Таблица 4

Гидролиз комплексона с группами БЭАФК
(Исходная смола: Р 5,1%, N 2,8%; СОЕ по 0,1 н. NaOH 0,3 мэкв/г)

Гидролиз	Время, часы	T, °C	Найдено, %		СОЕ, мэкв/г		Степень превращения по СОЕ в NaOH
			P	N	по 0,1 н. NaOH	по 0,1 н. HCl	
10%-ный NaOH	20	80	5,5	—	1,42	0,7	83 *
Конц. HCl	15	100	5,7	—	3,04	0,8	86

* Расчет на моноомыление.

Предварительные опыты показали, что омыление полимерного комплексона водным раствором NaOH при температуре кипения смеси дает для 20 час. обработки степень конверсии не выше 30 %. Применение спиртовой NaOH позволило достичь значительно более высокой степени моноомыления.

Данные ИК-спектроскопии также подтверждают высокую степень превращения. Полоса поглощения связи $\text{P}=\text{O}$, которая для исходного БЭАФК и его полимерного аналога находится в области $1250-1247 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5), сдвигается до 1195 см^{-1} при моноомылении и до 1160 см^{-1} в случае полного омыления. Подобные изменения полос поглощения группы $\text{P}=\text{O}$ отвечают литературным данным [6-8].

Для потенциометрических исследований применяли иониты, не содержащие противоионов, т. е. комплексоны Б и В во внутрисолевой форме, а комплексон А в форме свободного основания.

На кривой титрования полимерного комплексона типа А (рис. 4) наблюдается лишь один буферный участок с $\text{pK}_a=5,50-0,15$, обусловленный тит-

рованием свободных аминогрупп в системе $\text{NaCl}-\text{HCl}$. Некоторое значение СОЕ для полимерных комплексонов типа Б и В в системе $\text{HCl}-\text{NaCl}$ при $\text{pH} 4-6$ обусловлено частичным протонированием фосфонатного аниона и сорбцией по доннановскому механизму. Увеличение основности аминогрупп при переходе от полимерного комплексона А к комплексонам Б и В вызвано цвиттер-ионным эффектом, который характерен для всех амфотерных соединений [13], способных к образованию цвиттер-ионной структуры. Наличие цвиттер-ионного эффекта при одновременном отсутствии свободных аминогрупп в полимерных комплексонах Б и В указывает на 100%-ную степень образования внутренней соли в области $\text{pH} 5$ благодаря близкому расположению разнополярных ионогенных групп и передаче индукционных эффектов через систему $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Аналогично этому комплексоны Б и В показывают небольшую сорбцию электролитов, характерную для смол типа АФК [1] в нейтральных областях.

Исходя из данных потенциометрического титрования мономерных аминоалкилфосфоновых кислот [13, 14], площадку титрования ($\text{pK}_a=7,00 \pm 0,15$) на кривой для полимерных комплексонов с группами В следует отнести к титрованию второй ступени фосфонокислотных групп. В области $\text{pH} 9$ начинается разрушение цвиттер-ионной структуры, причем заметного различия в pK_a депротонирования цвиттер-ионных форм Б и В не было обнаружено ($\text{pK}_a=9,05 \pm 0,15$). Строение аминогрупп в полимерных комплексонах Б и В аналогично, и поэтому значения pK_a для их цвиттер-ионной формы близки.

Количество свободных кислотных гидроксильных групп (1,25 мэкв/г) и групп внутренней соли (1,5 мэкв/г) в полимерном комплексоне типа В идентичны, что свидетельствует о высокой степени полного омыления в условиях кислотного гидролиза, отсутствииmonoэфиров и однородности ионогенных групп в комплексоне.

На кривых потенциометрического титрования полимерных комплексонов Б и В в системе $\text{HCl}-\text{NaCl}$ отсутствуют буферные области, которые можно отнести к титрованию свободных аминогрупп или расщеплению внутренней соли. Как видно из табл. 5, комплексон с группами А показывает самую высокую набухаемость в 0,1 н. HCl аналогично обычным слабоосновным ионитам [15, 16], так как в этих условиях он содержит максимальное количество ионизированных групп. Для комплексонов Б и В наблюдается характерное для полиамфолитов [15] увеличение набухания при переходе от нейтральных к щелочным или кислым средам и минимум набухания в нейтральной среде.

Таким образом, данные табл. 5 подтверждают цвиттер-ионное строение ионогенных групп в полимерных комплексонах типа Б и В.

Общее увеличение набухания ионитов при переходе от смол типа А к смолам типа Б и В связано с увеличением количества ионогенных групп в структуре смол типа Б и В в результате замены бутоксильных групп на кислотные оксигруппы.

Экспериментальная часть

БЭАФК синтезировали по методике [13, 14]; выход БЭАФК 30–35%, т. кип. 145–149°/5 тор, $d_4^{20} 1,0110$, $n_D^{20} 1,4480$. Методики химических превращений сополимеров аналогичны [1]. Синтез в основном проведен на макропористых сополимерах

Таблица 5

Набухание полимерных комплексонов с группами аминоэтилфосфоновых кислот

(Структура матрицы 20/50; Р — 5,1 — 5,6%; точность определения степени набухания $\pm 2\%$, приведены усредненные данные трех опытов)

Тип комплексона	Степень набухания, %		
	вода	0,1 н. HCl	0,1 н. NaOH
А	44	52	46
Б	63	67	69
В	69	76	81

стирола и ДВБ (20%) в присутствии 50% октана в качестве порообразователя (структура матрицы 20/50).

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

Поступила в редакцию
19 X 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Б. Даванков, Ю. А. Лейкин, В. Ратайчак, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А15, 1203, 1973.
2. С. В. Рогожин, В. А. Даванков, С. Г. Вырабанов, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, 1277, 1968.
3. K. W. Pepperg, H. M. Paisley, M. A. Young, J. Chem. Soc., 1953, 4097.
4. L. Wolff, R. Hering, Chem. Technik, 10, 661, 1958.
5. К. А. Петров, Ф. Л. Маклаев, Н. К. Близнюк, Ж. общ. химии, 29, 588, 1959.
6. R. D. Burpitt, V. W. Goodleft, J. Organ. Chem., 30, 4307, 1965.
7. H. Christol, M. Levi, C. Marty, J. Organometal. Chem., 12, 471, 1968.
8. L. C. Thomas, R. A. Chiltenden, Spektrochim. acta, 20, 467, 1964.
9. V. M. Clark, A. R. Todd, J. Chem. Soc., 1950, 2030.
10. R. F. Mudson, D. S. Hargre, J. Chem. Soc., 1958, 1356.
11. H. Christol, W. J. Green, R. A. Nutkins, J. Organometal. Chem., 12, 459, 1968.
12. Альберт, Е. Сержент, Константы ионизации кислот и оснований, «Химия», 1964, стр. 107.
13. V. Chavane, Compt. rend., 224, 406, 1947.
14. V. Chavane, Bull. Soc. chim. France, 27, 774, 1948.
15. Ю. А. Лейкин, А. Б. Даванков, Л. М. Сергеева, Т. А. Черкасова, В. В. Коршак, Высокомолек. соед., А10, 1937, 1968.
16. Ионный обмен, под ред. Я. Маринского. Изд-во иностр. лит., 1968.