

УДК 541.64:542.952

**ЛИНЕЙНЫЙ И СПИТЫЙ ПОЛИВИНИЛБЕНЗИЛАМИН
И ЕГО НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Ергожин Е. Е., Халикова В. К., Мухитдинова Б. А.

Описан синтез поливинилбензиламина линейной и пространственной структуры путем конденсации хлорметилированных полистирола и сополимеров стирола с дивинилбензолом со смесью фталимида и карбоната калия. Показана возможность практического использования поливинилбензиламина для сорбции ионов переходных металлов. Рассчитаны константы устойчивости комплексов с ионами некоторых металлов.

Проблема синтеза высокомолекулярных соединений, содержащих первичную аминогруппу, представляет большой практический интерес из-за возможности использования их в качестве слабоосновных анионитов и комплексообразующих ионитов и для целей направленной химической модификации [1–4].

Слабоосновные аниониты на основе сополимеров винилбензиламина и дивинилбензола получают обработкой гранульных сополимеров N-ванилфталимида и дивинилбензола гидразингидратом [5] по методу Рейнольдса и Кеньона [6] с последующим нагреванием продукта в концентрированной соляной кислоте. Синтез исходного N-ванилфталимида сложен и включает три стадии [7]: синтез β -оксиэтилфталимида из фталевого ангидрида и моноэтаноламина, синтез β -ацетоксифталимида из β -оксиэтилфталимида и уксусного ангидрида и пиролиз β -ацетоксиэтилфталимида.

Ионообменники с первичной аминогруппой получают также нитрованием ПС и сополимеров стирола с диенами концентрированной азотной кислотой или смесью азотной и серной кислот [2] с последующим восстановлением нитропроизводных металлическим или двуххlorистым оловом в присутствии соляной кислоты. Полученные в жестких условиях сополимеры обладают низкой механической прочностью и неоднородностью функциональных групп из-за неполного восстановления нитропроизводных.

Известен способ получения низкомолекулярных первичных аминов по реакции Габриэля [8]. Возможность применения этой реакции для синтеза высокомолекулярных аминов представляет практический и теоретический интерес. Нами [9] разработан перспективный способ получения поливинилбензиламина различной структуры.

Цель настоящей работы — синтез ионообменников по реакции Габриэля на основе хлорметилированного ПС и его сополимеров с дивинилбензолом, исследование основных физико-химических характеристик полученных анионитов и их сорбционных свойств.

Синтез слабоосновных ионитов различной структуры осуществляли конденсацией хлорметилированных производных стирола со фталimidом в присутствии поташа с последующей обработкой раствором гидразингидрата [9–12]. Бензиламин получали по методике работы [13].

Обменную емкость синтезированных анионитов по ионам водорода и металлов определяли в статических условиях по разности концентраций их до контакта с ионитом и в равновесном состоянии.

Каждующиеся константы ионизации pK_a функциональных групп полученных сетчатых анионитов устанавливали потенциометрическим титрованием методом отдельных навесок [14]. Серию навесок по 0,2 г заливали 0,1 н. раствором соляной (или азотной) кислоты в 1 н. растворе $NaCl$ или $NaNO_3$, содержание кислоты изменяли от 0 до 10 мг-экв/г с интервалом 0,5 мг-экв/г анионита. После установления равновесия (24 ч) измеряли pH раствора.

Для определения состава и прочности комплекса потенциометрическое титрование сетчатого анионита проводили в присутствии соли переходного металла. Навески полимера заливали растворами солей металлов определенной концентрации и добав-

ляли различное количество 0,1 н. раствора кислоты в 1 н. растворе нейтральной соли. В равновесном растворе определяли pH и концентрацию металла трилонометрическим методом [15].

С целью исследования кислотно-основных характеристик линейного поливинилбензиламина (ПВБА) 15 мл раствора полимера концентрации 0,01 моль/л разбавляли 15 мл дистиллированной воды и титровали 0,1 н. раствором соляной кислоты.

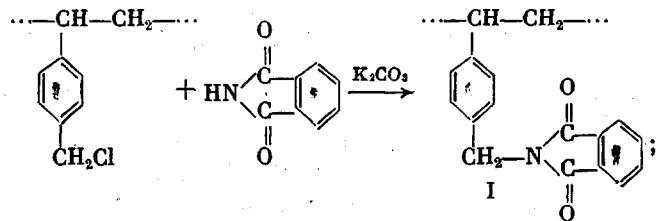
В присутствии ионов металла – комплексообразователя к 15 мл раствора полимера концентрации 0,01 моль/л приливали 15 мл 0,05 н. раствора соли и титровали кислотой в присутствии нейтральной соли.

Титрование ионитов на основе ПВБА проводили на потенциометре pH-340 при 22°. Ионная сила во всех экспериментах была постоянной и равной единице (NaNO_3 , NaCl). Титрование проводили в токе аргона.

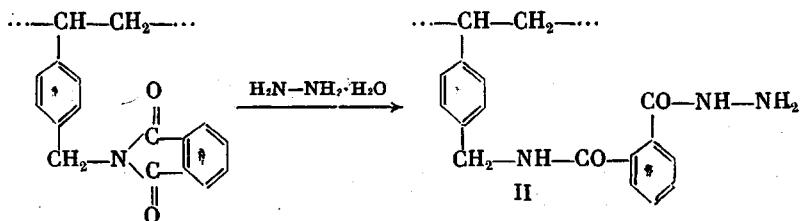
Константы устойчивости комплексов, образуемых ионитами на основе ПВБА с ионами некоторых переходных металлов, рассчитывали по методике работ [16, 17].

Результаты исследований по подбору условий конденсации хлорметилированных ПС и сополимеров стирола с дивинилбензолом со смесью фталимида и поташа показывают, что наиболее подходящим растворителем является ДМФ (конверсия исходных образцов составляет 87–93%). Использование других растворителей (этилового спирта, диоксана) не приводит к положительным результатам: реакция не идет совсем или со степенью превращения не более 7%. Высокий выход продукта в ДМФ связан с его высокой полярностью и лучшей набухаемостью в нем хлорметилированных сополимеров.

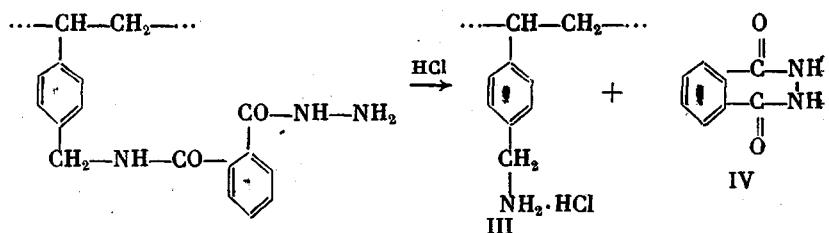
Синтез сетчатого ПВБА [10] включает следующие стадии: конденсацию хлорметилированных образцов с фталимидом в присутствии поташа в среде ДМФ (90°, 6 ч)



обработку продукта конденсации — поливинилбензилфталимида I избытком водного раствора гидразингидрата (90°, 1 ч), приводящую к расщеплению фталimidных циклов с образованием моногидразида поливинилбензилфталимидной кислоты с выходом не менее 96 %



гидролиз моногидразида II легко осуществляется 10%-ным раствором соляной кислоты



при температуре кипения в течение 1 ч с выделением солянокислой соли полиамина III и фталилгидразида IV.

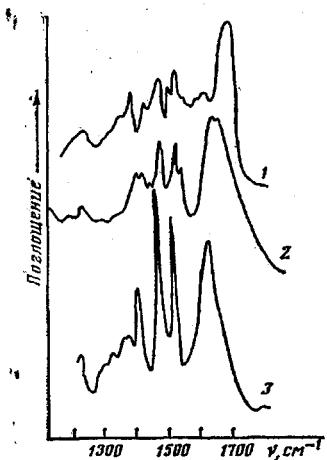


Рис. 1. ИК-спектры ПВБА линейной (1) и пространственной (2) структур, а также бензиламина (3)

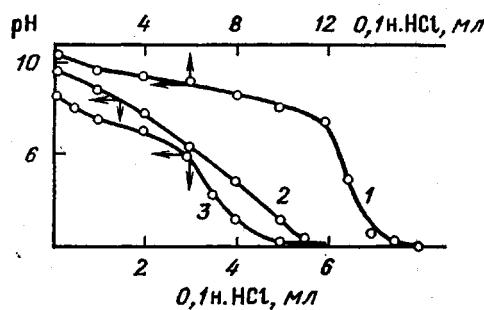


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования бензиламина (1), линейного (2) и сетчатого ПВБА (3)

Синтез линейного ПВБА [12] на основе хлорметилированного полистиrolа и фталимида в присутствии поташа проводят аналогично синтезу сетчатого ПВБА через стадию образования фталимидного производного с последующим расщеплением.

Изучение условий синтеза линейного поливинилбензилфталимида свидетельствует о том, что он образуется при взаимодействии хлорметилированного ПС со смесью фталимида и карбоната калия в среде свежеперегнанного ДМФ при 60° в течение 1–3 ч. Поливинилбензилфталимид представляет собой белый порошок, хорошо растворимый в ароматических и алифатических углеводородах, диоксане, ДМФ, галоидуглеводородах и нерастворимый в спиртах, ацетоне и воде. Раскрытие циклов поливинилбензилфталимида и отщепление фтаильного остатка происходит под действием избытка 85%-ного водного раствора гидразингидрата в среде ДМФ.

Из результатов кинетических исследований установлено, что конденсация хлорметилированного ПС со фталимидом является реакцией первого порядка с энергией активации 9,1 ккал/моль [12].

Исследование кислотно-основных характеристик линейного ПВБА, поведения его водных растворов при разбавлении в отсутствие и при наличии низкомолекулярного электролита, а также изучение электропроводности [12] подтверждают, что он является слабоосновным полизелектролитом.

В ИК-спектрах ПВБА и его низкомолекулярного аналога — бензиламина присутствуют характеристические полосы деформационных колебаний первичной аминогруппы (1640 cm^{-1}).

Согласно данным элементного анализа (найдено, %: C 71,81; H 7,85; N 9,4; вычислено, %: C 72,00; H 8,00; N 9,3) и ИК-спектроскопии (рис. 1), фрагменты ПВБА линейной и пространственной структур могут быть пред-

Таблица I
Кислотно-основные характеристики ПВБА и бензиламина

Амин	Аналитическая емкость, мг-экв/г	Обменная емкость мг-экв/г		α	m	pK_a
		по 0,1 н. HCl	из кривых титрования			
Сетчатый ПВБА	5,8	4,1	5,4	0,9310	1,50	7,4
Линейный ПВБА	4,3	—	3,9	0,8953	1,12	7,9
Бензиламин	7,3	6,5	7,0	0,9588	1,00	9,4

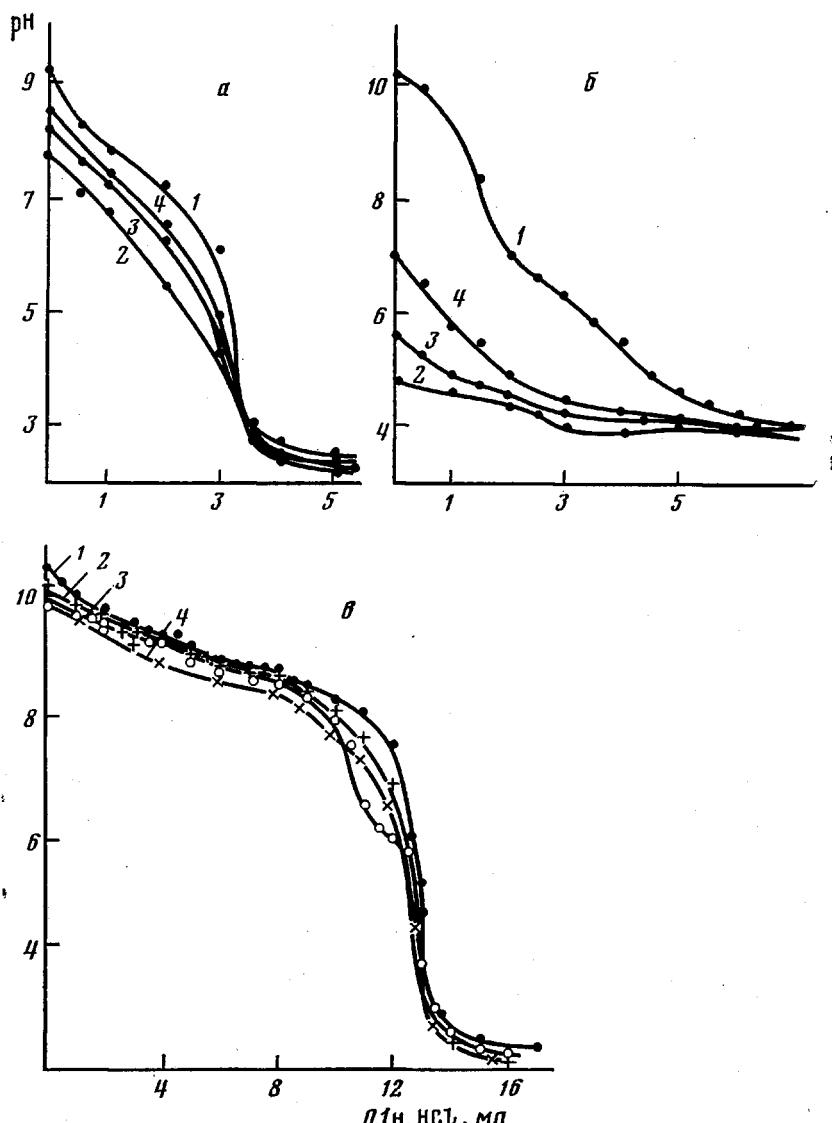
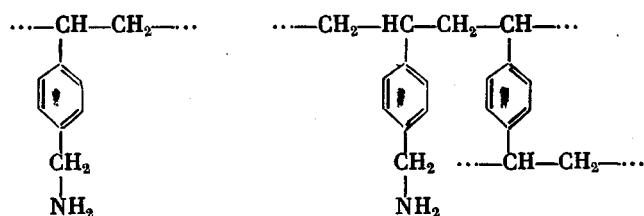


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования трехмерного (а), линейного ПВБА (б), а также бензиламина (в) в отсутствие (1) и в присутствии ионов Cu^{2+} (2), Ni^{2+} (3) и Co^{2+} (4)

ставлены следующим образом:



Из кривых потенциометрического титрования полиаминов и бензиламина (рис. 2) рассчитаны константы ионизации функциональных групп (pK_a) и эмпирический коэффициент m , характеризующий силу электростатического взаимодействия ионогенных групп в полимере.

Сопоставление значений pK_a и m полиаминов и бензиламина (табл. 1) свидетельствует о влиянии полимерной цепи и спивающего агента на основность активных групп. Основность трехмерного ПВБА ниже, чем ли-

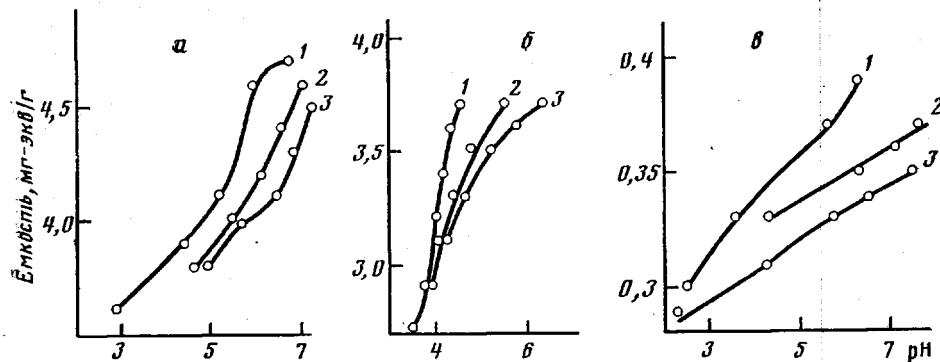


Рис. 4. Влияние pH среды на сорбционную способность сетчатого (а), линейного ПВБА (б), а также бензиламина (в) по ионам Cu^{2+} (1), Ni^{2+} (2) и Co^{2+} (3)

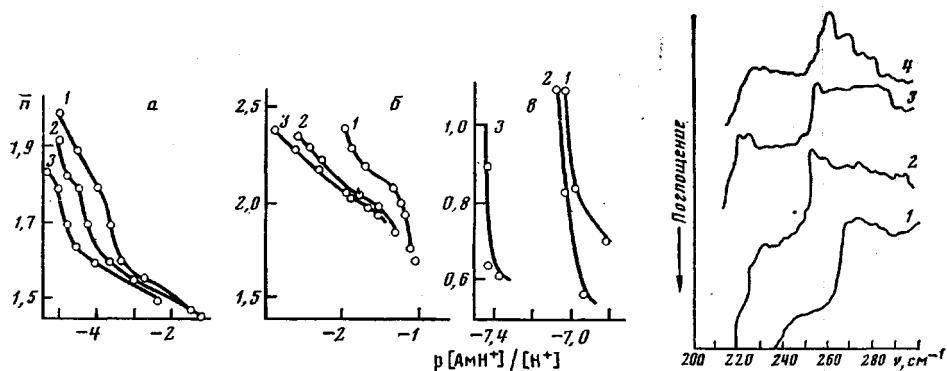


Рис. 5

Рис. 5. Кривые образования комплексов трехмерного (а), линейного ПВБА (б), а также бензиламина (в) с Cu^{2+} (1), Ni^{2+} (2) и Co^{2+} (3)

Рис. 6. ИК-спектры ПВБА (1) и ПВБА в присутствии Cu^{2+} (2), Ni^{2+} (3) и Co^{2+} (4) в области колебаний металл — азот

нейного макромолекулярного и низкомолекулярного (бензиламин) аналогов. Значения обменной емкости, определенные из данных потенциометрического титрования, больше приближаются к рассчитанным, что, по-видимому, обусловлено влиянием нейтральной соли (NaCl , NaNO_3), добавленной для создания фона.

Обменная емкость линейного ПВБА (3,9 мг-экв/г) ниже обменной емкости трехмерного ионита (5,4 мг-экв/г). Это, вероятно, можно связать с наличием в растворе линейного полимера макромолекулярных клубков, в которых значительная часть активных групп из-за стерических затруднений остается нереализованной. В трехмерном ПВБА изменению конформации при добавлении кислоты препятствует поперечная связь.

В отличие от ранее синтезированных полиаминов на основе нейрованного ПС и сополимеров стирола с дивинилбензолом [2] ПВБА обладает более высокой сорбционной способностью, что обусловлено наличием метиленовой группы. Устраняя эффект сопряжения атома азота и бензольного кольца и сводя его отчасти к индукционному, она способствует повышению основности и, следовательно, способности к связыванию ионов металлов.

Изучение сорбции ионов некоторых переходных металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) ПВБА линейной и пространственной структуры в сравнении с бензиламином показало, что наибольшее смещение точки эквивалентности кривых потенциометрического титрования (рис. 3) происходит в присутствии ионов меди, наименьшее — в случае ионов кобальта. Значительное уменьшение количества диссоциированных активных групп в присутствии ионов металлов свидетельствует о большем или меньшем сродстве металлов к атому азота полиамина и об их химическом взаимодействии. Ход

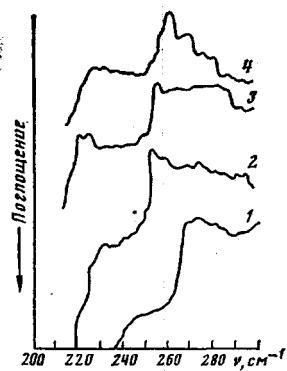


Рис. 6

Таблица 2

Влияние природы металла и сорбента на комплексообразующие свойства бензиламина и ПВБА

Амин	рН равновесного раствора			Обменная емкость, мг-экв/г		
	без металла	в присутствии			без металла	в присутствии
		Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺		
Сетчатый ПВБА	2,7	4,5	3,0	2,8	5,44	4,71
Линейный ПВБА	3,3	3,6	3,9	4,0	3,91	3,70
Бензиламин	3,1	3,9	3,7	5,2	8,52	0,39
					0,37	0,35

Таблица 3

**Константы устойчивости комплексов некоторых металлов с бензиламином и ПВБА линейной и пространственной структуры
([Me²⁺]=0,025 моль/л, ионная сила $\mu=1$)**

Амин	lg K		
	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺
Сетчатый ПВБА ($n=1,5$)	5,50	5,20	5,00
Линейный ПВБА ($n=2$)	6,60	6,30	6,10
Бензиламин ($n=1$)	2,10	1,96	1,70

кривых потенциометрического титрования полиаминов в присутствии ионов Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ позволяет представить следующий ряд сродства металлов к сорбенту: Cu²⁺>Ni²⁺>Co²⁺, который соответствует литературным данным по устойчивости амиачных комплексов [18] и совпадает с рядом сродства ионов к сорбентам, содержащим аминные группы [19].

Энергия координационной связи лиганда с ионом металла определяется природой металла — комплексообразователя, электронной плотностью на донорном атоме, составом лигандной группы, концентрацией ионов водорода в растворе, ионной силой и рядом других факторов. Данные, приведенные в табл. 2 и на рис. 4, характеризуют влияние природы металла — комплексообразователя и pH растворов на сорбционную способность ПВБА и его низкомолекулярного аналога.

Как видно, наиболее высокие значения сорбционной емкости достигаются для ионов меди (4,5—4,7 мг-экв/г) при pH 4,5—6,5 для ионов никеля (3,7—4,6 мг-экв/г) при pH 5,5—6,5, для кобальта (II) (3,6—4,3 мг-экв/г) при pH 6,0.

Кривые функций образования (рис. 5) исследуемых комплексов показывают, что линейный ионит образует комплексы состава 1:2,5, тогда как в тех же условиях ион металла — комплексообразователя координирует в среднем 1,5—2,0 аминогруппы трехмерного ПВБА. Такое различие координирования ионами металла аминогрупп линейного и сетчатого ПВБА, по-видимому, обусловлено влиянием конформационных эффектов. Поперечные связи трехмерного полиамина определяют жесткость полимерной цепи, сетчатое строение ионита, что приводит к высокому объемному содержанию лигандных групп и ограничению конформационных изменений полимера. Отмечают [20], что конформационный набор трехмерного полилиганда при комплексообразовании изменяется не так сильно, как в случае линейного макролиганда. Смена конформаций требует затраты энергии и, как следствие, константа устойчивости комплексов, образующихся в фазе сетчатого полизелектролита, меньше, чем комплексов с их линейными аналогами. Сказанное иллюстрирует табл. 3, в которой приведены константы устойчивости комплексов Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ с ПВБА. Линейный ионит образует более прочные комплексы, что хорошо согласуется с данными других авторов, исследовавших комплексообразование полиаминов с ионами различных металлов [20].

В отличие от комплексообразования с макромолекулярными лигандами, где процесс в значительной степени определяется полимерной приро-

дой лиганда, координирование ионами металлов низкомолекулярных лигандов зависит в основном от электронодонорных свойств и поляризуемости атома донора.

Бензиламин обладает более высокой основностью ($pK_a=9$), однако в отличие от высокомолекулярных аналогов образует менее прочные комплексы с ионами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} (табл. 3). Низкие значения констант устойчивости бензиламина, вероятно, определяются высокой гидратируемостью атома азота, что в меньшей мере проявляется у полимерного амина. Поэтому атом донора становится менее доступным для образования координационной связи с комплексообразователем.

Потенциометрическое титрование ПВБА позволяет лишь косвенно судить о природе связи иона металла с аминогруппами полимера. Прямым доказательством образования координационной связи может служить появление новых частот в ИК-спектрах в области 200–400 см^{-1} (рис. 6), характерных для валентных колебаний связи иона металла с атомом азота.

Об образовании координационной связи металл — азот свидетельствуют изменения в ИК-спектрах металлокомплекса ПВБА по сравнению с ИК-спектрами исходного полиамина (рис. 1).

ИК-спектры комплексов исследуемых металлов с лигандами (рис. 6) также подтверждают ряд сродства ионов $Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$, полученного методом потенциометрического титрования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971.
2. Ергожин Е. Е. Высокопропицаемые иониты. Алма-Ата: Наука, 1979.
3. Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Халикова В. К. В кн.: Синтез и исследование полимеров. Алма-Ата: Наука, 1978, ч. II, с. 47.
4. Ергожин Е. Е., Халикова В. К., Рафиков С. Р., Мухитдинова Б. А. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 11, с. 862.
5. Скондак И., Николаев А. Ф. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 1, с. 101.
6. Reynolds D. D., Kenion W. O. J. Amer. Chem. Soc., 1947, № 69, p. 911.
7. Синтезы органических препаратов. М.: Изд-во иностр. лит., 1953, сб. 4, с. 102.
8. Gabriel S. Ber., 1888, B. 21, S. 1049.
9. Халикова В. К., Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Вон Г. П. А. с. 499272 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1976, № 21, с. 74.
10. Халикова В. К., Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Рафиков С. Р. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1975, № 3, с. 680.
11. Ергожин Е. Е., Халикова В. К., Мухитдинова Б. А. В кн.: II Всес. симп. по термодинамике ионного обмена. Минск, 1975, с. 37.
12. Халикова В. К., Мухитдинова Б. А., Ергожин Е. Е., Махмудова Г. А. Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1980, № 4, с. 48.
13. Агрономов А. Е., Шабаров Ю. В. В кн. Лабораторные работы в органическом практикуме. М.: Химия, 1974, с. 91.
14. Салладзе К. М., Пашков А. Б., Титов В. С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: Госхимиздат, 1960.
15. Пришибил Р. Комплексоны в химическом анализе. М.: Изд-во иностр. лит., 1955.
16. Копылова В. Д., Салладзе К. М., Асамбадзе Г. Д. Ж. аналит. химии, 1970, т. 25, вып. 6, с. 1069.
17. Бъеррум Я. Образование аминов металлов в водном растворе. М.: Изд-во иностр. лит., 1961.
18. Яцимирский К. Б., Васильев В. П. Константы нестабильности комплексных соединений. М.: Изд-во АН СССР, 1959.
19. Муромцева Т. В., Ольшанова К. М. В кн.: Теория ионного обмена и хроматографии. М.: Наука, 1968, с. 62.
20. Салладзе К. М., Копылова-Балова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплексы). М.: Химия, 1980.

Институт химических наук
АН КазССР
Казахский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
17.II.1982

LINEAR AND CROSSLINKED POLYVINYLBENZYL AMINE
AND SOME ITS PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES
Yergozhin Ye. Ye., Khalikova V. K., Mukhitdinova B. A.

Summary

Polyvinylbenzyl amine of linear and threedimensional structure has been synthesized by condensation of chloromethylated polystyrene and copolymers of styrene and divinylbenzene with the mixture of phthalimide and potassium carbonate. The possibility of practical usage of polyvinylbenzyl amine for sorption of transitional metals ions was shown. The constants of stability of complexes of obtained polyelectrolytes with ions of some metals were calculated.