

## ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1978

УДК 541(64+183.12):547.241

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ОЛЕОФИЛЬНЫХ  
ФОСФОНОВОКИСЛОТНЫХ КАТИОНИТОВ*Макарова С. Б., Пахомова Э. М., Шабанова Н. В.,  
Есина Г. Н., Жаданов Б. В.*

Синтезированы олеофильные фосфоновокислотные катиониты на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, ацилированных хлорангидридами карбоновых кислот. Методом ИК-спектроскопии исследовано их строение, определены коэффициенты набухания в некоторых органических растворителях, рассчитаны кажущиеся константы ионизации катионитов; установлено, что длина ацильного радикала не влияет на их кислотность.

Олеофильные катиониты обладают по сравнению с обычными повышенной набухаемостью в органических и водно-органических средах. Такие иониты весьма перспективны, так как могут найти применение в аналитической химии, в органическом катализе, при очистке органических жидкостей и в других процессах [1-4].

Нами синтезирован ряд фосфоновокислотных олеофильных катионитов на основе сополимеров стирола с 2% *n*-дивинилбензола (СДВ-2п). Ацилирование СДВ-2п проводили следующими хлорангидридами: уксусным, *n*-валериановым, капроновым, энантовым, каприловым, пеларгоновым, каприновым, лауриновым и стеариновым по реакции Фриделя - Крафтса в присутствии хлористого алюминия [5, 6]. Соотношение реагентов при ацилировании: на 1 моль сополимера - 1,8 моля хлорангидрида, 1,75 моля хлористого алюминия и 1,2 моля дихлорэтана. Температура реакции 40°, продолжительность 4 часа.

Непрореагировавшие хлорангидриды, содержащиеся в сополимере, экстрагировали в аппарате Сокслета спирто-бензолово-апетоновой смесью (1:1:1).

Отсутствие взаимодействия сополимера с дихлорэтаном в указанных условиях подтверждено данными элементного анализа и ИК-спектроскопии: во всех полученных образцах хлор не обнаружен, в ИК-спектрах отсутствует полоса поглощения C-Cl при 675  $\text{cm}^{-1}$  [7].

Таблица 1

## Элементный состав ацилированных сополимеров

Ацилирующий агент	Содержание, %			
	С		Н	
	вычислено	найдено	вычислено	найдено
CH <sub>3</sub> COCl	82,37	82,0	6,85	7,1
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> COCl	83,11	81,4	8,50	8,4
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> COCl	83,29	83,1	8,90	8,7
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> COCl	83,44	83,2	9,24	9,1
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COCl	83,58	83,3	9,54	9,5
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> COCl	83,70	77,8	9,81	9,8
<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COCl	83,81	82,3	10,05	10,0
<i>n</i> -C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COCl	83,99	80,3	10,46	9,4
<i>n</i> -C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COCl	84,38	83,7	11,33	11,2

Таблица 2  
Коэффициенты набухания ацилированных сополимеров

Растворитель	Диэлектрическая проницаемость $\epsilon$	Коэффициент набухания (мл/м.д) сополимеров, содержащих ацильный радикал						
		Уксусный	$\eta$ -валериановый	каприновый	энантогидрорадикальный	поларогидрорадикальный	лауриновый	стеариновый
Метанол	32,63	1,2	1,1	1,0	1,2	1,0	1,2	1,1
Этанол	25,80	1,2	1,4	1,3	2,3	1,1	1,2	1,3
Ацетон	20,70	1,5	2,0	1,8	1,8	1,8	1,6	1,8
Дихлорэтан	10,36	2,5	2,8	3,2	3,0	2,9	3,0	2,4
Хлороформ	5,10	2,5	3,3	3,0	3,2	—	—	—
ДМФ	2,35	1,8	2,0	2,6	1,8	1,4	1,4	1,3
Диоксан	2,31	2,0	2,2	2,3	2,0	2,6	1,4	2,1
Бензол	2,28	2,3	3,0	2,6	3,2	2,8	2,4	2,8

Полноту прохождения реакции ацилирования исходных сополимеров контролировали по изменению содержания углерода и водорода (табл. 1) и по ИК-спектрам.

С целью получения олеофильных катионитов с фосфоновыми группировками ацилированные сополимеры фосфорилировали треххлористым фосфором в присутствии  $AlCl_3$ , гидролизовали и окисляли 25–27%-ной азотной кислотой [6].

ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-20. Образцы запрессовывали в таблетки с КBr.

В ИК-спектрах ацилированных сополимеров наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения монозамещенных бензольных колец с максимумами при  $700$  и  $760\text{ см}^{-1}$  (бсн монозамещенного бензольного ядра) и появление полос поглощения *пара*-дизамещенного бензольного кольца с максимумом при  $830\text{ см}^{-1}$  (бсн дизамещенного бензольного кольца), а также полос большой интенсивности с максимумом при  $1685\text{ см}^{-1}$ , обусловленных валентными колебаниями карбонильной группы ацила ( $\nu_{C=O}$ ), (рис. 1) [7].

В табл. 2 приведены коэффициенты набухания  $K_n$  ацилированных сополимеров в некоторых органических растворителях. Для ацилированных сополимеров характерно возрастание коэффициентов набухания с уменьшением полярности растворителя. В приведенном ряду исключение составляет дихлорэтан и хлороформ, где наблюдаются наибольшие значения коэффициентов набухания. С увеличением длины ацильного радикала до  $C_5$ – $C_8$  набухаемость сополимеров возрастает.

В ИК-спектрах олеофильных фосфоновокислотных катионитов наблюдаются полосы поглощения, характеризующие как фосфоновые, так и ацильные группировки: дублет с максимумами при  $940$  и  $1000\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_s$  и  $\nu_{as}$   $P(OH)_2$ ); широкая интенсивная полоса в интервале  $1150$ – $1200\text{ см}^{-1}$  с несколькими максимумами, обусловленная валентными колебаниями фосфильной группы ( $\nu_{P=O}$ ), атом кислорода которой участвует в образовании водородных связей различной силы, и полоса поглощения с максимумом при  $1685\text{ см}^{-1}$ , вызванная валентными колебаниями карбонильной группы ( $\nu_{C=O}$ ) ацильного радикала (рис. 2, спектр 1) [8].

Однако в ИК-спектрах некоторых образцов фосфоновокислотных олеофильных катионитов, например с лауриновым радикалом, имеются полосы с максимумом в области  $1710\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ) и около  $1260\text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{C=O}$ ), характерные для карбоксильной группы [3]. Это обусловлено тем, что при окислении фосфиновых групп в фосфоновые азотной кислотой в некоторых случаях ацильные группировки частично окисляются в карбоксильные (рис. 2, спектр 2).

В связи с этим обстоятельством в дальнейшем в качестве окислителя использовали перекись водорода, что дало возможность получать фосфоновокислотные олеофильные катиониты, не содержащие карбоксильных групп.

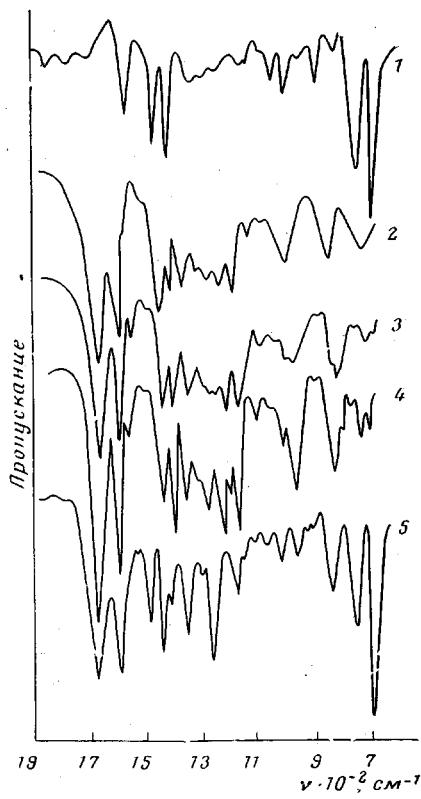


Рис. 1

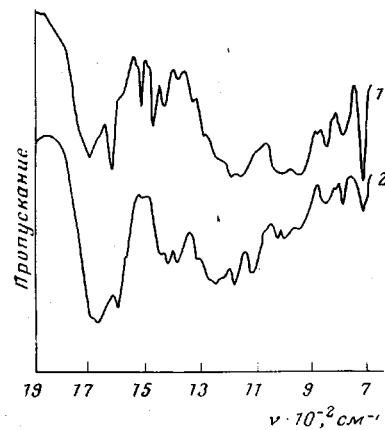


Рис. 2

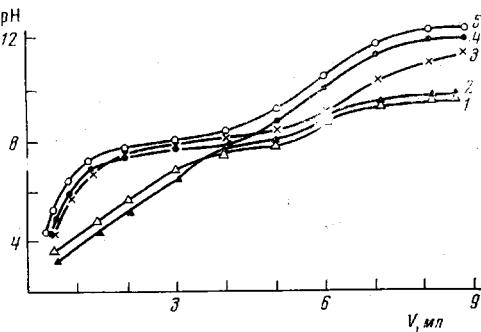


Рис. 3

Рис. 1. ИК-спектры:

1 — СДВ-2П, 2—5 — СДВ-2П, ацилированного хлорангидридами: лауриновым (2), пальмареновым (3), энантовым (4), уксусным (5)

Рис. 2. ИК-спектры олеофильных фосфонокислотных катионитов с уксусным (1) и лауриновым (2) радикалами

Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования 0,1 н. раствором NaOH олеофильных фосфонокислотных катионитов, содержащих: уксусный (1), капроновый (2), энантовый (3), пальмареновый (4) и лауриновый радикалы (5)

Коэффициенты набухания фосфонокислотных катионов в некоторых органических растворителях приведены в табл. 3. Коэффициенты набухания синтезированных катионитов от полярности растворителя практически не зависят. Наибольшее значение  $K_h$  наблюдается для ионитов с длиной радикалов от  $C_4$  до  $C_8$ . Из полученных величин  $K_h$  следует, что фосфонокислотные олеофильные катиониты можно использовать для работы в широком наборе растворителей.

Синтезированные олеофильные фосфонокислотные катиониты имеют полную обменную емкость по 0,1 н. NaOH в пределах 3,2—4,5 мг-экв/г (табл. 3) за исключением катионита со стеариновым радикалом (2,2 мг-экв/г). Это связано, очевидно, с меньшей степенью фосфорилирования сополимера, содержащего стеарильные группировки, так как стерические препятствия, возникающие со стороны этих групп, гораздо больше, чем у других ацильных группировок.

Кислотные свойства синтезированных катионитов были установлены методом потенциометрического титрования (0,1 н. NaOH) в водно-спиртовых средах. Из кривых потенциометрического титрования (рис. 3) были рассчитаны значения  $pK_1$  и  $pK_2$  (табл. 4).

Таблица 3

## Свойства олеофильных фосфоновокислотных катионитов и катионита КРФ-2п\*

Катионит	Ацильный радикал	Коэффициент набухания Н-формы катионита (мл/мл) в растворителе									Емкость по 0,1 н. NaOH, мл/г-экв/2
		вода	метанол	этанол	акетон	дихлорэтан	хлорформ	ДМФ	диоксан	бензол	
КРФ-2п Олеофильные катиониты с фосфоновыми группировками	»	1,7	1,7	1,4	1,2	1,0	1,0	2,6	1,2	1,0	9,8
	Уксусный	1,0	1,3	1,5	1,8	1,8	1,8	2,2	1,2	1,2	4,3
	«-Валериановый	1,0	2,1	—	2,8	2,0	—	2,2	2,5	1,1	4,0
	Капроновый	1,0	—	1,7	1,2	1,7	2,1	3,3	1,7	2,2	3,6
	Энантовый	1,0	2,2	2,2	2,6	2,4	2,2	3,0	2,6	1,6	3,4
	Пеларгоновый	1,0	—	2,9	1,6	1,5	1,7	3,6	2,3	1,3	3,4
	Каприновый	1,0	1,2	—	1,8	2,0	—	1,8	1,8	1,4	3,3
	Лауриновый	1,0	—	1,3	1,3	1,3	1,8	2,6	2,0	1,2	3,2
	Стеариновый	1,0	1,2	—	1,2	1,4	—	1,4	1,2	1,1	2,2

\* КРФ-2п — катионит с фосфоновокислотными группировками на основе сополимера СДВ-2п.

Таблица 4

## Значения констант ионизации фосфоновокислотных олеофильных катионитов

Ацильный радикал	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>	Ацильный радикал	pK <sub>1</sub>	pK <sub>2</sub>
Уксусный	4,6	7,9	Пеларгоновый	5,2	8,0
Капроновый	4,8	7,7	Лауриновый	5,8	8,1
Энантовый	5,8	7,6			

Из полученных значений констант ионизации следует, что олеофильные катиониты обладают более слабыми кислотными свойствами, чем фосфоновокислотный катионит КРФ-2п (pK<sub>1</sub>=3,0; pK<sub>2</sub>=7,0).

Слабые кислотные свойства, присущие олеофильным катионитам с фосфоновыми группировками, можно объяснить прежде всего наличием в матрице ацильных группировок, затрудняющих ионизацию фосфоновых группировок.

Всесоюзный научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ

Поступила в редакцию  
13 VII 1977

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Gregor, G. Hoesschele, J. Potenza, A. Tsuk, K. Feinland, M. Shida, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5525, 1965.
2. A. Tsuk, H. Gregor, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5534, 1965.
3. A. Tsuk, H. Gregor, J. Amer. Chem. Soc., 87, 5538, 1965.
4. Ю. В. Шостенко, И. С. Симон, Т. А. Плетнева, Т. Н. Губина, А. С. Заводовская, Е. И. Люстгаартен, Ж. физ. химии, 52, 123, 1976.
5. С. Б. Макарова, Э. М. Пахомова, О. В. Бабина, Е. В. Егоров, Пласт. массы, 1969, № 8, 15.
6. С. Б. Макарова, Э. М. Пахомова, О. В. Бабина, Е. В. Егоров, Авт. свид. 280239, 1969; Бюлл. изобретений, 1970, № 28, 110.
7. Л. Веллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Г. Цундель, Гидратация и межмолекулярное взаимодействие, «Мир», 1972, стр. 29.

STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES  
OF OLEOPHILIC PHOSPHONIC CATIONITES

*Makarova S. B., Pakhomova E. M., Shabanova N. V.,  
Esina G. N., Zhadanov B. V.*

/      Summary

Oleophilic phosphonic cationites have been synthesized on the basis of styrene-divinylbenzene copolymers acylated by carboxylic acid chlorides. Their structure has been examined by IR-spectroscopy. The swelling coefficients in some organic solvents have been determined. The apparent dissociation constants of the cationites obtained have been calculated. The acyl radical length has been found to have no effect on their acidity.