

Увеличение концентрации метиленовых групп в макромолекуле СПИФХ-II приводит к интенсивному росту количества поглощенного кислорода (рис. 2, б, рис. 3, кривая 4) и образующихся  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$  (рис. 3, кривые 5, 6). Эффективная энергия активации поглощения  $\text{O}_2$ , рассчитанная из кинетических кривых окисления (рис. 2, б), для сополимеров II-4, II-6, II-7 составляет соответственно 72,27, 106,00 и 115,64 кДж/моль.

Сопоставление стабильности СПИФХ и гомополимера — поли-2,2'-(1,4-фенилен)-7,7'-окси-бис-(3-фенилхиноксалина) — (рис. 3, точки на оси ординат соответствуют полифенилхиноксалину) показывает, что сополимеры, содержащие эфирароматические и алифатические группировки в концентрациях 5,2 и 0,8 вес. % соответственно, несущественно отличаются от устойчивости гомополимера. Заметное ухудшение термостабильности наблюдается при более высоком содержании указанных группировок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коршак В. В., Забелников Н. С., Воробьев В. Д., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М. А. с. 757553 (СССР). — Оpubл. в Б. И., 1980, № 31, с. 96.
2. Коршак В. В., Забелников Н. С., Кронгауз Е. С., Беломоина Н. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 5, с. 1132.
3. Шляпников Ю. А., Миллер Ю. Б., Нейман М. Б., Торсуева Е. С., Громов Б. А. Высокмолек. соед. А, 1960, т. 2, № 9, с. 1409.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
23.III.1983

УДК 541(64+183.12)

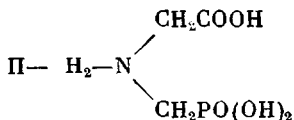
### ПОЛИМЕРНЫЕ СОРБЕНТЫ С ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ ГРУППАМИ ГЛИЦИН-N-МЕТИЛЕНФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

*Макарова С. Б., Ярошенко Г. Ф., Ройзен К. М.,  
Лобачев А. А., Барсуков А. В.*

Большие успехи, достигнутые в теоретических исследованиях и практическом применении комплексонов, стимулировали создание их полимерных аналогов [1].

Введение иминодиацетатных групп в полимерную матрицу приводит к получению хелатных сорбентов (Дауэкс А-1, АНКБ-50, Челекс-100), обладающих рядом ценных свойств: высокой емкостью по катионам переходных металлов, селективностью, низкой набухаемостью и т. п. Создание подобных ионитов открывает широкие перспективы их применения в науке и технике.

Настоящее сообщение посвящено синтезу и изучению полимерных комплексонов, содержащих функциональные группы глицин-N-метиленфосфоновой кислоты

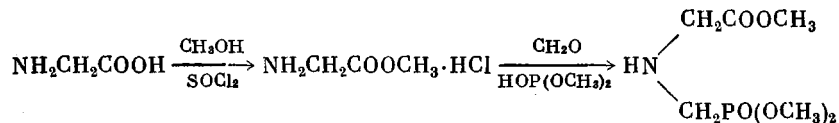


где П — сополимер стирола с дивинилбензолом.

Для введения комплексообразующих группировок в полимерную матрицу был использован способ, описанный Вольфом и Херингом [2], заключающийся во взаимодействии хлорметиленованного сополимера с эфиром соответствующего комплексона.

При осуществлении этого способа практически исключается возможность протекания побочных реакций, что позволяет получить сорбент, содержащий однородные функциональные группы.

В качестве исходной матрицы использовали хлорметилированный сополимер стирола с 2% *n*-дивинилбензола (ХМ-2п), который аминировали триметиловым эфиром глицин-N-метиленфосфоновой кислоты (ФМГ). Последний был получен этирификацией аминокусусной кислоты метанолом в присутствии хлористого тионила и последующим взаимодействием метилового эфира аминокусусной кислоты с диметилфосфитом по методу Кабачника [3]



Незначительную примесь (до 4%) тризамещенного амина отделяли хроматографически. Индивидуальность эфира подтверждена данными ГЖХ, а также ПМР-спектроскопией. В ПМР-спектре триметилового эфира ФМГ (рис. 1) наблюдаются сигналы, обусловленные присутствием метиленовых протонов, связанных с N и COO- (синглет с  $\sigma=3,2$  м.д.), метиленовых протонов, связанных с N и  $\text{PO}_3^{2-}$  (дублет с  $\sigma=2,2$  м.д.), а также наличием метильных протонов в карбоксильной (синглет с  $\sigma=3,7$  м.д.) и фосфоновой группировках (дублет с  $\sigma=4,3$  м.д.).

Найдено, %: С 33,83; 33,64; Н 6,12, 6,24; N 6,67, 6,49; P 14,65, 14,70. Вычислено, %: С 34,13; Н 6,68; N 6,63; P 14,67.

Хлорметилированный спитый ПС макропористой структуры (ХМС-12/80) очищали экстрагированием в метаноле (содержание хлора 14–18%).

Триметиловый эфир глицин-N-метиленфосфоновой кислоты получали взаимодействием 30 г аминокусусной кислоты с 450 мл метанола в присутствии 105 г хлористого тионила при кипении в течение 1 ч. После охлаждения выпавший осадок гидрохлорида метилового эфира аминокусусной кислоты отфильтровывали, к осадку добавляли 22 г метилата натрия, выдерживали при 5–10° и перемешивании 1 ч. Отфильтровывали осадок хлорида натрия, к фильтрату добавляли 12 г параформа, после чего прикапывали 44 г диметилфосфита при температуре не выше 10°. Смесь нагревали до кипения, выдерживали 1 ч, растворитель отгоняли в вакууме, остаток экстрагировали 400 мл безводного бензола. Продукт очищали пропусканием бензольного экстракта через колонку с окисью алюминия, бензол отгоняли в вакууме. После отгонки растворителя получали 76 г триметилового эфира ФМГ (90% от теории, считая на аминокусусную кислоту).

Чистота триметилового эфира ФМГ, по данным хроматографического анализа, 98% (анализы на газовом хроматографе с пламенноионизационным детектором, с использованием в качестве наполнителя хроматрона N-AN-ХМС, пропитанного 5% силиконового каучука ХЕ-60; внутренний стандарт – этиленгликоль, температура колонки 140°, испарителя 200°, скорость газа-носителя 25 мл/мин).

Спектры ПМР триметилового эфира ФМГ сняты на приборе «Varian XL-100» с рабочей частотой 80 МГц. Внешний стандарт – тетраметилсилан (ТМС), внутренний – бензол. Все хим. сдвиги пересчитывали относительно ТМС.

Для получения комплекса набухший в ДМФ хлорметилированный сополимер стирола и дивинилбензола заливали раствором триметилового эфира ФМГ в ДМФ в соотношении 1 : 3. Смесь выдерживали при 80° 8 ч, затем сополимер отфильтровывали, промывали водой и сушили при 60°. Степень аминирования оценивали по содержанию азота в полиамфолите. Полнота аминирования 87–90%. Эфирные группы в аминированном продукте гидролизуют сначала 20%-ной серной кислотой в ДМФ, а затем 3 M раствором едкого натра в метаноле.

Степень гидролиза оценивали по общей обменной емкости и методом ИК-спектроскопии. При гидролизе эфирной группы уксусной кислоты емкость составляла 3,1 мг-экв/г, что соответствует степени превращения 96–98%. После гидролиза эфирных групп метиленфосфоновой кислоты общая обменная емкость составляла 4,3 мг-экв/г. Столь низкий прирост общей обменной емкости свидетельствует о частичном гидролизе метиленфосфоновой группировки, что подтверждается данными ИК-спектроскопии.

На рис. 2 приведены спектры продуктов, полученных в процессе синтеза поликомплексона с группами ФМГ. В спектре продукта аминирования ХМС триметиловым эфиром ФМГ отсутствуют полосы поглощения при  $675 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C-Cl}}$  хлорметильной группы); следовательно, аминирование прошло достаточно полно. Наиболее интенсивными полосами в спектре 1 рис. 2 являются  $1750 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C=O}}$  сложного эфира),  $1050$  и  $1080 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{P=O}}$ ,  $\nu_{\text{C-O}}$ ) и  $1225 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{P-O}}$ ), что подтверждает наличие в продукте аминирования

сложноэфирных и метиленфосфоновых групп, присоединенных к сополимеру.

В ИК-спектре образца, полученного щелочным гидролизом аминированного сополимера, исчезают полосы поглощения, характерные для сложноэфирной группы, и появляются полосы поглощения карбоксилат-иона при  $1635 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{ас}} \text{ соо}^-$ ) и  $1400 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{с}} \text{ соо}^-$ ).

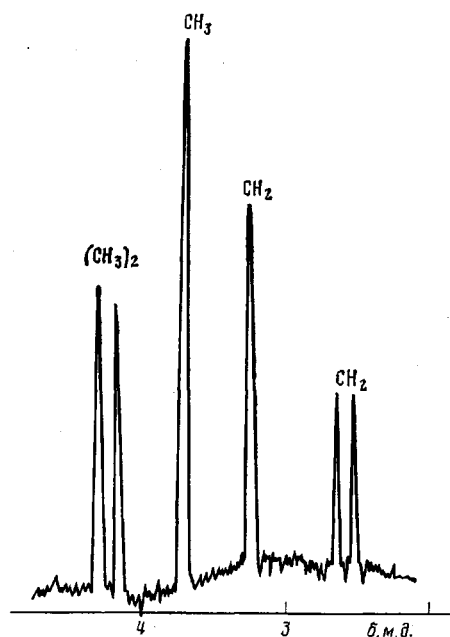


Рис. 1

Рис. 1. ПМР-спектр триметилового эфира глицин-N-метиленфосфоновой кислоты.  $c=0,5 \text{ г-моль/л}$ ,  $pD 1,5$

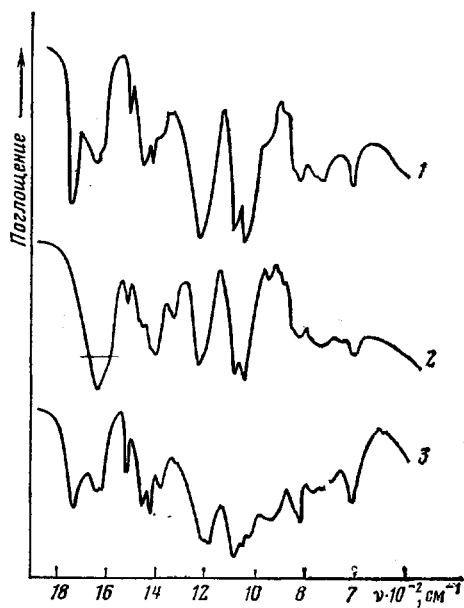
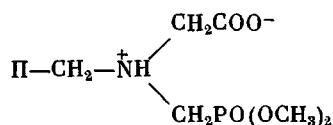


Рис. 2

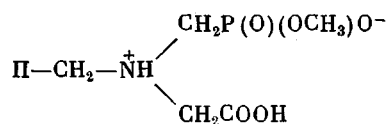
Рис. 2. ИК-спектры поглощения продуктов синтеза полиамфолита с группами глицин-N-метиленфосфоновой кислоты: 1 – продукт аминирования ХМС, 2, 3 – продукты щелочного и кислотного гидролиза соответственно

Столь высокое значение  $\nu_{\text{ас}} \text{ соо}^-$  ( $1635 \text{ см}^{-1}$ ) позволяет предположить, что образец находится в диттер-ионной бетаиновой форме



При кислотном гидролизе эфирных групп сополимера в ИК-спектре наблюдаются следующие изменения: понижается интенсивность полос, обусловленных колебанием  $\text{P}=\text{O}=\text{C}$ , особенно полосы при  $1050 \text{ см}^{-1}$ ; появляется полоса поглощения связи  $\text{P}=\text{OH}$  при  $940 \text{ см}^{-1}$  и полосы поглощения, характерные для  $\text{PO}_2^-$ -иона при  $1080$  и  $1190 \text{ см}^{-1}$ , вместо полосы поглощения карбоксила при  $1735 \text{ см}^{-1}$ .

Такие изменения в спектре свидетельствуют о том, что происходит частичный гидролиз метилфосфоновых групп и образование диттер-иона типа



На рис. 3 приведены кинетические кривые аминирования ХМС-2п три-метиловым эфиром ФМГ при различных температурах. По мере возрастания температуры с 50 до 70° скорость аминирования увеличивается на начальных стадиях с  $1,3 \cdot 10^{-4}$  до  $4,7 \cdot 10^{-4}$  моль/л·с.

Исходя из этих данных по уравнению Аррениуса была рассчитана энергия активации процесса при начальных скоростях реакции, которая составила 71,9 кДж/моль. (рис. 4).

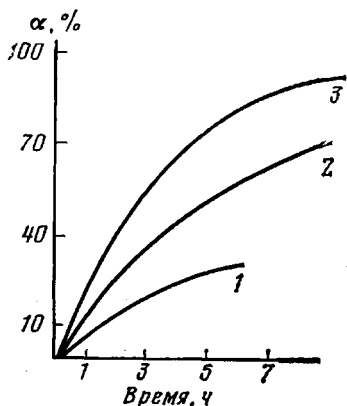


Рис. 3

Рис. 3. Кинетические кривые аминирования ХМС триметиловым эфиром глицин-N-метиленфосфоновой кислоты в соотношении 1:3 при 50 (1), 60 (2) и 70° (3).  $\alpha$  — степень превращения

Рис. 4. Зависимость скорости аминирования ХМС от обратной температуры

Рис. 5. Коэффициенты распределения для полиамфолита ФМГ по  $\text{Cu}^{2+}$  (1),  $\text{Ni}^{2+}$  (2) и  $\text{Co}^{2+}$  (3)

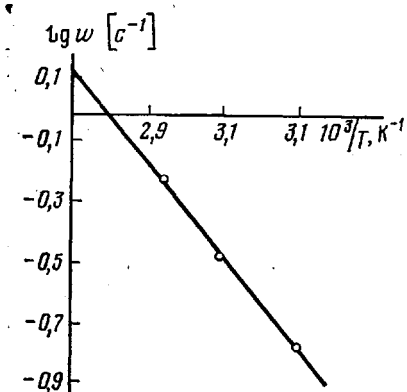


Рис. 4

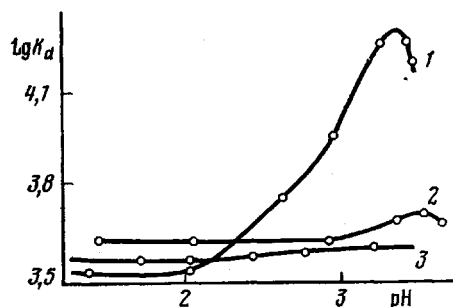


Рис. 5

Таким образом, при оптимальной температуре реакции 70° степень превращения, определенная по содержанию азота в аминированном сополимере, составляла 88%, что соответствует 3,2% азота.

В таблице и на рис. 5 приведены сорбционные характеристики полиамфолита с группами ФМГ по извлечению различных катионов металлов из кислых растворов в сравнении с иминодиацетатным сорбентом АНКБ-50.

Сорбцию проводили в статических условиях, исходная концентрация катиона металла составляла  $10^{-3}$  моль/л, на фоне сульфата натрия (50 г/л).

Равновесную концентрацию катионов металлов в растворе определяли полярографическим методом. Предельные коэффициенты распределения рассчитывали как отношение  $K_d = E_p / C_p$ , где  $E_p$  — равновесная емкость ионита по исследуемому катиону, мг-экв/г;  $C_p$  — равновесная концентрация катиона в растворе, моль/л.

Из результатов, приведенных в таблице, следует, что уранил и железо обладают высокими коэффициентами распределения: по железу — на порядок, по уранилу — на полпорядка выше, чем у АНКБ-50. В сильно кислой

**Сорбция ионов Fe<sup>3+</sup> и UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> из кислых растворов**

[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	lg K <sub>d</sub> по Fe <sup>3+</sup>	lg K <sub>d</sub> по UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	lg K <sub>d</sub> по Fe <sup>3+</sup>	lg K <sub>d</sub> по UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>
pH	ФМГ		АНКБ-50	
1 н. *	4,518	4,17	3,62	3,62
2 н. *	4,04	4,22	3,65	3,62
3 н. *	4,04	4,17	—	3,66
0,76	—	4,04	—	3,66
1,62	—	4,04	—	4,17
2,32	—	5,17	—	—
2,78	—	5,17	—	4,52
6,50	—	—	—	5,22

\* Концентрация раствора.

области сорбция уранила и железа не зависит от кислотности раствора: при концентрации серной кислоты 1 н. коэффициент распределения по железу резко возрастает до 4,5, сорбция же уранила в этой области увеличивается незначительно.

Полиамфолит с группами глицин-N-метиленфосфоновой кислоты обладает высокими коэффициентами распределения по переходным металлам: меди, никелю и кобальту (рис. 5), которые практически не зависят от кислотности раствора.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971, с. 34.
2. Wolf L., Hering R. Chem. Technik, 1958, В. 10, № 11, S. 661.
3. Кабачник М. И., Медведь Т. Я. Изв. АН СССР. Отд. хим. н., 1960, № 4, с. 651.

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

Поступила в редакцию  
25.III.1983

УДК 541.64:539.2

**СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИ-N-МЕТИЛЭТИЛЕНИМИНА**

*Чекулаева И. А., Фонова И. В., Трохова С. Ш.,  
Игнатенко А. В., Пономаренко В. А.*

В последние годы отмечается повышенный интерес не только к полиэтиленмину, но и к его N-алкилпроизводным и предлагаются некоторые направления их использования в технике и медицине [1—4]. Поэтому было интересно исследовать строение и свойства одного из представителей данного класса соединений — поли-N-метилэтиленмина.

Ранее [5] была показана возможность получения поли-N-метилэтиленмина с количественным выходом и заданной ММ полимеризацией N-метилэтиленмина в массе при использовании в качестве инициатора эфира-та трехфтористого бора.

В настоящей работе методом ПМР-спектроскопии доказано линейное строение полимера (рис. 1). В спектре присутствуют только два узких одиночных сигнала с соотношением интенсивностей 3 : 4, которые соответствуют протонам метильной (2,21 м.д.) и метиленовой (2,46 м.д.) групп третичного атома азота полимерной цепи. Спектр линейного полимера отличается от весьма сложного спектра поли-N-метилэтиленмина, полученного в присутствии *n*-толуолсульфокислоты. В спектре наблюдаются на-