

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1979

УДК 541(64+183.12)

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЙ КАТИОННIT С АСПАРАГИНАТНЫМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППИРОВКАМИ

Синявский В. Г., Корниенко Р. А., Дзюбенко А. В.

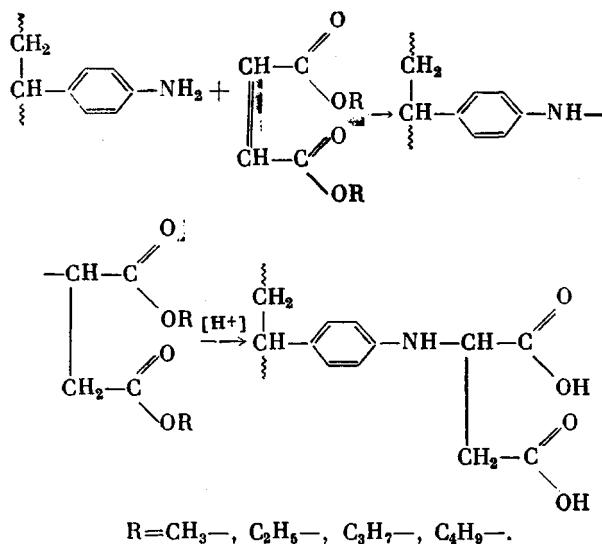
Разработан метод получения комплексообразующего катионита с аспарагинатными функциональными группировками. Сшитая N-(полистирилен)аспарагиновая кислота получена на основе смешанного амино-полистирола и диметилмалеината. Изучены оптимальные условия синтеза ионита и его физико-химические свойства. Проведено сравнение сорбционных характеристик промышленных смол КУ-2-8, КБ-4п-2 и смолы N-(полистирилен)аспарагиновой кислоты. Выявлено, что в сравнимых условиях синтезированый катионит проявляет ярко выраженную избирательность к ионам меди из концентрированных растворов солей щелочных металлов.

Комплексообразующие иониты, обладающие повышенной селективностью, представляют значительный интерес, поскольку применение таких ионитов для концентрирования и извлечения редких, рассеянных и редкоземельных металлов и для других целей позволяет резко увеличить эффективность указанных процессов. По механизму сорбции ионов различных металлов комплексообразующие смолы делятся на несколько классов. Наиболее широко исследованы хелатные смолы, в частности смолы с аминоалкиленкарбоновыми группами. Для получения катионитов с аминоалкиленкарбоновыми группами в качестве исходных продуктов используют смешанные галогенметилированные полистиролы. Последующее их аминирование и карбоксиметилирование приводит к получению смол с аминоацетатными группами [1]. Описан катионит с аспарагиновыми группами, полученный полимеризацией диэтилового эфира N-винилбензиласпарагиновой кислоты с последующим гидролизом сложноэфирных группировок [2, 3].

Представляло интерес синтезировать катионит без метиленового мостика между ядром и функциональной группировкой, поскольку наличие такой метиленовой группы значительно влияет на константу ионизации карбоксильных групп и на процесс комплексообразования с их участием. Особенностью этого способа синтеза является то, что образование амино-дикарбоксильных группировок происходит в одну стадию [4].

Цель настоящей работы — синтез смолы N-(полистирилен)аспарагиновой кислоты на основе смешанного амино-полистирола и диалкиловых эфиров малеиновой кислоты, изучение структуры, ионообменных свойств катионита, а также возможности его применения.

В основу метода положена способность аминов присоединяться по двойным связям производных непредельных карбоновых кислот, в частности эфиров малеиновой кислоты [5]. Процесс получения катионита проводили по следующей схеме:



Исходные сшитые аминосополимеры были получены сополимеризацией 4-аминостирола с дивинилбензолом, а также аминированием гранульного сополимера стирола и дивинилбензола. Для облегчения диффузии молекул реагента в гранулы сшитого аминосополистирола процесс карбоксиметилирования проводили в среде органического растворителя, который подбирали, учитывая степени набухаемости сшитого аминосополистирола и набухаемости эфирных форм карбоксиметилированного сополимера.

Наиболее подходящими растворителями оказались бензол, диоксан, хлороформ. В качестве агента карбоксиметилирования использовали диэтиловый, дипропиоловый, дигидрофталевый и диметиловый эфиры малеиновой кислоты. Последний оказался предпочтительнее, что связано, очевидно, с величиной указанных алкильных радикалов. Катионты, полученные при обработке аминосополистирола эфирами высших спиртов, имеют худшие ионообменные показатели (табл. 1).

Для ускорения реакции карбоксиметилирования использовали катализические количества пиридина, применение которого значительно увеличивает скорость реакции, позволяет сократить ее время с 50 до 15–20 час.

Обработку сшитого аминосополистирола диметиловым эфиром малеиновой кислоты проводили при перемешивании на кипящей водяной бане в течение 5, 10, 20 и 50 час. в различных средах. Контроль за превращением аминогрупп в сложноэфирные группировки осуществляли по изменению обменной емкости по соляной кислоте, результатам элементного анализа, а также с помощью ИК-спектроскопии.

Предварительные исследования показали, что при соотношении реагентов 1 : 4–10, времени реакции 15–20 час. и температуре 80–100° значительные количества аминогрупп превращаются в аминокарбоксилатные. Так, например, емкость по 0,1 н. соляной кислоте исходного аминосополистирола составляла 5,8–7,2 мг-экв/г, а после 20-часовой обработки диметилмалеинатом емкость уменьшалась вдвое – до 3,2–3,5 мг-экв/г, что соответствует 80–85%-ной степени превращения. Дальнейшее превращение эфирной формы смолы осуществляли гидролизом 15%-ной серной кислотой в течение 15–20 час.

ИК-спектры сшитого диметил-N-(полистирилен)аспарагината (рис. 1, спектр 2) содержат характеристические полосы сложноэфирного фрагмента в области 1750–1730 cm^{-1} , а в гидролизованных формах полоса сложноэфирной группы исчезает и появляется область, в которой идет поглощение карбоксильной группы при 1620–1630 cm^{-1} , в то время как COOH-группы карбоновых кислот поглощают в области 1640–1680 cm^{-1} .

Таблица 1

Зависимость свойств спитой N-(полистирилен)аспарагиновой кислоты от условий синтеза в среде бензола при 80°
(Гидролиз эфирной формы проводили 15%-ной H₂SO₄ при кипячении в течение 18–20 час.)

Время реакции, часы	Влажность ионита, %	Набухаемость, об. %	СОЕ, мг-экв/г	
			по 0,1 н. HCl	по 0,1 н. NaOH
5	7–10	16–19	4,9–5,2	3,3–3,5
10	9–12	18–20	—	4,4–4,7
50	11–13	20–22	3,3–3,5	5,6–5,7
20	10–11	18–21	4,1–4,2	4,3–4,6
20 *	12–14	21–23	3,2–3,6	5,5–5,6
20 **	9–11	18–20	3,9–4,1	4,7–4,9

* Использовано 5% пиридина в качестве катализатора.

** Растворитель — диоксан, температура 100°.

Таблица 2

Некоторые свойства спитой N-(полистирилен)аспарагиновой кислоты

Характеристика продукта *	Показатели
Влажность, вес. %	13–15
Набухаемость, об. %	38–40 (pH 1) 63–65 (pH 7) 95–100 (pH 13)
СОЕ Н-формы, мг-экв/г: по 0,1 н. NaOH по CuCl ₂ по NiCl ₂ по CoCl ₂	5,5–5,7 5,6–5,7 (pH 4,0) 1,7–1,75 (pH 3,7) 1,25–1,37 (pH 3,7)
Динамическая обменная емкость по CuCl ₂ , мг-экв/г	4,9–5,12 (pH 4,8)
Каждующиеся значения констант ионизации, pH ₁ pH ₂	5,0 10,6

* Найдено, %: C 60,50; H 4,90; N 5,25. C₁₂H₁₃NO₄. Вычислено, %: C 61,30; H 5,54; N 5,95.

Такое понижение частоты поглощения карбоксильной группы обусловлено увеличением полярности последней, а также существованием внутримолекулярной водородной связи [6].

Некоторые физико-химические свойства спитой N-(полистирилен)аспарагиновой кислоты приведены в табл. 2.

Синтезированная спитая N-(полистирилен)аспарагиновая кислота представляет собой гранулы неправильной формы, диаметром 0,1–0,25 мм от светло-желтого до коричневого цвета.

Данные элементного анализа, ИК-спектроскопии и ионообменные свойства полученного катионита свидетельствуют о том, что в найденных условиях степень превращения аминогрупп в аспарагинатные достаточно велика и составляет 75–80 %. Спитая N-(полистирилен)аспарагиновая кислота по своей природе относится к полиамфолитам. Об этом свидетельствуют обменные емкости по кислоте и по щелочи, набухаемость в кислых (35–40 % при pH 2–4) и щелочных средах (70–100 % при pH 10–12) (рис. 2). Набухаемость в органических растворителях зависит от полярности растворителей и колеблется от 60 до 200–250 %.

Зависимость обменной емкости по меди, никелю и кобальту от pH среды, представленная на рис. 2, свидетельствует о том, что этот катионит

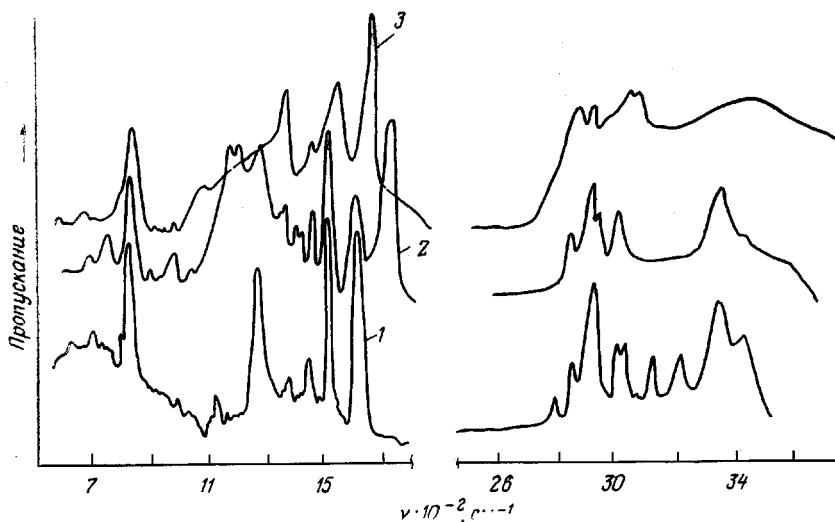


Рис. 1. ИК-спектры аминосополистирола (1), сшитого диметил-N-(полистирилен)-аспарагината (2) и сшитого N-(полистирилен)аспарагиновой кислоты (3)

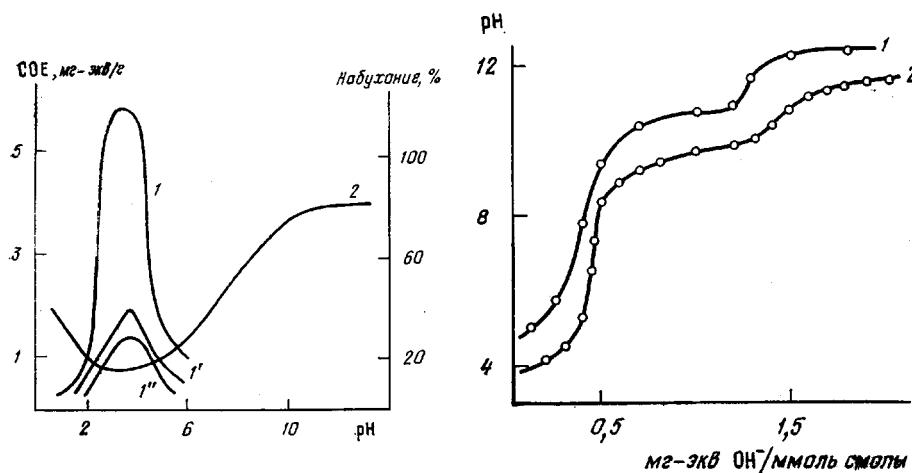


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость емкости по металлам ($1-1''$) и набухаемости (2) N-(полистирилен)аспарагиновой кислоты от pH среды: $1 - \text{Cu}^{2+}$, $1' - \text{Ni}^{2+}$, $1'' - \text{Co}^{2+}$

Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования: 1 – сшитой N-(полистирилен)аспарагиновой кислоты; 2 – N-бензиласпарагиновой кислоты

проявляет максимальные сорбционные характеристики при pH 2–5, в отличие от известных полиамфолитов, например ХКА-2 [7], которые проявляют максимальные сорбционные способности при pH 6–8. Это свойство смолы может быть использовано для эффективного разделения металлов.

С целью изучения функциональности катионита было проведено потенциометрическое титрование сшитой N-(полистирилен)аспарагиновой кислоты и низкомолекулярной N-бензиласпарагиновой кислоты, синтезированной обработкой бензиламина диметилмалеинатом с последующим гидролизом 20%-ной H_2SO_4 .

Из кривых потенциометрического титрования, представленных на рис. 3, следует, что катионит и его низкомолекулярный аналог имеют по

два перегиба, что соответствует двум карбоксильным группам, причем на титрование каждой из карбоксильных групп расходуются примерно эквивалентные объемы титрантов (с учетом кислотности функциональных групп). Это свидетельствует о том, что спицкая N-(полистирилен)аспартиновая кислота является монофункциональной, содержащей только аспартатные группы (каждые значения констант ионизации pK_1 5,0 и pK_2 10,6). Низкомолекулярная N-бензиласпартиновая кислота обладает более кислыми свойствами.

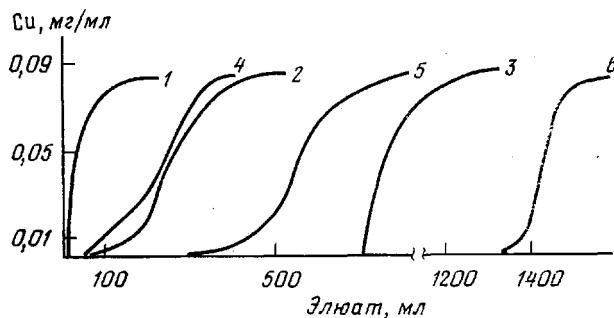


Рис. 4. Сорбция ионов меди из 10%-ного раствора NaCl (1-3) и 20%-ного NaNO_3 (4-6); $\text{Cu} : \text{Na} = 1 : 1300$ (1-3) и $1 : 1850$ (4-6); 1, 4 - катионит КУ-2-8; 2, 5 - катионит КБ-4п-2; 3, 6 - катионит ХКА-Асп

Представляло интерес изучить способность синтезированного катионита избирательно сорбировать ионы тяжелых металлов, например меди, из концентрированных растворов NaCl и NaNO_3 . Растворы пропускали через колонку ($d=10$ мм) с спицкой N-(полистирилен)аспартиновой кислотой в Na -форме и для сравнения через колонки с промышленными образцами КУ-2-8 и КБ-4п-2 (скорость фильтрации 0,25 л/час). Выходные кривые приведены на рис. 4.

Как следует из данных, представленных на рис. 4, сульфокатионит типа КУ-2-8 и катионит КБ-4п-2 практически не проявляет избирательности по отношению к ионам меди, поскольку медь содержится в первых же порциях фильтрата. Аналогичная картина наблюдается и при выделении меди из раствора азотнокислого натрия. Синтезированная N-(полистирилен)аспартиновая кислота проявляет ярко выраженную селективность даже при соотношении ионов меди к ионам натрия в растворе 1:1850. В очищенных растворах указанных солей ионы меди не обнаружены с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра типа «Сатурн», т. е. концентрация меди в них не превышает 0,005 мг/л.

Таким образом, синтезированная спицкая N-(полистирилен)аспартиновая кислота по своим ионообменным свойствам не уступает промышленным образцам так называемых универсальных ионитов, а по способности избирательно сорбировать ионы тяжелых металлов, значительно их превосходит. Учитывая указанные свойства катионита, его можно рекомендовать использовать для извлечения промышленно-ценных металлов (редких, рассеянных, редкоземельных) в гидрометаллургии, для выделения металлов из морских, вулканических и природных вод, для очистки растворителей и лекарственных веществ, в аналитической химии.

Спиртый аминополистирол получали сополимеризацией 4-аминостиrolа с 4-6% технического дивинилбензола в присутствии азо-бис-изобутиронитрила в течение 20-30 час. при температуре 110-130° в среде инертного газа. Применяли гранулы неправильной формы (0,1-0,25 мм), полученные путем дробления блоков аминополистирола [8].

Аминирование спиртого гранульного полистирола проводили через стадию нитрования сополистирола смесью концентрированных серной и азотной

кислот. Выделенный нитрополистирол восстанавливали двуххлористым оловом в спиртовых растворах соляной кислоты [9].

Диалкиловые эфиры малеиновой кислоты получали этерификацией малеиновой кислоты соответствующими спиртами [10]. Для модификации аминополистиролов использовали диметил-, диэтил-, ди-*n*-пропил- и дибутилмалеинаты с т. кип. 204–205, 221–222, 232–235 и 243–245° соответственно.

N-Бензиласпартовая кислота получена обработкой бензиламина диметилмалеинатом с последующим гидролизом сложноэфирных групп 20%-ной серной кислотой, т. разл. 150–153° [2, 3].

Спиртная *N*-(полистиролен) аспартовая кислота. Нагревали при перемешивании 10 г спиртного аминополистирола и 50 г диметилового эфира малеиновой кислоты в 100 мл диоксана в присутствии 0,5–1,0 г пиридина в течение 15–17 час. Смолу отфильтровывали, промывали горячим диоксаном (2×30 мл) и подвергали гидролизу 15%-ной серной кислотой в течение 48 час. Затем смолу отфильтровывали, последовательно обрабатывали 0,5 н. щелочью и 0,5 н. соляной кислотой, промывали водой до отрицательной реакции на ион хлора. Конец процесса гидролиза определяли по объемным емкостям отдельных проб.

Обработку аминополистирола диэтил- и дипропилмалеинатами, гидролиз их эфирных форм проводили по вышеупомянутой методике.

Влажность, набухаемость, статические емкости по щелочи, ионам тяжелых металлов определяли по методикам [11]. Зависимость емкости по ионам меди, никеля и кобальта от pH среды, кривые потенциометрического титрования снимали по методикам [12].

Институт коллоидной химии
и химии воды АН УССР

Поступила в редакцию
16 II 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Херинг, Хелатообразующие ионообменники, «Мир», 1971, стр. 51.
2. L. R. Morris, R. A. Mock, C. A. Marshall, J. H. Howe, J. Amer. Chem. Soc., 81, 377, 1959.
3. R. A. Mock, R. C. Calkins, C. A. Marshall, Пат. США 2980607, 1961; РЖХим, 1963, 77165П.
4. В. Г. Синявский, Р. А. Корниенко, О. Д. Куриленко, Авт. свид. 481628, 1974; Бюлл. изобретений, 1975, № 31.
5. А. П. Терентьев, А. Н. Кост, Сб. Реакции и методы исследования органических соединений, т. 2, Госхимиздат, 1952, стр. 49.
6. Дж. Беллами, Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул, «Мир», 1971, стр. 287.
7. Н. П. Цыганкова, В. И. Крахмалева, В. Г. Синявский, Сб. Химически активные полимеры и их применение, «Химия», 1969, стр. 92.
8. В. Г. Синявский, А. И. Турбина, М. Я. Романкевич, Докл. АН УССР, 12, 1622, 1962.
9. В. Г. Синявский, А. И. Турбина, М. Я. Романкевич, Методы получения химических реагентов и препаратов, ИРЕА, 1963, вып. 9, стр. 17.
10. Сб. Синтезы органических препаратов, т. 2, Госхимиздат, 1949, стр. 578.
11. К. М. Саладзе, А. Б. Пацков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960, стр. 85.
12. S. Chaberek, A. Martell, J. Amer. Chem. Soc., 74, 5052, 1952.

COMPLEXING CATIONITE WITH ASPARAGANIC FUNCTIONAL GROUPS

Sinyavsky V. G., Kornilenko R. A., Dzubenko A. V.

Summary

A method is elaborated to obtain complexing cationite with asparaginic functional groups. Crosslinked *N*-(polystyrene) asparaginic acid is obtained on the basis of cross-linked aminopolystyrene and dimethyl maleate. The optimum conditions for the ionite synthesis and its physicochemical properties are studied. A comparison is made of the sorption characteristics of KU-2-8 and KB-4p-2 grade industrial resins and crosslinked *N*-(polystyrene) asparaginic acid. It is found that under the conditions of comparison the cationite synthesized shows clearly expressed selectivity to copper ions in the concentrated solutions of alkali metal salts.