

УДК 541(64+183.12):547.241

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ С АМИНОФОСФОНОВЫМИ, АМИНОФОСФОНАТНЫМИ И АМИНОФОСФИНОВЫМИ ГРУППАМИ

*К. А. Петров, Л. В. Трецкая, В. М. Чижов,
А. И. Нестерчук*

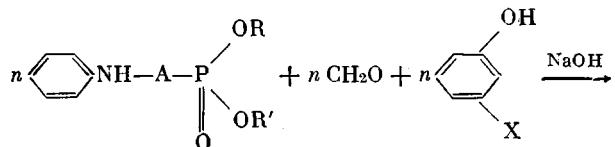
Ранее неизвестные ионообменные смолы, содержащие аминофосфоновые, аминофосфонатные или аминофосфиновые группы и являющиеся фосфорными аналогами хелоновых смол, получены поликонденсацией аминофосфоновых, -фосфонистых и -фосфиновых кислот, и их эфирами с формальдегидом и резорцином или фенолом в присутствии щелочного катализатора. Приведены условия синтеза, выход, величины полной и статической обменной емкости по Cu^{2+} , Co^{2+} , набухаемость, устойчивость к действию кислот, щелочей и нагревания.

Иониты, содержащие одновременно аминогруппу и остаток кислоты фосфора, обладают высокой ионообменной способностью, селективностью, устойчивостью к гидролизу и термостойкостью. Известные аминофосфоновые иониты являются главным образом полимеризационными; способы их получения основаны на полимеризации, сополимеризации аминофосфонатных мономеров или фосфорилирования высокомолекулярных матриц.

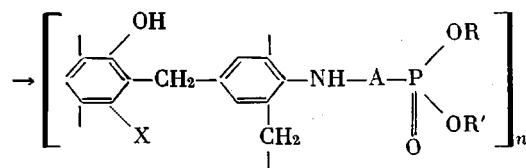
В настоящей работе описаны синтезы ранее неизвестных конденсационных хелатообразующих смол с аминофосфоновыми, аминофосфонатными и аминофосфиновыми группами и исследованы их свойства.

Эти смолы получали поликонденсацией N-фениламиноалкилфосфоновых, фосфиновых, фосфонистых кислот и их эфиров с формальдегидом и резорцином или фенолом. В качестве аминофосфорной компоненты использовали анилинометилфосфоновую кислоту, ее диэтиловый эфир, α -анилинобензилфосфоновую кислоту, ее диэтиловый, моноэтиловый и моноフェニловый эфиры, β -анилиноэтилфосфоновую *, α -анилинобензилфосфонистую и оксиметил- α -анилинобензилфосфиновую кислоты.

N-Фенилзамещенные аминоалкилфосфоновые кислоты и их эфиры конденсируются с формальдегидом в присутствии 20%-ного раствора щелочи с образованием вязкой массы, которая быстро затвердевает при 100°, если в качестве спивающего агента применять резорцин, или при 170° при использовании фенола (табл. 1, иониты 1–6, 13–16). Реакция, по-видимому, протекает по схеме



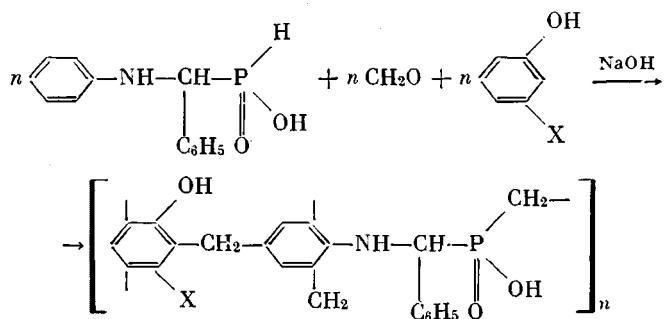
* β -Анилиноэтилфосфоновая, α -оксиметил- α -анилиновензилфосфиновая кислоты и диэтиланилинометилфосфонат ранее не описаны. Остальные иономеры получены известными методами [1–3].



$\text{R}=\text{R}'=\text{H}$, $\text{R}=\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$, $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{C}_2\text{H}_5$ или C_6H_5

$\text{A}=\text{CH}_2$, CH_2CH_2 , CHC_6H_5 , $\text{X}=\text{H}$ или OH .

α -Анилинобензилфосфонистая кислота образует в тех же условиях неплавкие смолы (табл. 1, иониты 7–11). Реакция протекает по схеме



Строение полученных смол нельзя выразить одной структурой, потому что в конденсации участвует многокомпонентная система с несколькими активными центрами. Анализ состава ионитов показывает, что содержание азота и фосфора близко к вычисленным значениям для звена полимера предполагаемого строения.

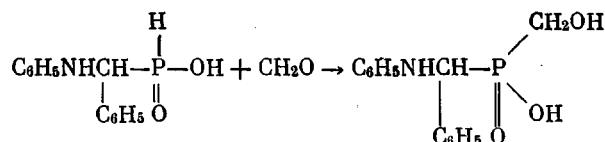
Продукты конденсации выделяли (после растирания еще незастывшей массы и просеивания через сито) в виде окрашенных в темно-коричневый цвет зерен размером 0,25–1 мм. От исходных реагентов их очищали тщательной промывкой щелочью (иониты 15 и 16 дополнительно промывали спиртом и ацетоном) и после подкисления соляной кислотой водой до отсутствия ионов хлора.

Лучший выход ионитов достигнут при мольном соотношении кислота или эфир : формальдегид = 1 : 7 и сшивавшего агента 2–4 моля на 1 моль кислоты или эфира. При увеличении мольной доли кислоты наблюдается значительное снижение выхода, так как большая часть фосфорсодержащего соединения не вступает в реакцию и вымывается впоследствии щелочью, однако содержание фосфора в продукте конденсации в этом случае, хотя и незначительно, но увеличивается.

Поликонденсация практически не протекает в отсутствие щелочи. Для того чтобы процесс происходил с высокой скоростью, необходимо использовать избыток щелочи (0,5 моля) сверх того количества, которое требуется для нейтрализации кислоты илиmonoэфира; в случае средних фосфонатов требуется 0,5 моля NaOH на 1 моль эфира.

Если конденсацию проводить в отсутствие сшивавшего агента, образуются бесцветные порошкообразные неплавкие продукты, растворимые в щелочах. Например, из анилинометилфосфоновой кислоты получен продукт, содержащий 11,3–11,6% Р и 5,8–6,15% N; этот продукт представляет собой смесь низкомолекулярных соединений, растворимых в 10%-ном NaOH , являющихся двухосновными кислотами (pH 5,3 и 9,8).

α -Анилинобензилфосфонистая кислота и формальдегид, взятые в соотношении 1 : 1, образуют оксиметил- α -анилинобензилфосфиновую кислоту с выходом 90%.



Эта кислота с избытком формальдегида в присутствии 20%-ного раствора щелочи и спивающего агента превращается в твердую смолу (ионит 12, табл. 1), подобную по свойствам ионитам, полученным из α -анилиновензилфосфонистой кислоты (иониты 7–11, табл. 1). Все иониты не плавятся, не горят, не растворяются в воде, кислотах, щелочах и органических растворителях.

Приведенные в табл. 2 данные показывают, что синтезированные иониты являются устойчивыми к действию нагревания; они разрушаются значительно или полностью только при 200–250°. Данные табл. 3 свидетель-

Таблица 1
Состав, выход и ПОЕ смол и соотношения исходных мономеров

№ № оплаты ионита	Исходное фосфорсодержащее соединение	Спивающий агент	Мольное соотношение кислоты/формальдегида/спивающий агент	Выход ионита, %	Найдено, %		ПОЕ, м2·экв/г
					P	N	
1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	Резорцин	1:7:4	92,7	4,00 4,12	1,47 1,54	6,17
2	»	»	2,5:7:4	67	5,25	2,40 2,48	6,33
3	»	»	5:7:4	58	6,25	3,15 3,25	6,12
4	»	Фенол	1:7:2	93	3,08 3,12	1,40 1,43	5,12
5	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	Резорцин	1:7:4	80	3,50	2,00	6,33
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$	»	1:7:4	79	2,61 2,52	0,88 0,90	5,50
7	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{H}$	»	1:7:2	88	3,44 3,46	1,70 1,72	3,29
8	»	»	1:7:4	79	—	—	4,80
9	»	»	1,5:7:2	81,5	5,50 5,56	2,13 2,09	4,52
10	»	»	2:7:2	69	6,90 7,10	2,01 2,25	4,28
11	»	Фенол	1:7:4	97	5,00 5,01	2,20 2,25	5,34
12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})(\text{CH}_2\text{OH})\text{OH}$	Резорцин	1:7:2	48	1,92 1,98	0,90 1,00	5,51
13	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{OH}$	»	1:7:4	56	1,00	0,50	4,63
14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)\text{OH}$	»	1:7:2	50	5,26 5,31	2,31 2,31	4,98
15	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	»	1:7:2	57	3,00 3,12	1,40 1,43	5,24
16	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}(\text{O})(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$	»	1:7:4	50	1,20	0,70	4,46

ствуют об устойчивости ионитов к действию кислот, щелочей и воды. Так, они практически не претерпевают деструкции при длительном (240 час.) воздействии на них при 20° 1 M азотной, 2,5 и 5 M серной кислот, 5 M раствора щелочи и воды, а также (за исключением ионита 1) к окислителям (1 M перекиси водорода и 0,5 M раствору пербромата калия). Однако они неустойчивы уже при комнатной температуре к 3 и 5 M азотной кислоте. Действие на смолы кислот и окислителей в ряде случаев сопровождается увеличением полной обменной емкости (ПОЕ) с одновременным умень-

Таблица 2
Влияние температуры на ПОЕ и уменьшение веса ионитов
(Время нагревания 10 час.)

T, °C	Ионит 1 *		Ионит 8	
	ПОЕ после нагревания, мг-экв/г	потеря веса, %	ПОЕ после нагревания, мг-экв/г	потеря веса, %
150	5,86	4,1	4,58	9,45
200	5,31	6,18	4,01	10,93
250	3,88	12,0	2,13	11,41

* Здесь и в табл. 3, 4 номера ионитов соответствуют номерам образцов в табл. 1.

Таблица 3
Устойчивость ионитов к действию кислот, щелочей и окислителей

Среда	T, °C	Время, часы	Ионит 1		Ионит 7		Ионит 12	
			ПОЕ, мг-экв/г	уменьшение веса, %	ПОЕ, мг-экв/г	уменьшение веса, %	ПОЕ, мг-экв/г	уменьшение веса, %
HNO ₃ , 1 M	20	240	5,88	2,6	3,91	0,5	6,36	1,7
3 M	20	240	5,81	2,3	Деструкция	—	—	—
5 M	20	240	Деструкция	—	Деструкция	—	—	—
H ₂ SO ₄ , 2,5 M	20	240	5,86	2,7	3,50	0,5	6,02	0,7
5 M	20	240	5,85	2,3	3,84	0,5	5,98	0,5
NaOH, 5 M	20	240	6,06	2,8	3,47	0,4	6,11	1,8
Вода	20	240	6,00	3,0	3,33	0,0	5,50	1,3
H ₂ O ₂ , 1 M	20	240	4,80	67,0	3,5	5,2	6,57	11,1
KBrO ₃ , 0,5 M	20	240	—	—	3,63	3,4	7,03	20,1
HNO ₃ , 1 M	100	10	7,03	80,5	3,42	77,9	—	—
3 M	100	10	Деструкция	—	Деструкция	—	—	—
H ₂ SO ₄ , 5 M	100	10	6,00	1,3	4,09	3,3	—	—
NaOH, 5 M	100	10	5,97	1,5	4,09	3,3	—	—
Вода	100	10	5,75	2,8	3,15	0,4	—	—
H ₂ O ₂ , 1 M	100	10	Деструкция	—	4,59	32,1	—	—

Таблица 4
СОЕ и набухаемость смол

Ионит, №	Набухаемость, %				Ионит, №	Набухаемость, %					Ионит, №	Набухаемость, %					
	COE, ммоль/г	Cu ²⁺	Co ²⁺	вода		2 н. HCl	1 н. NaOH	Cu ²⁺	Co ²⁺	вода		2 н. HCl	1 н. NaOH				
4	3,68	2,08	23	17	107												
6	3,60	1,35	27	19	147	12	3,67	1,59	35	25	153						
7	3,56	1,19	40	27	160	14	3,62	1,24	53	23	140						
11	2,25	0,96	13	10	97	15	3,68	1,05	10	23	137						

шением их веса, что обусловлено, по всей вероятности, образованием на месте разрыва цепи карбоксильных групп. Набухаемость ионитов зависит от природы среды (табл. 4): они хорошо набухают в щелочной (1 н. NaOH) и плохо — в кислой (2 н. HCl) средах и воде. На это свойство смол также оказывает влияние природа и количество спивающего агента (табл. 1 и 4). Иониты 4 и 11 (спивающий агент — фенол) отличаются большой механической прочностью и меньшей набухаемостью, чем смолы, полученные

в тех же условиях, но в присутствии резорцина (например, ионит 7). При увеличении содержания резорцина или фенола в реакционной смеси образуются смолы с меньшей набухаемостью, что связано с образованием более сплошной структуры. Иониты 1–14 являются сильными кислотами. Смолы, содержащие аминоалкилфосфоновые кислоты — двухосновные кислоты с pH 5,1–5,3 и 8,5, в то время как иониты с аминофосфиновыми группами являются одноосновными кислотами.

Наличие остатков фосфиновых, фосфоновых кислот и их эфиров обуславливает ионообменные свойства продуктов конденсации: их ПОЕ по 0,1 н. KOH или NaOH составляет в зависимости от природы хелатообразователя и условия конденсации 3,28–6,33 мг-экв/г (Н-форма) (табл. 1), статистическая обменная емкость (СОЕ) по Co^{2+} 0,96–2,08 м-моль/г (Na-форма) и СОЕ по Cu^{2+} 2,25–3,68 м-моль/г (Na-форма) (табл. 4).

Наличие фениламиногрупп сообщает этим смолам слабоосновные свойства: титрование ионитов (в Na-форме) 0,1 н. соляной и серной кислотами показало, что они способны сорбировать 0,3–0,4 мг-экв/г анионов этих кислот.

Конденсационные смолы с аминофосфоновыми и аминофосфонатными группами. К анилиноалкилфосфоновой кислоте или ее эфиру добавляли 20%-ный водный раствор NaOH, резорцин или фенол и смесь перемешивали до получения раствора. К последнему при энергичном перемешивании прибавляли 35–37%-ный раствор формальдегида. Реакционную массу перемешивали при 20° 1 час и медленно (за 20–30 мин.) нагревали до 100° (в случае резорцина) или до 170° (при использовании фенола), при этом происходило быстрое затвердевание. Твердый продукт (еще не охлажденный) измельчали растиранием в ступке, просеивали через сито и отбирали фракцию зерен размером 0,25–1 мм, которые промывали 8 час. 1 н. раствором NaOH, 8 час. 2 н. раствором HCl и водой до отсутствия ионов хлора. Получали окрашенные в темно-коричневый цвет, не растворимые в воде, спирте, ацетоне и других органических растворителях смолы. Выход, состав ПОЕ по 0,1 н. KOH или NaOH, а также соотношение реагентов приведены в табл. 1.

Конденсационные смолы с аминофосфиновыми группами. К 35 мл 20%-ного водного раствора NaOH добавляли 7,4 г (0,03 моля) α -анилиновензилфосфонистой кислоты и 0,06 (или 0,12) моля сшаивающего агента. Реакционную массу тщательно перемешивали 2–3 мин., добавляли 37%-ный раствор формальдегида, перемешивали 1 час при 20° и 1 час при 100°. Образавшийся полутвердый продукт измельчали и нагревали 3 часа при 120° (если использовали резорцин) или при 170° (в случае фенола), промывали 1 н. раствором щелочи до обесцвечивания фильтрата, 2 н. HCl и водой до отсутствия ионов хлора, сушили до постоянного веса при 100°. Соотношение реагентов, выход и состав смол представлены в табл. 1.

Аналогично из оксиметил- α -анилиновензилфосфиновой кислоты и формальдегида получали ионит 12 (табл. 1).

Оксиметил- α -анилиновензилфосфиновая кислота. К смеси 12,4 г (0,05 моля) α -анилиновензилфосфонистой кислоты и 40 мл воды прибавляли при перемешивании 10 мл 37%-ного раствора формальдегида. Реакционную массу кипятили 1 час, осадок отделяли, промывали водой, сушили в вакууме и получали 10,8 г (90%) оксиметил- α -анилиновензилфосфиновой кислоты, т. пл. 152–156°.

Найдено, %: N 5,07; 5,01; P 11,33; 11,38; $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$. Вычислено, %: N 5,05; P 11,19.

Окрашенные в светло-зеленый цвет кристаллы в спирте, диоксане, ацетонитриле, нерастворимы в бензоле, ацетоне и воде.

β -Анилиноэтилфосфоновая кислота. 0,2 моля β -хлорэтилфосфоновой кислоты и 1 моль анилина нагревали в токе азота при 100–120° 10 час. Реакционную массу подщелачивали 10%-ным раствором щелочи, избыток анилина отгоняли с водяным паром. Остаток нейтрализовали до pH 8 1 н. HCl и упаривали на водянной бане. Остаток охлаждали, подкисляли HCl по конго, осадок перекристаллизовывали из дихлорэтана и получали β -анилиноэтилфосфоновую кислоту, выход 72%, т. пл. 198–201°.

Найдено, %: P 16,25; 16,31; N 7,37; 7,29; $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NO}_3\text{P}$. Вычислено, %: P 16,75; N 7,56.

Поступила в редакцию
11 XI 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. N. Kreutzkamp, W. Mengel, Arch. Pharm., 295, 773, 1962.
2. А. Н. Пудовик, С. А. Терентьева, Э. С. Баталова, Докл. АН СССР, 175, 616, 1967.
3. V. Yagodic, Chem. Ber., 93, 2308, 1960.