

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

T O M (A) XVIII

СОЕДИНЕНИЯ

No 2

1976

УДК 541(64+183.12):547.241

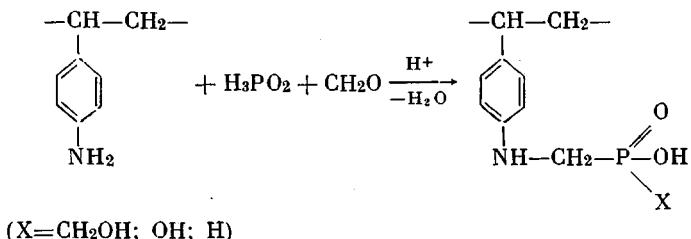
СИНТЕЗ ИОНИТА, СОДЕРЖАЩЕГО ГРУППЫ α -АМИНОМЕТИЛФОСФИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ю. А. Лейкин, Ж. С. Амелина, В. В. Коршак

Иониты с группами α -аминометилфосфиновой кислоты синтезированы по реакции Кабачника - Филдса с использованием в качестве фосфорилирующего агента гипофосфита натрия. По данным ИК-спектроскопии и элементного анализа установлено, что полиамфолиты содержат в своем составе группы $-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$. Исследованы основные кинетические закономерности процесса фосфорилирования.

Фосфор- и азотсодержащие полиамфолиты, имеющие в своей структуре группы аминоалкилфосфоновых кислот, интересны как сорбенты с высокой комплексообразующей способностью [1, 2]. Свойства таких полимерных комплексонов изучены недостаточно, хотя результаты, полученные для мономерных соединений, позволяют считать их весьма перспективными при разделении тяжелых металлов.

Полиамилиты, содержащие в своей структуре группы α -аминометилфосфиновых кислот, получены нами по реакции Кабачника — Филдса взаимодействием полимерного амина с альдегидами и соединениями фосфора P^{3+} [3]. Из соединений фосфора в реакции могут участвовать фосфористые и фосфорноватистые кислоты, а также их производные. При проведении реакции на полимерной матрице мы использовали, как более реакционноспособную фосфорноватистую кислоту. В качестве аминной составляющей был выбран трехмерный макропористый аминополистирол, полученный нитрованием с последующим восстановлением макропористого сополимера стирола с 20% дивинилбензола и 80% изооктана. Фосфорилирование восстановленных полимеров проводили формальдегидом и гипофосфитом натрия в среде этиленгликоля. Схему реакции можно представить следующим образом:



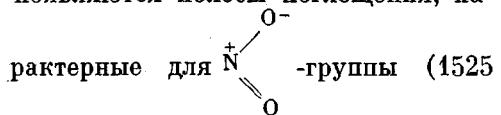
Основные характеристики полученных ионитов приведены в табл. 1.

Основные характеристики полученных полиголов приведены в табл. 1.

Фосфорилирование в водной среде не дало степени превращения F выше 60%, поэтому в дальнейшем был использован менее полярный растворитель этиленгликоль. Проведение реакции в щелочных, нейтральных и слабокислотных средах не позволило достигнуть удовлетворительных степеней превращений. Высокие степени превращения были получены только в сильнокислых средах с растворителем этиленгликолем, где таутомерное равновесие смещено в сторону более реакционноспособной трехкоордина-

ционной формы фосфора кислотного фосфорилирующего агента и большим содержанием азота, протонированного в сильнокислых средах [4] к аниону.

Строение продуктов полимераналогичных превращений было оценено по данным ИК-спектроскопии (рис. 1). В спектре сополимера присутствуют все полосы поглощения, характерные для полистирола, а также ряд пиков в области *пара*- и *мета*-замещенного ядра фрагментов дивинилбензола. В нитрованном сополимере появляются полосы поглощения, ха-



и 1360 см^{-1}). В ИК-спектрах нитрополистирола наблюдается резкое увеличение интенсивности поглощения в области 840 — 870 см^{-1} , относящейся к *пара*-, *мета*-замещению. Колебания, характерные для $\text{C}=\text{O}$ -группы при 1650 — 1720 см^{-1} , а также в области 900 — 950 см^{-1} , в спектрах исходного и нитрованного полистирола не наблюдаются. После восстановления появляется интенсивная полоса 1625 см^{-1} деформационных колебаний NH -групп в первичных ароматических аминах. Полосы поглощения при 1280 — 1230 см^{-1} относятся к валентным колебаниям $\text{C}-\text{N}$ -связи. В спектре аминополистирола имеется полоса вблизи 1200 см^{-1} , характерная для деформационных колебаний $\text{Ar}-\text{OH}$ -группы, а также полоса 1390 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{O}-$ [5]). Образование фенольного гидроксила в полимерной матрице

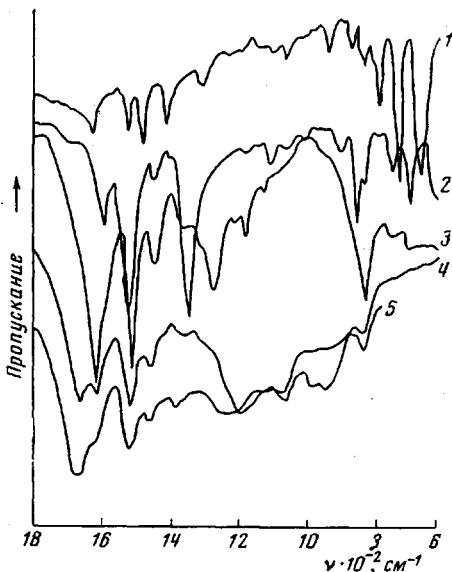


Рис. 1. ИК-спектры сополимера стирола с дивинилбензолом (1), нитрополистирола (2), аминополистирола (3), АМФ (4), АМФац (5)

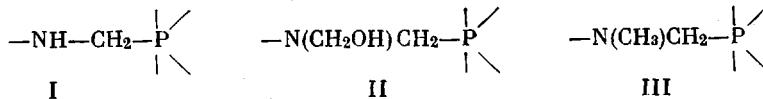
Таблица 1

Основные характеристики синтезированных ионитов

Ионит	Ионогенная группа	P, %	N, %	СОЕ, мг-экв/г		F мол. %
				по 0,1 н. NaOH	по 0,1 н. HClO ₄	
АС	$-\text{NH}_2$	—	8,14	—	5,06	95,3
АМФ	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{P}(\text{O})(\text{OH})$ CH_2OH	8,92	7,73	4,63	3,66	87,7

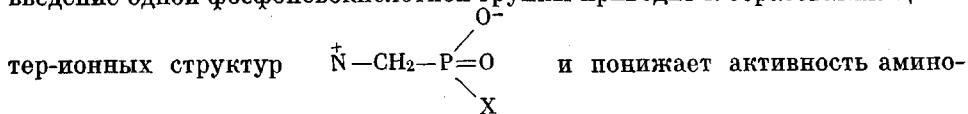
возможно на стадии нитрования и при последующем кондиционировании щелочью нитро- и нитрозопроизводных [6].

В нашем случае по реакции Кабачника — Филдса возможно образование трех основных продуктов с различным замещением аминогруппы



Непосредственная идентификация первичных, вторичных и третичных аминов по ИК-спектрам весьма затруднительна из-за наложения полос поглощения аминов на основной спектр сополимера. Если предположить

наличие реакционноспособных метилольных групп, то повторная обработка фосфорилированных продуктов должна давать увеличение содержания фосфора. Однако эксперимент дал отрицательный результат. Очевидно, введение одной фосфоновокислотной группы приводит к образованию цвиттер-ионных структур

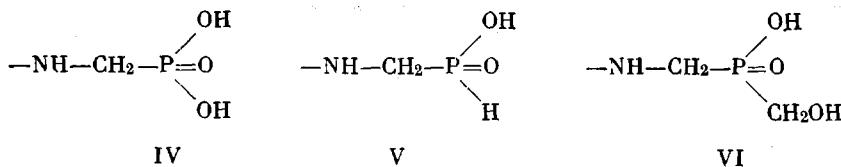


групп в реакциях диприсоединения. Обычные синтезы по Кабачнику — Филдсу проводят в малополярных средах без образования цвиттер-иона, что позволяет реализовать дизамещение. В случае гетерогенной реакции неполярный растворитель не обеспечивает достаточного набухания трехмерной матрицы и растворения полярного компонента фосфорноватистой кислоты. Вследствие этого диффузия реакционного компонента в гель полимера в этих условиях является недостаточной.

Реакция спшивания метилольных производных в матрице, находящейся в форме гипофосфит- и Cl^- -ионов незначительна. Эксперименты, поставленные на аминополистироле, предварительно заряженном гипофосфит-ионом в количестве 0,4 емкости, в присутствии соляной кислоты показали степень превращения 0,4. При повторном фосфорилировании этих образцов по Кабачнику — Филдсу достигнуты те же степени превращения, что и при одновременной обработке. Таким образом, понижение реакционной способности аминогрупп по реакции Лейката — Валлаха (структура III) и по реакции спшивания метилольных производных в наших условиях не имеет места, очевидно, вследствие малой концентрации в ионите муравьиной кислоты из-за большой конкурентной сорбции соляной кислоты в сильнокислотной реакционной среде.

Для идентификации NH-связей конечный продукт ацилировали хлорангидридом хлоруксусной кислоты. Полученный продукт (АМФап) в ИК-спектре (рис. 1) дает сильную полосу поглощения в области 1680 см^{-1} , характерную для ацетанилидов [5]. Следует отметить, что поглощение, характерное для карбоксил-иона (1610 — 1550 см^{-1}) и для эфиров карбоновых кислот с α -электроотрицательным заместителем (1770 — 1745 см^{-1}), в спектре отсутствует. Это дает возможность предположить, что в ходе реакции не образуется $\text{N}-\text{CH}_2\text{OH}$ -групп, способных образовывать сложные эфиры; последнее согласуется с меньшей вероятностью электрофильной атаки в положительно заряженной матрице. Таким образом, по данным ИК-спектров аминогруппа имеет структуру I.

Аналогичные затруднения возникают при интерпретации строения фосфорсодержащих групп, так как возможно образование трех гипотетических структур:



Характерное поглощение P—H-связи в области 2365 — 2440 см^{-1} в спектре конечного продукта V отсутствует [7]. Частота поглощения P=O-связи (1190 см^{-1}) [5] не согласуется с литературными данными для структур фосфонистой (V) (1136 — 1174 см^{-1}) и фосфоновой кислот (IV) (1150 см^{-1}) и лежит в интервале, характерном для фосфиновых структур VI и неассоциированных эфиров алкилфосфоновых кислот (1190 — 1200 см^{-1}). В качестве модельных спектров использованы спектры β -аминоэтилфосфоновых кислот [8].

Значения СОЕ в спиртовых средах (за вычетом СОЕ по фенольным группам) в сравнении с данными элементного анализа по фосфору дают емкость, соответствующую только одному фосфорильному гидроксилу. Таким образом, по данным элементного анализа и ИК-спектров, ионогенные группы синтезированного полиамфолита имеют структуру α -аминометил-оксиметилфосфиновой кислоты (VI). Как следует из кинетических кривых

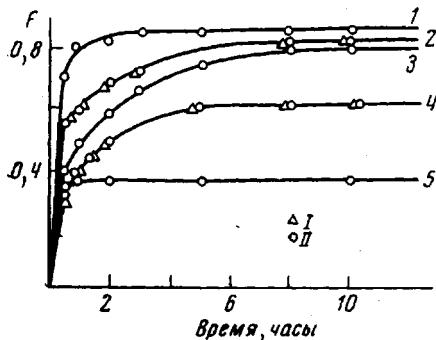


Рис. 2

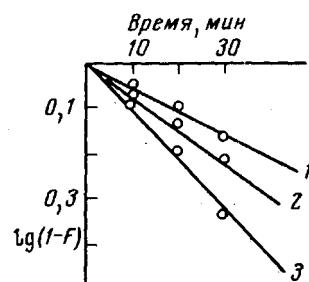


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени при синтезе ионита АМФ:

1 — аминополистирол, заряженный H_3PO_2 , обработка NaH_2PO_2 и CH_3O в кислой среде при 120°; 2—4 — аминополистирол, обработка NaH_2PO_2 , CH_3O в кислой среде при 120, 110, 100° соответственно (для гранул диаметром 0,36 (I) и 0,16 мм (II)); 5 — аминополистирол, заряженный $\text{H}_3\text{PO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$

Рис. 3. Анализ кинетических кривых в координатах пленочной и химической кинетики для ионита АМФ: 1—100, 2—110, 3—120°

(рис. 2), оптимальная температура процесса 120°, так как начиная со 130° наблюдается диспропорционирование фосфорноватистой кислоты с образованием фосфина.

Представляло интерес проверить возможность увеличения степени превращения по аминогруппам с предварительным получением метилольных производных аминополистирола и последующей обработкой их фосфорноватистой кислотой согласно механизму, предложенному Филдсом [9]. Однако степень превращения в полученном продукте была значительно ниже, чем при одновременном введении обоих реагентов. Аналогичные результаты дали опыты с основаниями Шиффа, получеными дегидратацией метилольных производных. Уменьшение степени превращения в данном случае можно объяснить преимущественным прохождением реакции Лейкарта — Валлаха при использовании аминогруппы в форме свободного основания.

Реакция полимераналогичных превращений представляет собой гетерогенный процесс, состоящий в параллельном или последовательном взаимодействии полимерного амина, фосфорноватистой кислоты и альдегида. Общая скорость гетерогенной реакции в этом случае может определяться диффузией реагентов (CH_3O , фосфорноватистой кислоты) или собственно скоростью одной из стадий химической реакции. Сорбция гипофосфит-иона на фоне достаточно большой концентрации HCl определяется равновесием этих двух ионов на аминополистироле и скоростью диффузии гипофосфита-иона к месту реакции. Для выяснения стадии, определяющей скорость процесса, и сравнения скоростей диффузии различных компонентов аминополистирол предварительно обрабатывали фосфорноватистой кислотой, при этом исключалась стадия диффузии этого компонента. Как видно из рис. 2 (кривая 5), реакция протекает достаточно быстро. Степень превращения составляет 40%, что соответствует емкости по фосфорноватистой кислоте в данных условиях. Дополнительное введение в реакцию гипофосфита

натрия, формальдегида и соляной кислоты повышает F_{\max} до 85 %, т. е. до степени превращения при одновременной загрузке гипофосфита и формальдегида. При этом время завершения реакции уменьшилось в 3 раза по сравнению с проведением синтеза на ионитах со свободной аминогруппой. При использовании гипофосфит-формы скорость реакции определяется лишь концентрацией формальдегида в геле (в начальный период $[CH_2O] \rightarrow 0$), поэтому коэффициент диффузии при $F=0,1$, формально рассчитанный по Бойду, соответствует D_{CH_2O} и равен $0,7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$. При использовании свободного амина суммарный коэффициент диффузии при $F=0,1$

Таблица 2

Величины кинетических параметров при различных степенях превращения полимераналогичных реакций

T, °C	Константа скорости реакции $k \cdot 10^4$, сек^{-1}	$D \cdot 10^8$, $\text{см}^2/\text{сек}$ (при $F > 0,5$)	$F=0,28$		$F > 0,5$
			E_a химической реакции	E_a диффузии (формальная)	E_a диффузии
ккал/моль					
100	0,84	0,33			
110	1,11	0,51			
120	1,67	1,12	$10,3 \pm 0,1$	$8,07 \pm 0,08$	$16,4 \pm 0,1$

составил $0,56 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{сек}$. По полученным данным можно предположить, что стадией, определяющей процесс диффузии, является диффузия формальдегида или стадия его присоединения. Это можно объяснить высокополярным характером ионогенных групп цвиттер-ионной структуры даже при условии малых степеней превращения.

Полученные кинетические кривые были рассчитаны по формулам гелевой и пленочной кинетики. При проведении полимераналогичных превращений на сополимерах гелевой структуры основной стадией, лимитирующей процесс при степенях конверсии 10—30 %, обычно является химическая реакция или диффузия реагента в гранулы сополимера. В случае проведения полимераналогичных превращений на макропористых матрицах диффузионные факторы должны оказывать меньшее влияние [10, 11]. В нашем случае кинетическая область (рис. 2), характерная для химической реакции, значительно шире (до $F=50—70\%$). Линейность зависимости $\lg(1-F)$ — время τ (рис. 3) указывает на первый порядок реакции по реакционноспособным группам полимера. Это вытекает и из условий проведения процесса, так как все реагенты брали в избытке (в расчете на осново-моль сополимера). Изменение констант скоростей от температуры хорошо согласуется с уравнением Аррениуса (табл. 2). Из зависимости $F=f\sqrt{\tau}$ для начальных участков кинетических кривых были найдены коэффициенты диффузии [12] (табл. 2).

$$F = \frac{6}{R} \sqrt{\frac{D \cdot \tau}{\pi}}, \quad (1)$$

где R — радиус частицы, D — коэффициент диффузии. Выражение (1) справедливо при малом времени диффузии. Коэффициент диффузии на конечном участке кривой рассчитывали по обычной методике [13]. Из зависимости $\lg D=f(1/T)$ была определена энергия активации диффузии на начальном и конечном участках (табл. 2).

При условии сильно развитой поверхности ($\sim 150 \text{ м}^2/\text{г}$ — макропористые матрицы) на первой стадии взаимодействия диффузия не должна являться

ся определяющим фактором процесса. На основании полученных данных этот вывод подтверждается. Действительно, в начальный период скорость процесса определяет скорость химической реакции, но в дальнейшем при $F > 0,5$ реакция лимитируется внутренней диффузией. Варьирование размеров частиц также не влияет на скорость процесса в широком интервале степени превращения, что соответствует определяющей стадии — химической реакции (рис. 2). Для более точного установления процесса, лимитирующего данную реакцию, полученные кинетические кривые обрабатывали методами кинетического анализа для гетерогенных реакций [14]. Для случая, когда скорость процесса зависит от внутренней диффузии и от скорости химической реакции, формула, учитывающая оба этих фактора, выглядит следующим образом:

$$(1-\delta)^2(1+2\delta) + \lambda_s(1-\delta) = (1+\lambda_s)\tau, \quad (2)$$

где $\delta = \sqrt[3]{1-F}$, λ_s — формальный параметр, характеризующий относительный вклад диффузии в слое твердого продукта и на поверхности раздела. При $\lambda_s \rightarrow \infty$ скорость диффузии велика и не лимитирует скорость процесса; при $\lambda_s \rightarrow 0$ внутренняя диффузия является лимитирующей стадией процесса. Правомерно предположить, что значения λ для близко расположенных во времени точек одинаковы. В этом случае, разделив два уравнения для близких времен τ_i и τ_{i+e} и решив их относительно λ , получаем уравнение для расчета экспериментальных кинетических кривых и значение λ для стадии, лимитирующей исследуемую реакцию полимераналогичных превращений в данной области ΔF

$$\lambda_s = S^2(3-2S) - bt^2(3-2t)(bt-S)$$

где

$$S = 1 - \sqrt[3]{1-F_i}; \quad t = 1 - \sqrt[3]{1-F_{i+1}}; \quad b = \tau_i/\tau_{i+1}.$$

На основании обсчета на ЭЦВМ модельных кривых, подчиняющихся законам чисто химической, диффузионной или пленочной кинетики, получены практические границы применимости λ_s к тем или иным процессам с учетом погрешности экспериментальных значений F : $\lambda_s = 0 - 0,2$ — практически внутридиффузионный процесс; $\lambda_s = 5 - \infty$ — процесс подчиняется химической кинетике. Экспериментальная кривая в координатах $\lambda_s - F$ (рис. 4) дает три области: химической реакции, внутренней диффузии и переходную область от химической реакции во внутридиффузионную.

Нитрование сополимеров стирола с 20% дивинилбензола, полученных в присутствии 80% изооктана, проводили нитрующей смесью, содержащей 1,4 г HNO_3 и 5 мл 96% H_2SO_4 на 1 г сополимера в течение 8 час. при комнатной температуре. Восстановление проводили по методике [15], фосфорилирование — по методике [16] при мольном соотношении сополимер : $NaH_2PO_2 : CH_2O : HCl = 1 : 4 : 4 : 8$. Количественное содержание аминогрупп в аминополистироле и полиамфолитах цвяттер-ионной структуры определяли титрованием $HClO_4$ в среде безводной уксусной кислоты. Расчет мольной конверсии проводили по методике [17] в отличие от обычно применяемых весовых конверсий.

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

Поступила в редакцию
19 III 1975

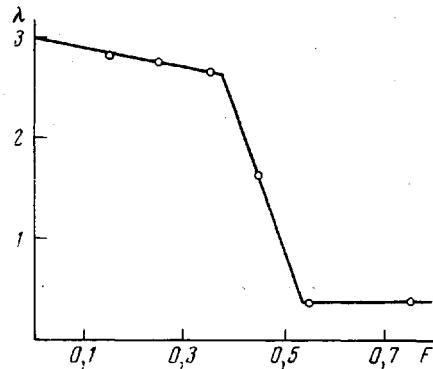


Рис. 4. Зависимость λ от степени превращения для процесса фосфорилирования аминополистирола

ЛИТЕРАТУРА

1. *J. Kennedy, G. E. Ficken*, J. Appl. Chem., 8, 465, 1958.
 2. *Ю. А. Лейкин, В. Рагайчак*, Итоги науки, Химия и технол. высокомолек. соед., 3, 86, 1971.
 3. *М. И. Кабачник, Т. Я. Медведь*, Докл. АН СССР, 83, 689, 1952.
 4. *А. Кирби, С. Уоррен*, Органическая химия фосфора, «Мир», 1971.
 5. *Л. Беллами*, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971.
 6. Химия нитро-нитрозогрупп, под ред. Бойера, «Мир», 1973.
 7. *Г. Цундель*, Гидратация и межмолекулярные взаимодействия, «Мир», 1972.
 8. *А. Б. Даванков, Ю. А. Лейкин, В. Рагайчак, Н. А. Елфимова, В. В. Коршак*, Высокомолек. соед., A16, 257, 1974.
 9. *J. Fields*, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1958, 1952.
 10. *А. К. Светлов, Г. З. Есинов, З. В. Григорьева*, Высокомолек. соед., A11, 2793, 1969.
 11. *А. К. Светлов, Т. Н. Деменкова, Л. И. Хомутов*, Высокомолек. соед., A11, 606, 1969.
 12. *Ю. А. Кокотов, В. А. Пасечник*, Равновесие и кинетика ионного обмена, «Химия», 1970.
 13. *C. E. Boyd, A. W. Adamson*, J. Amer. Chem. Soc., 69, 2836, 1947.
 14. *Б. Дельмон*, Кинетика гетерогенных реакций, «Мир», 1972.
 15. *Е. Е. Ергожин, С. Р. Рафиков, Р. Х. Хангереева*, Изв. АН КаазССР, серия химич., 6, 61, 1970.
 16. Авт. свид. 385977, 1973; Бюлл. изобретений, 1973, № 26.
 17. *В. В. Коршак, Ю. А. Лейкин, А. П. Поликарпова, Ж. С. Амелина*, Высокомолек. соед., B17, 440, 1975.
-