

УДК 541.64:542.954

НОВЫЕ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИЕ СЕТЧАТЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ИММОБИЛИЗОВАННЫХ *цис*-МЕТАЦИКЛОФАН-3,5,10,12,17,19,24,26-ОКТОЛОВ¹

© 2007 г. О. Г. Альтшулер, Л. А. Сапожникова, Г. Н. Альтшулер

Кемеровский филиал Института химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук
650099 Кемерово, пр. Советский, 18

Поступила в редакцию 07.06.2006 г.
Принята в печать 06.03.2007 г.

Выполнен синтез и исследованы ионообменные свойства полимерных сульфокислот на основе метациклофаноктолов. Сульфированием сетчатых полимеров на основе иммобилизованных *цис*-метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октолов получены новые полимерные сульфокислоты. Структура полимеров исследована с использованием ИК-спектроскопии, потенциометрического титрования и элементного анализа. Полученные полимеры имеют высокую ионообменную емкость по катионам Na^+ , Cu^{2+} , $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, In^{3+} в широком диапазоне pH. Определены коэффициенты селективности ионного обмена Na^+-H^+ , $\text{Cu}^{2+}-\text{H}^+$, $\text{In}^{3+}-\text{H}^+$.

Цис-метациклофаноктолы благодаря уникальному строению являются объектом пристального внимания химии высокомолекулярных соединений. Наличие в *цис*-метациклофаноктолах обширной внутренней полости, верхнего гидрофильного обода, включающего восемь гидроксильных групп, делает их удобной матрицей для дизайна молекулярных ансамблей, реализующих комплементарные стереоэлектронные взаимодействия типа “хозяин–гость” [1].

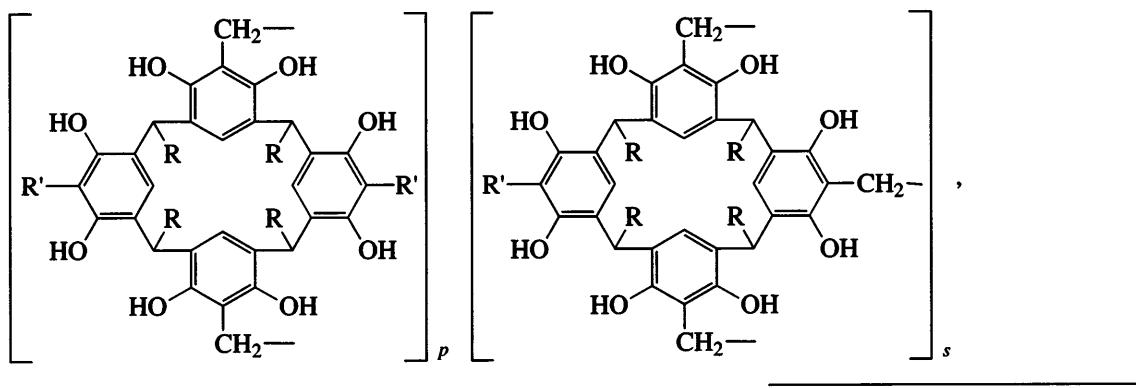
Ранее нами синтезированы новые сетчатые полимеры, содержащие иммобилизованные *цис*-метациклофаноктолы [2–8]. Показано, что эти полимеры являются биомиметиками, позволяющими на молекулярном уровне рассматривать процессы, протекающие в биологических полимерных системах [4, 5], нанореакторами для катализических процессов гидрирования [7, 8], твердыми полиэлектролитами [9], слабокислотными катионитами [2, 3, 6]. Функционализация иммоби-

лизованных *цис*-метациклофаноктолов за счет введения в структуру элементарного звена полимеров ионогенных карбоксильных [10], фосфонатных [11], фурилгидроксиметильных [3] групп расширяет биомиметические характеристики полимеров, улучшает их ионообменные и ионофорные свойства, моделирующие супрамолекулярные взаимодействия рецептор–субстрат в биологических мембранах, когда в качестве субстрата выступают как нейтральные молекулы, так и катионы и анионы.

В настоящей работе впервые показано, что сульфирование сетчатых полимеров на основе иммобилизованных *цис*-метациклофаноктолов приводит к новым функциональным высокомолекулярным соединениям – сульфокатионитам I и II. Элементарное звено полимера I содержит 1,8,15,22-тетраметил-11,25-диметано-4,18-дисульфонато[14]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октол; элементарное звено полимера II – 1,8,15,22-тетрасульфонатофенил-11,25-диметано[14]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октол.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 07-03-96030).

E-mail: sorbent@kemnet.ru (Альтшулер Ольга Генриховна).



где $R = CH_3$, $R' = SO_3H$ (I) и $R = Ph-SO_3H$, $R' = H$ (II).

Элементарное звено полимеров состоит из двух макроциклов. К одному из макроциклов при соединены две мостиковые группы CH_2 , к другому – три мостиковые группы CH_2 , обеспечивающие сетчатую структуру полимеров. В полимерах I и II находятся сильнокислотные группы SO_3H , диссоциирующие с образованием свободных протонов в широком диапазоне pH (0–14), и слабо-кислотные фенольные группы OH.

Цель работы – синтез и определение основных ионообменных характеристик (катионообменной емкости, селективности) полимеров I и II.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Метациклофаноктолы, иммобилизованные в фазе сетчатых полимеров (политетраметил[1₄]метациклофаноктол или политетрафенил[1₄]метациклофаноктол), синтезировали резольной поликонденсацией 1,8,15,22-тетраметил[1₄]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октоля или 1,8,15,22-тетрафенил[1₄]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октоля с формальдегидом по методике [3].

Полимер I получали двукратным сульфированием сетчатого полимера – политетраметил[1₄]метациклофаноктоля. 4 г политетраметил[1₄]метациклофаноктоля (5 ммоль) на 24 ч заливали 20 мл дихлорэтана, добавляли 25 мл концентрированной серной кислоты (98%) и выдерживали 5 ч при 98°C, отгоняя выделяющуюся воду. Затем проводили повторное сульфирование смесью 3 об. частей 98%-ной серной кислоты и 2 об. частей олеума (25% свободного SO_3 в

98%-ной серной кислоте) при 98°C. Выход целевого продукта составил 3.4 г сухого полимера I в виде темно-коричневых гранул неправильной формы. По данным элементного анализа (найдено, %: C 55.6; H 5.1; для $C_{34}H_{34}O_{14}S_2$ вычислено, %: C 55.9; H 4.7) и потенциометрического титрования в 1 г полимера I содержится 1.16 ммолей 1,8,15,22-тетраметил-11,25-диметано-4,18-ди-сульфонато[1₄]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октоля.

Полимер II получали двукратным сульфированием полимера – политетрафенил[1₄]метациклофаноктоля. 6 г политетрафенил[1₄]метациклофаноктоля (5 ммоль) в виде сферических гранул диаметром 0.05–0.5 мм на 24 ч заливали 30 мл дихлорэтана, добавляли 30 мл 90%-ной серной кислоты и выдерживали 5 ч при 90°C, отгоняя выделяющуюся воду. Затем проводили повторное сульфирование смесью концентрированной серной кислоты и олеума при 90°C. Выход целевого продукта – 3.8 г сухого полимера II в виде сферических гранул диаметром 0.05–0.5 мм. По данным элементного анализа (найдено, %: C 57.4; H 4.1; для $C_{54}H_{42}O_{20}S_4$ вычислено, %: C 56.9; H 3.7) и потенциометрического титрования в 1 г полимера II содержится 0.8 ммолей 1,8,15,22-тетрасульфонатофенил-11,25-диметано[1₄]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октоля. Полимеры I и II кондиционировали по общепринятой методике [12] подготовки ионитов.

Спектры образцов в ИК-диапазоне снимали на Фурье спектрометре “TENSOR-27” фирмы “Bruker Optics”. Образцы полимеров готовили в виде прессованных таблеток с KBr.

Потенциометрическое титрование полимеров и определение динамической ионообменной емкости выполняли по методикам [4–6].

Для получения кривых потенциометрического титрования навески полимеров (0.2500 ± 0.0005 г) в Н-форме выдерживали 30 суток в 25 мл растворов гидроксида калия различной концентрации в воде или в 0.1 М водном растворе KCl. Достигнение равновесия в системе полимер–раствор электролита контролировали иономером И-130 с точностью 0.005 единицы pH. Количество катионов калия, поглощенных полимером, вычисляли по разности их концентраций в исходном и равновесном растворах. Дополнительно проводили анализ противоионного состава полимерной фазы элюированием катионов 0.1 М раствором HCl. Данные по сорбции и десорбции катионов совпадали.

Определение полной динамической катионообменной емкости полимеров I и II осуществляли в ионообменной колонке, пропуская 0.1 N раствор NaOH через слой полимера в Н-форме до установления равновесия полимера с раствором (до совпадения концентраций ионов в растворе на входе и выходе из колонки). Во всех опытах количество катионов натрия, сорбированное полимером, совпадало с количеством десорбированных протонов. Затем проводили полную десорбцию катионов натрия 0.1 M раствором HCl. Данные по сорбции и десорбции катионов совпадали.

Динамическую катионообменную емкость полимеров I и II по группам SO_3H определяли, пропуская 0.01 N растворы NaCl, CuCl₂, InCl₃ или $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ через слой полимера в Н-форме до установления равновесия полимера с раствором. Во всех опытах количество катионов, сорбированное полимером, совпадало с количеством десорбированных протонов. Затем проводили десорбцию катионов 0.1 M раствором HCl.

Величину обменной емкости относили к 1 г полимера в Н-форме, высущенного при 105°C до постоянной массы. Содержание серы в полимерах определяли по методике [13].

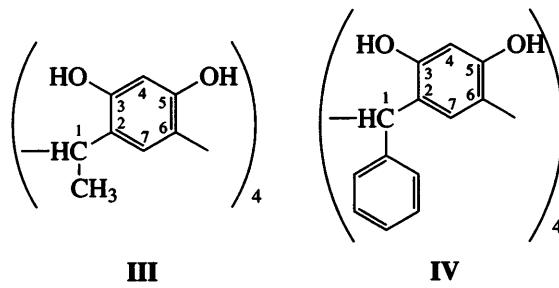
Селективность ионного обмена исследовали динамическим методом [4]. Полимер помещали в колонку, через которую пропускали водные растворы, содержащие два электролита (HCl и NaCl,

HCl и CuCl₂, HCl и InCl₃), до достижения равновесия при 293 К. Равновесие считали достигнутым, когда концентрации электролитов в исходном растворе и в нескольких последовательных пробах фильтрата совпадали. Затем определяли равновесный состав полимера и раствора. Равновесный состав не зависел от исходной ионной формы полимера. Ионная сила равновесных растворов составляла 0.1 моль/дм³.

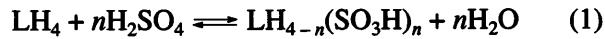
Квантово-химические расчеты выполняли полуэмпирическим методом MNDO с PM3 параметризацией гамильтонiana с использованием программы MOPAC 2000 в рамках пакета программ Chem3D Ultra 9.0 CambridgeSoft Corporation.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим термодинамическую вероятность (и место) электрофильной атаки (сульфирующим агентом) *цис*-тетраметил[₄]метациклофаноктоля (III) и *цис*-тетрафенил[₄]метациклофаноктоля (IV), моделирующих элементарные звенья исходных полимеров – политетраметил[₄]метациклофаноктоля и политетрафенил[₄]мета-циклофаноктоля соответственно.



В связи с тем что реакция сульфирования ароматических соединений обратима [14], вероятность ее протекания и выход целевых продуктов сульфирования III и IV по реакции



(LH₄ – соединение III или IV) зависит от состава реакционной смеси и термодинамического потенциала процесса (1), причем последний определяется изменением энталпии (ΔH_n^0). В целом для реакции (1) чем меньше ΔH_n^0 , тем выше ее термодинамическая вероятность. Минимальные рас-

Таблица 1. Энталпии образования ($\Delta_f H_{298}^0$), изменения энталпий (ΔH_n^0) процесса (1), изменения энталпий ($\Delta\Delta H_n^0 = \Delta H_n^0 - \Delta H_{n-1}^0$) отдельных стадий процесса (1), вычисленные методом MNDO/PM3

Соединение	<i>n</i>	$\Delta_f H_{298}^0$	ΔH_n^0	$\Delta\Delta H_n^0$
		кДж/моль		
Сульфирование ароматических колец верхнего (тетрагорцинового) пояса метациклофаноктола III				
LH ₄		-1207.9		
LH ₃ · SO ₃ H	1	-1666.7	104.8	104.8
LH ₂ · (SO ₃ H) ₂	2	-2133.6	201.5	96.7
Сульфирование ароматических колец верхнего (тетрагорцинового) пояса метациклофаноктола IV				
LH ₄		-629.7		
LH ₃ · SO ₃ H	1	-1087.8	105.4	105.4
LH ₂ · (SO ₃ H) ₂	2	-1556.5	200.3	94.9
Сульфирование фенильных заместителей атома C(1) метациклофаноктола IV				
LH ₄		-629.7		
LH ₃ · SO ₃ H	1	-1130.2	63.1	63.1
LH ₂ · (SO ₃ H) ₂	2	-1640.5	116.3	53.2
LH · (SO ₃ H) ₃	3	-2151.3	169.1	52.8
L · (SO ₃ H) ₄	4	-2665.9	218.1	49.0

Примечание. $\Delta_f H_{298}^0$ (H₂SO₄) = -787.1 кДж/моль, $\Delta_f H_{298}^0$ (H₂O) = -223.6 кДж/моль.

четные энталпии образования $\Delta_f H_{298}^0$ соединений III и IV, продуктов реакции сульфирования и изменения энталпии ΔH_n^0 процесса (1) приведены в табл. 1. Видно, что процесс сульфирования (1) должен протекать эндотермически. При сульфировании метациклофаноктолов по тетрагорциновому поясу поглощается 95–105 кДж теплоты на каждый моль SO₃H. При сульфировании фенильных заместителей у атома C(1) в соединении IV поглощается 49–63 кДж на моль SO₃H.

Квантово-химический расчет показал, что наиболее вероятное (протекающее при меньшем изменении энталпии ΔH_n^0) присоединение сульфогруппы к соединению III осуществляется в положение 4 – по одной группе SO₃H на каждое ароматическое кольцо тетрагорцинового (верхнего) пояса метациклофаноктола.

По данным квантово-химических расчетов, сульфокислоты IV могут содержать сульфогруппу в *para*-положении каждого фенильного заместителя у атома C(1). Положение сульфогрупп в тетрагорциновом поясе сульфокислот IV энер-

гетически менее выгодно, так как сопровождается большим положительным изменением энталпии ΔH_n^0 (табл. 1).

Термодинамическая вероятность процесса (1) уменьшается по мере увеличения числа групп SO₃H в продуктах реакции. Естественно, что для увеличения глубины протекания эндотермической реакции (1) требуется повышение температуры. Исходя из структуры элементарных звеньев I и II, при сульфировании исходных полимеров по тетрагорциновому поясу можно ввести не более одной или двух сульфогрупп на каждый макроцикл, так как остальные места для электрофильной атаки (положения 4 в соединениях III и IV) уже заняты мостиковыми группами CH₂ полимерных цепей. В эксперименте удается ввести не более двух сульфогрупп в расчете на один макроцикл соединения I.

Выполненный анализ модельной реакции (1) взят за основу получения полимеров. В экспериментальной части предусмотрено повышение температуры процесса, применение двукратного сульфирования с использованием избытка суль-

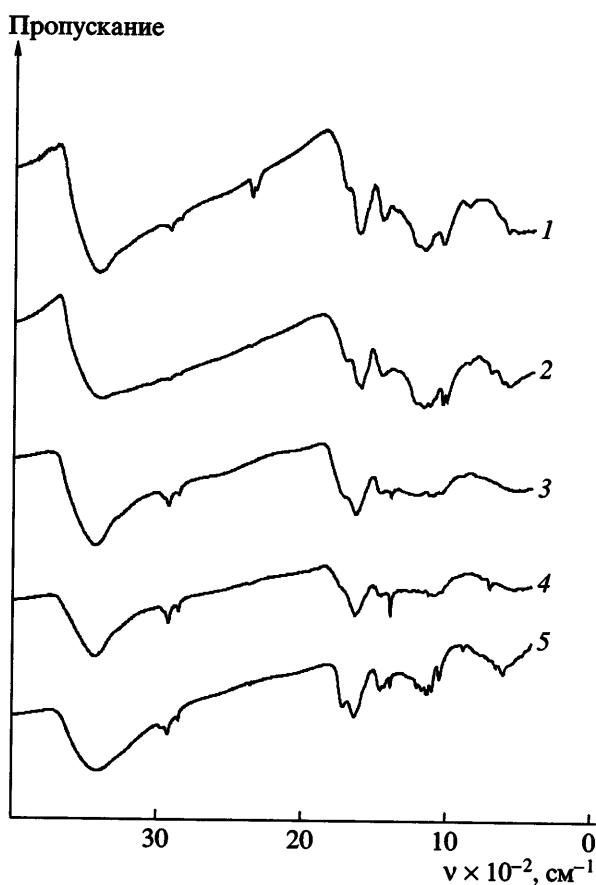


Рис. 1. ИК-спектры с Фурье преобразованием полимеров I (1) и II (2), политетраметил[14]метациклофаноктоля (3), политетрафенил[14]метациклофаноктоля (4), сульфированной фенолформальдегидной смолы – катионита КУ-1 (5).

фирующего агента, удаление воды из реакционной среды. Для получения полимера I применяется более высокая концентрация сульфирующего агента (98%- и 90%-ная H_2SO_4 для получения соединений I и II соответственно).

ИК-спектры полимеров представлены на рис. 1. В спектрах наблюдаются широкие полосы в области 3400 cm^{-1} , отвечающие внутримолекулярным водородным связям в диолах. Полоса 2850 , дублет $2940, 2920\text{ cm}^{-1}$ относятся к асимметричным и симметричным валентным колебаниям связи C–H метильных и метиленовых групп, присоединенных к бензольному кольцу. Интенсивная полоса 1600 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям связей C=C в бензольном кольце. Отмечается полоса 1430 cm^{-1} , вероятно, обусловленная валентными колебаниями связей C=C бензольного кольца и деформационными колебаниями C–H

группы CH₂. В спектрах соединений I (842 cm^{-1}), II (831 cm^{-1}), катионита КУ-1 (867 cm^{-1}) присутствует слабая полоса, отвечающая за внеплоскостные деформационные колебания C–H замещенного бензольного кольца. ИК-спектр *цис*-1,8,15,22-тетраметил[14]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октоля (мономерного аналога политетраметил[14]метациклофаноктоля) содержит аналогичные полосы поглощения: широкую полосу $3400\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$, дублет $2970, 2920\text{ cm}^{-1}$, полосы $2860, 1600, 830\text{ cm}^{-1}$ [2].

В сульфированных полимерах I и II появляются полосы $1196, 1145, 1000\text{ cm}^{-1}$, соответствующие валентным колебаниям сульфогруппы, а также коротковолновые полосы: 570 cm^{-1} – у сульфированного полимера I, $590, 540\text{ cm}^{-1}$ – у сульфированного полимера II, относящиеся к валентным колебаниям связи C–S сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом [15]. ИК-спектр модельного соединения – катионита КУ-1, полученного поликонденсацией *n*-фенолсульфокислоты и формальдегида (рис. 1, кривая 5), аналогичен ИК-спектрам I и II (содержит полосы $1194, 1155, 1037\text{ cm}^{-1}$, отвечающие валентным колебаниям сульфогруппы, и полосу 594 cm^{-1} , соответствующую валентным колебаниям связи C–S сульфогруппы, связанной с бензольным кольцом). Таким образом, сравнительный анализ ИК-спектров полимеров и *цис*-1,8,15,22-тетраметил[14]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октоля показывает, что при сульфировании политетраметил[14]метациклофаноктоля и политетрафенил[14]метациклофаноктоля образуются полимерные сульфокислоты, содержащие элементы бензолсульфокислоты, при этом, по-видимому, сохраняются основные фрагменты макроциклической структуры исходных полимеров.

В полимере I группы SO₃H находятся, вероятно, в положении 4 (между двумя группами OH резорцинового фрагмента), так как полоса 570 cm^{-1} в ИК-спектре соединения I, согласно работе [15], соответствует *ортопозамещению* при сульфировании ароматических колец.

Кривые потенциометрического титрования полимеров I и II (рис. 2) имеют ступенчатую форму, обусловленную присутствием в структуре элементарного звена сильнокислотных сульфо-

групп, полностью диссоциирующих в области $\text{pH} < 7$, и фенольных групп OH , диссоциирующих при $\text{pH} > 7$. Таким образом, соединения I и II являются сульфокислотными катионитами.

Анализ материального баланса показывает, что в реакции ионного обмена из водных растворов участвуют протоны всех сульфогрупп и четыре протона из восьми резорциновых групп OH (по одному на каждый резорциновый фрагмент) элементарных звеньев I и II. Последнее связано с большим различием констант ионизации резорцина ($\text{p}K_{a1} = 9.15$, $\text{p}K_{a2} = 11.33$ [16]). Характеристики сульфированных полимеров на основе иммобилизованных *цикло*-метациклофаноктолов приведены в табл. 2. Видно, что при сульфировании сетчатых полимеров на основе метациклофаноктолов образуются полимеры, содержащие сильнокислотные группы SO_3H . Как следует из табл. 2, полная ионообменная емкость полимеров I и II (по 0.1 N NaOH) составляет 6.47 и 5.65 мг-экв на грамм сухого полимера в Н-форме соответственно. Это значительно превышает катионообменную емкость исходных полимеров (5.0 и 3.8 мг-экв/г [3]). Полная катионообменная емкость промышленных сульфокатионитов [17] составляет 4–5 мг-экв/г (для сульфированной фенолформальдегидной смолы – катионита КУ-1: 4 мг-экв/г, для сульфированного ПС, сшитого 8% дивинилбензола – катионитов КУ – 2 × 8, Дауэкс-50: 4.7–5.2 мг-экв/г). Приведенные в табл. 2 величины емкостей полимеров I и II при сорбции хлоридов щелочных, редких, цветных металлов, тетрааммиаката палладия из нейтральных и кислых растворов соответствуют содержанию сульфогрупп в полимерах.

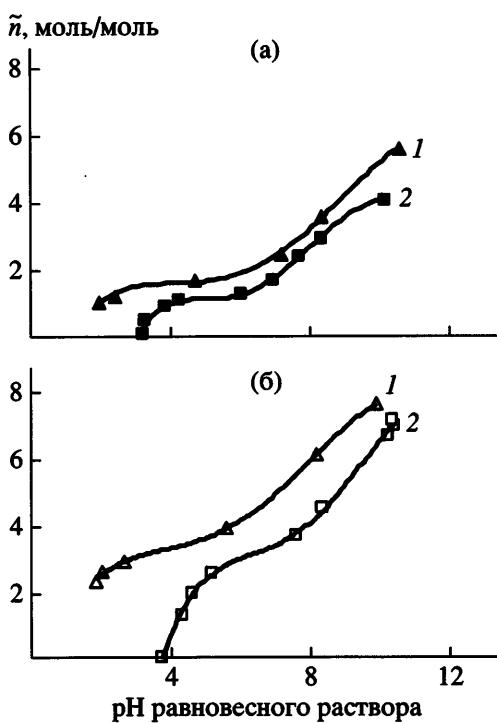


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования полимеров I (а) и II (б) водными растворами KOH в присутствии (1) и отсутствие солевых добавок (2). \tilde{n} – количество катионов, поглощенных полимером в расчете на один макроцикл элементарного звена полимера, моль/моль.

В этих условиях сорбционная способность несульфированных полимеров политетраметил[1₄]метациклофаноктоля и политетрафенил[1₄]метациклофаноктоля [4, 5] равна нулю. Рабочий сорбционный режим соединений I и II находится в области $\text{pH} 0$ –14.

Таблица 2. Характеристики сульфонатсодержащих полимеров на основе иммобилизованных *цикло*-метациклофаноктолов

Полимер	Содержание серы в полимере, %		Динамическая катионообменная емкость, мг-экв/г Н-формы полимера							
	по данным элементного анализа	находится в группах SO_3H	полная емкость		емкость по группам SO_3H					
			вычислено по данным потенциометрического титрования	найдено по сорбции 0.1 N NaOH	вычислено по данным потенциометрического титрования	найдено по сорбции			0.01 N NaCl	0.01 N CuCl_2
I	8.1 ± 0.2	5.9 ± 0.2	6.5	6.47 ± 0.10	1.86	1.85 ± 0.05	1.86 ± 0.05	1.85 ± 0.05	–	0.01 N $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$
II	7.7 ± 0.2	7.8 ± 0.2	5.6	5.65 ± 0.10	2.44	2.45 ± 0.05	2.45 ± 0.05	2.45 ± 0.05	2.45 ± 0.05	0.01 N $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$

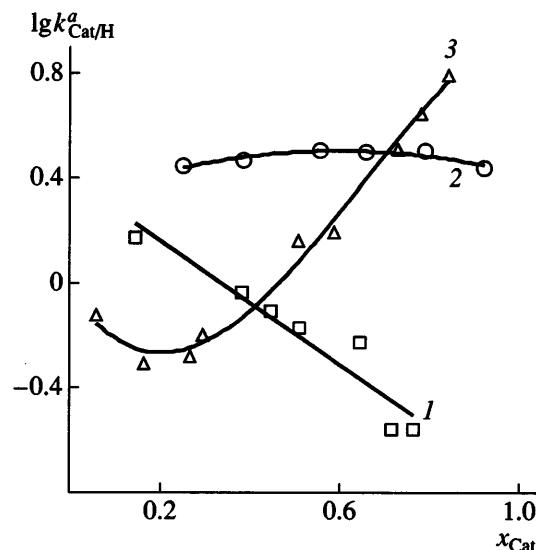


Рис. 3. Зависимость исправленных коэффициентов селективности ионного обмена $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ (1), $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ (2), $\text{In}^{3+} - \text{H}^+$ (3) от эквивалентной доли катионов металла в сульфированном полимере на основе *cis*-1,8,15,22-тетрасульфонатофенил[4]метациклофан-3,5,10,12,17,19,24,26-октоля при 293 К.

Поскольку при получении полимера I сульфирование протекает в жестком режиме, кроме целевых продуктов возможно образование сульфонов, окисление и другие побочные реакции [14, 18]. Для соединения I содержание серы, по данным элементного анализа, превышает расчетную величину, соответствующую содержанию групп SO_3H в полимере. Динамическая ионообменная емкость полимера I показывает, что в нем содержится не более двух групп SO_3H на один макроцикл; по данным потенциометрического титрования (рис. 2а) – 1.6 групп SO_3H на один макроцикл.

Как видно из табл. 2, в полимере II содержание серы, по данным элементного анализа (7.7%), соответствует количеству групп SO_3H и емкости II по сильнокислотным группам (2.44 мг-экв/г). Это свидетельствует о том, что в соединении II вся сера находится в виде сульфогрупп, расположенных в тетрафенильных заместителях макроцикла. Возможно, эти сульфогруппы (с учетом термодинамических расчетов, выполненных на модельном соединении IV) расположены в *пара*-положении фенильных заместителей $\text{Ph}-\text{SO}_3\text{H}$.

Вероятно, функциональные группы (OH , SO_3H), принадлежащие одному макроциклу эле-

ментарного звена полимеров I и II, сохраняют известную способность метациклофаноколов [1] вступать в комплементарные стереоэлектронные взаимодействия с молекулами субстрата, в качестве которого здесь выступают катионы металлов. В этой связи мы предположили, что сульфокатиониты I и II могут проявлять высокую селективность за счет образования ансамблей многозарядных катионов и ионогенных групп, принадлежащих одному макроциклу.

Исправленные коэффициенты селективности $k_{\text{Cat}/\text{H}}^a$ [19] катионного обмена $\text{Cat}^{z+} - \text{H}^+$ рассчитаны по экспериментальным данным о равновесных составах раствора и полимерной фазы:

$$k_{\text{Cat}/\text{H}}^a = \frac{x_{\text{Cat}}}{x_{\text{H}}^z} \frac{m_{\text{Cat}}^z}{m_{\text{Cat}}} \frac{\gamma_{\pm \text{HCl}}^{2z}}{\gamma_{\pm \text{CatCl}_z}^{(z+1)}} \quad (2)$$

Здесь x_i – эквивалентная доля катиона в полимере, m_i – моляльность катиона в растворе, γ_{\pm} – средний ионный молярный коэффициент активности электролита в водном растворе, z – заряд катиона.

В исследуемых системах значение исправленного коэффициента селективности ионного обмена существенно зависит от противоионного состава полимерной фазы. Зависимости $\lg k_{\text{Cat}/\text{H}}^a$ от эквивалентной доли катионов в полимере II приведены на рис. 3.

Для однозарядных катионов взаимодействия в полимерной фазе определяются кулоновским притяжением разноименных зарядов катионов и анионов сульфогруппы и энергией гидратации. Каноническое распределение центров взаимодействия в полимерной фазе приводит к линейной зависимости $\lg k_{\text{Cat}/\text{H}}^a$ от x_{Cat} [20]. Действительно, экспериментальная зависимость (рис. 3) $\lg k_{\text{Cat}/\text{H}}^a$ от x_{Cat} для однозарядных катионов Na^+ описывается уравнением прямой $\lg k_{\text{Na}/\text{H}}^a = -1.18x_{\text{Na}} + 0.04$ (коэффициент линейной корреляции 0.95).

Для двухзарядных катионов Cu^{2+} зависимость $\lg k_{\text{Cat}/\text{H}}^a(x_{\text{Cat}})$ имеет максимум и аппроксимируется

уравнением $\lg k_{\text{Cu/H}}^a = -0.537x_{\text{Cu}}^2 + 0.645x_{\text{Cu}} + 0.313$ (величина достоверности аппроксимации 0.86). Возможно, в полимерной фазе катионы меди участвуют в образовании ансамблей, в которых один атом меди координируется с двумя сульфогруппами.

Для трехзарядных катионов In^{3+} функция $\lg k_{\text{Cat/H}}^a(x_{\text{Cat}})$ аппроксимируется полиномом $\lg k_{\text{In/H}}^a = -4.75x_{\text{In}}^3 + 8.31x_{\text{In}}^2 - 2.77x_{\text{In}} - 0.015$ (величина достоверности аппроксимации 0.99). По-видимому, с увеличением доли трехзарядных катионов In^{3+} в полимерной фазе растет вероятность взаимодействия катиона с анионами соседних полимерных цепей, приводящего, как известно [21], к увеличению коэффициента селективности ионного обмена.

Для полимера II исправленные коэффициенты селективности ионного обмена $k_{\text{Cat/H}}^a$ при степени заполнения $x_{\text{Cat}} = 0.8$ изменяются от 0.25 (обмен $\text{Na}^+ - \text{H}^+$) до 3.2 (обмен $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$), 6.3 (обмен $\text{In}^{3+} - \text{H}^+$). Для известных сульфокатионитов $k_{\text{Cat/H}}^a$ (при $x_{\text{Cat}} = 0.8$) находятся в узком интервале от 1.6 (обмен $\text{Na}^+ - \text{H}^+$ на КУ – 2 × 8 [21] и Дауэкс – 50 × 8 [22]) до 2.3 (обмен $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$ Дауэкс – 50 × 8 [23]).

Высокая ионообменная емкость сульфированных полимеров на основе иммобилизованных *цис*-метациклофаноктолов по катионам щелочных, цветных и редких металлов, более широкий диапазон значений коэффициентов селективности ионного обмена Cat – H по сравнению с известными катионитами создают возможность их применения для разделения смесей электролитов. Представляет теоретический и прикладной интерес изучение термодинамики, кинетики и механизма самоорганизации супрамолекулярных ансамблей, образованных макроциклами элементарных звеньев полимеров I и II, катионами и атомами металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cram D.J., Hye-Eyn Kim S.K., Knoler C.B., Maverick E.F., Ericson J.L., Helgeson R.C. // J. Am. Chem. Soc. 1988. V. 110. P. 2229.
- Альтшулер Г.Н., Федяева О.Н., Сапожникова Л.А., Остапова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 2001. Т. 43. № 4. С. 755.
- Altshuler H., Ostapova E., Fedyeva O., Sapozhnikova L., Altshuler O. // Macromol. Symp. 2002. V. 181. P. 1.
- Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А., Абрамова Л.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 11. С. 2214.
- Альтшулер Г.Н., Федяева О.Н., Остапова Е.В. // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 8. С. 1475.
- Остапова Е.В., Альтшулер О.Г., Сапожникова Л.А., Альтшулер Г.Н. // Журн. физ. химии. 2003. Т. 77. № 5. С. 909.
- Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А. // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. № 11. С. 1914.
- Альтшулер Г.Н., Сапожникова Л.А. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. Приложение. С. 178.
- Альтшулер Г.Н., Остапова Е.В., Евдошенко А.А. // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 1. С. 82.
- Shinohara T., Wakisaka S., Ohno K., Inoue K. // Chem. Lett. 2000. № 6. P. 640.
- Alexandratos S.D., Natesan S. // Macromolecules. 2001. V. 34. P. 206.
- Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. М.: Мир, 1985. Т. 1.
- Лебедева А.И., Новожилов И.В. // Журн. аналит. химии. 1961. Т. 16. С. 223.
- Сьютер Ч. Химия органических соединений серы / Под ред. Мельникова Н.Н. М.: Изд-во иностр. лит., 1951. Ч. II.
- Семушин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. Л.: Химия, 1980.
- Химическая энциклопедия. М.: Большая Российская энциклопедия, 1994. Т. 4.
- Лурье А.А. Сорбенты и хроматографические носители. М.: Химия, 1972.
- Андерсен К.К. // Общая органическая химия / Под ред. Бартона Д., Оллиса У.Д. М.: Химия, 1983. Т. 5. С. 508.
- Номенклатурные правила ИЮПАК по химии. М.: ВИНТИ, 1979. Т. 1. Полутом 2. С. 575.

20. Al'tshuler O.H., Al'tshuler H.N. // Comput. Mat. Sci. 2006. V. 36. P. 207.
21. Солдатов В.С., Бычкова В.А. Ионообменные равновесия в многокомпонентных системах. Минск: Наука и техника, 1988.
22. Bonner O.D., Smith L.L. // J. Phys. Chem. 1957. V. 61. № 3. P. 326.
23. Bonner O.D., Livingston F.L. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 5. P. 530.

New Sulfonate-Containing Network Polymers Based on Immobilized *cis*-Metacyclophan-3,5,10,12,17,19,24,26-octols

O. G. Al'tshuler, L. A. Sapozhnikova, and G. N. Al'tshuler

Kemerovo Branch, Institute of Solid-State Chemistry and Mechanochemistry, Siberian Division,
Russian Academy of Sciences, pr. Sovetskii 18, Kemerovo, 650099 Russia
e-mail: sorbent@kemnet.ru

Abstract—Polymeric metacyclophaneoctol-based sulfonic acids have been synthesized, and their ion-exchange properties have been studied. New polymeric sulfonic acids have been obtained through the sulfonation of network polymers based on immobilized *cis*-metacyclophan-3,5,10,12,17,19,24,26-octols. The structure of the polymers has been investigated by means of IR spectroscopy, potentiometric titration, and elemental analysis. The polymers thus obtained possess high ion-exchange capacity with respect to Na^+ , Cu^{2+} , $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, and In^{3+} cations in a wide pH range. Selectivity coefficients of $\text{Na}^+ - \text{H}^+$, $\text{Cu}^{2+} - \text{H}^+$, and $\text{In}^{3+} - \text{H}^+$ ion exchange have been estimated.