

5. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций. М.: Химия, 1978. 312 с.
6. Бронников С. В., Веттегрень В. И., Кусов А. А., Коржавин Л. Н. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 4, с. 241.
7. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977. 272 с.
8. Маделунг О. Теория твердого тела. М.: Наука, 1980. 416 с.
9. Веттегрень В. И., Прокопчук Н. Р., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я., Котон М. М. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 6, с. 1343.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию 13.VI.1983

УДК 541.64:542.952

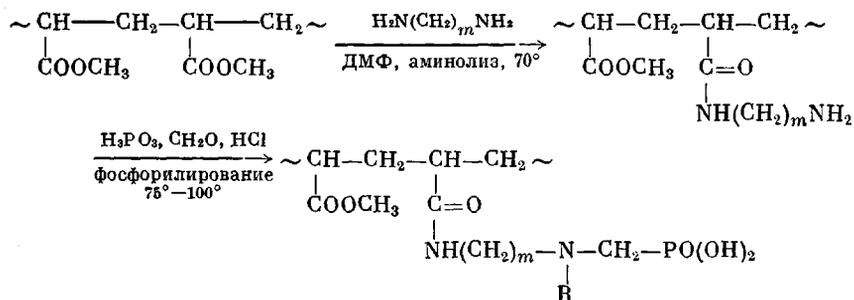
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НОВЫХ АЗОТФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ АКРИЛАТНОГО ТИПА

Балажин В. М., Теслер А. Г., Таланкин В. С.

Среди комплексообразующих полимеров особое место занимают азот-фосфорсодержащие полимерные комплексоны, синтез которых — одно из новых направлений в области получения высокоэффективных хелатообразующих реагентов [1]. Химия азотфосфорсодержащих поликомплексонов изучена недостаточно, однако, мономерные соединения, содержащие однотипные с поликомплексонами функциональные группы, обладают рядом интересных и ценных свойств, отличных от свойств широко распространенных аминокарбоксильных комплексонов [2].

В связи с перспективностью применения азотфосфорсодержащих хелатообразующих реагентов в настоящей работе впервые изучен синтез новых азотфосфорсодержащих поликомплексонов акрилатного типа, а также исследованы комплексообразующие свойства новых полимеров.

Новые поликомплексоны были получены путем осуществления последовательных стадий полимераналогичных превращений полиметилакрилата (средневязкостная молекулярная масса ~25 000) по следующей схеме:



где $m = 2, 6$; $R = -\text{H}, -\text{CH}_2 - \text{PO}(\text{OH})_2$.

Аминолиз полиметилакрилата проводили в растворителе — ДМФ с использованием в качестве диаминов этилендиамина и гексаметилендиамина квалификации ч. Для осуществления процесса 1 вес. ч. полиметилакрилата растворяли в 5 вес. ч. ДМФ, к раствору добавляли 3 вес. ч. диамина и вели аминолиз при непрерывном перемешивании реакционной массы при 70° в течение 8 ч в случае использования этилендиамина и 40 ч для гексаметилендиамина. После окончания реакции и охлаждения реакционной массы проводили осаждение полимера смесью абсолютный

эфир: абсолютный этанол (1:1), после чего полимер трижды переосаждали из раствора в ДМФ указанным выше осадителем, далее продукт сушили в вакуум-эксикаторе над P₂O₅ до состояния твердой аморфной массы, измельчали и подвергали экстракционной очистке метанолом в экстракторе непрерывного действия в течение 40 ч. После окончания очистки продукт сушили в вакуум-эксикаторе над P₂O₅. Характеристика продуктов аминоллиза приведена в табл. 1. Величина мольной степени превращения на стадии аминоллиза составляет ~50%; это свидетельствует

Таблица 1

Характеристика продуктов аминоллиза полиметилакрилата

Продукт аминоллиза	Строение элементарного звена	Результаты элементного анализа, %			Мольная степень превращения на стадии аминоллиза, %
		C	H	N	
Поли-(N-2-аминоэтилен)акриламид	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \end{array}$	52,4	8,1	14,5	52,4
Поли-(N-6-аминогексаметилен) акриламид	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ \quad \quad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{NH}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2 \end{array}$	63,3	9,2	10,6	48,1

о том, что аминоллизу подвергается каждая вторая сложноэфирная группа полиметилакрилата.

Фосфорилирование полученных поли-(N-аминоалкилен)акриламидов проводили в условиях реакции Кабачника — Филдса аналогично методу фосфорилирования полиэтиленполиамин [3] с использованием в качестве фосфорилирующего агента фосфористой кислоты квалификации ч. и формалин с содержанием формальдегида (32%) как конденсирующего агента; в качестве катализатора процесса использовали концентрированную соляную кислоту квалификации ч.д.а. Реакцию фосфорилирования проводили в течение 3 ч. При мольном соотношении продукт аминоллиза : фосфористая кислота : формальдегид : соляная кислота, равном 1:2,5:1,2 и температуре реакционной массы 95–100° были получены поликомплексоны с группировками N-бис-метилефосфоновой кислоты, а при мольном соотношении указанных реагентов 1:1,2:1,2:1,2 и температуре процесса 75–80° получены поликомплексоны с группировками N-монометилефосфоновой кислоты. Азотфосфорсодержащие полимеры выделяли из реакционной массы путем осаждения этанолом. Очистку полимеров проводили путем трехкратного переосаждения из водного раствора этанолом, после чего продукты фосфорилирования сушили в вакуум-эксикаторе над P₂O₅. Характеристика синтезированных азотфосфорсодержащих поликомплексонов приведена в табл. 2.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 1) подтверждают наличие в структуре азотфосфорсодержащих поликомплексонов фосфоновых и амидных групп. В ИК-спектрах обнаружены достаточно интенсивные полосы погло-

щения в области 960 и 1080 см⁻¹, характеризующие связи $\equiv\text{P} \begin{array}{l} \diagup \text{O}- \\ \diagdown \text{O}- \end{array}$, а также

полоса в области 1170 см⁻¹, характеризующая валентные колебания связи $\equiv\text{P}=\text{O}$ [4]. Полосу в области 1640 см⁻¹ можно отнести к поглощению карбонильной группы в амидах (полоса амид-I), полоса в области 1560 см⁻¹ характеризует деформационные колебания связи =N—H. Наличие широкой полосы поглощения в области 2800–2850 см⁻¹, характеризующей соли вторичных и первичных аминов, указывает на существование аминокетилефосфоновых группировок в поликомплексонах в форме внутренней соли.

Комплексообразующие свойства новых поликомплексонов изучали по отношению к катионам марганца (II), кальция (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), меди (II), иттрия (III), железа (III), скандия (III),

Таблица 2

Характеристика азотфосфорсодержащих поликомплексонов

Поликомплексон	Строение элементарного звена	Результаты элементного анализа, %				Мольная степень превращения на стадии фосфорилирования, %*
		С	Н	Н	Р	
Поли-(N-2-аминоэтилен)акриламид-поли-N'-бис-метилеифосфовая кислота (I)	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ (\text{OH})_2\text{POCH}_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$	34,5	6,9	7,9	15,8	94,0
Поли-(N-6-аминогексаметилен)акриламид-поли-N'-бис-метилеифосфовая кислота (II)	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ (\text{CH}_2)_6 \\ \\ (\text{OH})_2\text{POCH}_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$	39,1	6,9	6,2	13,6	98,4
Поли-(N-2-аминоэтилен)акриламид-поли-N'-мометилеифосфовая кислота (III)	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$	38,7	7,2	10,5	10,3	46,4
Поли-(N-6-аминогексаметилен)акриламид-поли-N'-мометилеифосфовая кислота (IV)	$\begin{array}{c} \sim\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2\sim \\ \qquad \qquad \\ \text{COOCH}_3 \quad \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH} \\ \\ (\text{CH}_2)_6 \\ \\ \text{NH}-\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$	49,6	7,4	8,2	8,6	49,7

* Мольная степень превращения 100% соответствует полному замещению атомов водорода первичных аминогрупп на метилеифосфовые группы.

Таблица 3

Логарифмы констант устойчивости комплексов поликомплексонов с катионами металлов

Поликомплексон	Значения логарифма константы устойчивости поликомплекса с катионом										
	Mn(II)	Ca(II)	Co(II)	Ni(II)	Zn(II)	Cu(II)	Y(III)	Fe(III)	Sc(III)	In(III)	UO ₂ (II)
I	7,5	7,8	8,4	9,3	10,3	13,2	14,5	15,2	15,7	16,3	17,4
II	5,1	6,3	7,1	8,7	10,1	12,4	13,7	14,4	15,5	16,6	17,2
III	4,7	4,8	5,3	7,1	7,5	11,2	9,9	10,6	13,1	14,1	15,4
IV	2,5	3,1	4,3	6,6	7,8	11,1	9,2	10,3	12,8	13,2	15,4

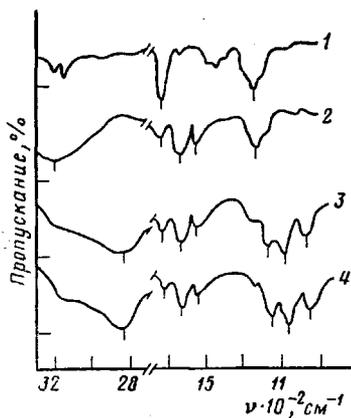


Рис. 1

Рис. 1. ИК-спектры синтезированных полимеров: 1 – исходный полиметилакрилат, 2 – продукт аминлиза полиметилакрилата этилендиамином, 3 – азотфосфорсодержащий поликомплексон III, 4 – азотфосфорсодержащий поликомплексон I

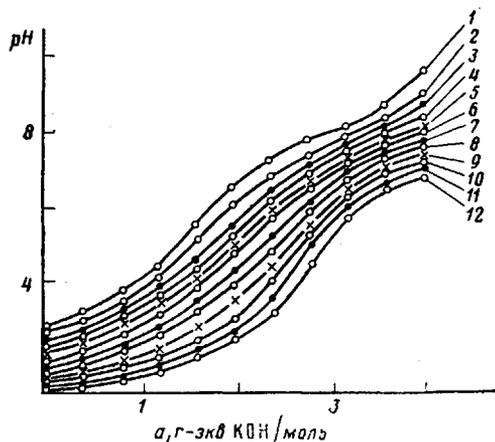


Рис. 2

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования поликомплексона I в чистом виде (1) и в присутствии катионов металлов Mn(II) (2), Ca(II) (3), Co(II) (4), Ni(II) (5), Zn(II) (6), Cu(II) (7), Y(III) (8), Fe(III) (9), Sc(III) (10), In(III) (11), UO₂(II) (12)

индия (III) и уранила (II). По описанной ранее методике [5], на основе данных потенциометрического титрования поликомплексонных 0,1 н. раствором KOH, в отсутствие и в присутствии катионов металлов были рассчитаны кривые образования комплексов поликомплексонных с катионами и определены логарифмы констант устойчивости комплексов. Кривые потенциометрического титрования поликомплексона I приведены на рис. 2. Логарифмы констант устойчивости комплексов с катионами металлов приведены в табл. 3. Поликомплексоны с группировками *N*-бис-метиленфосфоновой кислоты образуют более прочные комплексы с катионами, чем поликомплексоны с группировками *N*-монометиленфосфоновой кислоты, что объясняется более высокой дентатностью и активностью в реакции комплексообразования группировок *N*-бис-метиленфосфоновой кислоты. Наиболее устойчивые комплексы образуются с катионами трехвалентных металлов – иттрия, железа, скандия, индия, а также с уранил-катионом.

Способность переходных металлов к комплексообразованию может быть охарактеризована последовательностью логарифмов констант устойчивости. Эта последовательность для новых комплексов имеет вид $\lg K_{Mn^{2+}} < \lg K_{Co^{2+}} < \lg K_{Ni^{2+}} < \lg K_{Zn^{2+}} < \lg K_{Cu^{2+}}$ и соответствует последовательности логарифмов констант устойчивости комплексов переходных металлов с мономерными азотфосфорсодержащими комплексами – этилендиамин-*N,N'*-метиленфосфоновыми кислотами [6].

ЛИТЕРАТУРА

1. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. В кн.: Комплексоны. М.: Химия, 1970, с. 6.
2. Кабачник М. И., Медведь Т. Я., Рудомино М. В., Дятлова Н. М., Арзипова О. Г. Успехи химии, 1968, т. 37, № 7, с. 1161.
3. Балакин В. М., Литвинцев Ю. И. А.с. 401692 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1973, № 41, с. 96.
4. Наканиси К. В кн.: Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир, 1965, с. 68.
5. Балакин В. М., Литвинцев Ю. И., Таланкин В. С., Разбаев В. Н. Ж. общ. химии, 1976, т. 46, № 8, с. 1863.
6. Irving H., Williams R. J. Chem. Soc., 1953, № 10, p. 3192.

Уральский лесотехнический институт
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию
20.VI.1983