

## СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ АНИОНИТА АН-221 И ПРОИЗВОДНЫХ $\beta$ -АМИНОФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

© Е. С. Губницкая, М. И. Штокало, Л. П. Пересыпкина, Е. Е. Костенко,  
М. С. Островская, В. Л. Рыженко

Синтезированы полиамфолиты на основе анионита АН-221, содержащего группировку  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ . Исходный анионит АН-221 синтезирован из хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом макропористой структуры с содержанием дивинилбензола 10–20 % (класс Б) — полупродукта для получения ионообменных смол — и диэтилентриамина. В результате ряда превращений получено соединение, обладающее статической обменной емкостью по ионам кальция, равной 6,0 мг·экв/г.

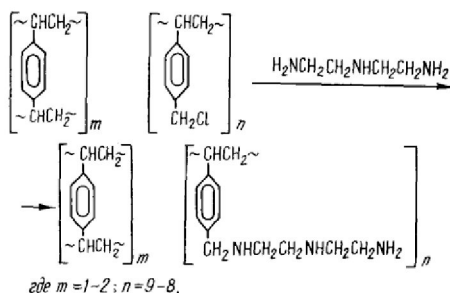
Фосфорсодержащие сорбенты являются одним из наиболее селективных типов сорбентов, и этим объясняется все возрастающий интерес к ним [1].

Наибольший эффект стабилизации комплекса наблюдается при введении фрагмента  $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$  в  $\beta$ -положении алифатического радикала по отношению к иминодиуксусной группе [2]. Замена одной ацетатной группы на алкилфосфоновую повышает комплексообразующую способность соединения практически по отношению ко всем катионам. При введении нескольких алкилфосфоновых групп к одному атому азота эффективность комплексообразования уменьшается.

Особый интерес представляют фосфор- и азотсодержащие полиамфолиты, которые благодаря высокой поляризуемости фосфорильного центра и взаимодействию разнополярных ионогенных групп в фазе ионита проявляют высокую избирательность по отношению к катионам

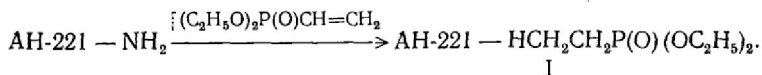
поливалентных металлов при сорбции их из растворов, содержащих  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ .

До настоящего времени были известны только полиамфолиты, полученные на основе анионита АН-221, содержащие разнополярные группировки, разделенные одним метиленовым фрагментом. Нами впервые получены полиамфолиты на основе анионита АН-221, содержащего группировку  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ . Исходный анионит АН-221 синтезирован из хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом макропористой структуры с содержанием дивинилбензола 10—20 % (класс Б) — полупродукта для получения ионообменных смол и диэтилентриамина.



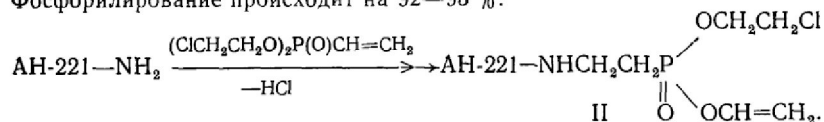
Анионит АН-221, подобно другим алкиламинам [3], реагирует с диэфирами винилфосфоновой кислоты, образуя N-замещенные диэфиры  $\beta$ -аминоэтилфосфоновой кислоты.

Так, при взаимодействии анионита АН-221 с диэтилвинилфосфонатом в присутствии каталитических количеств этилата натрия происходит нуклеофильное присоединение по двойной углерод-углеродной связи по «обращенному правилу Марковникова» и получается диэфир [1]. Реакция проводилась в избытке винилфосфоната при 80—90 °С и длилась 35—40 ч. Фосфорилирование происходит на 92—95 %:

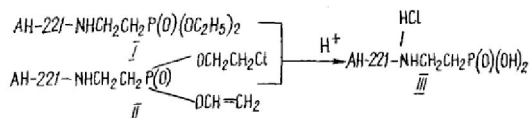


В ИК-спектре имеются полосы поглощения в области 1230  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{P}=\text{O}$ ), 970, 1060  $\text{см}^{-1}$  ( $\text{P}-\text{O}-\text{C}$ ).

В отличие от диэтилвинилфосфоната бис-( $\beta$ -хлорэтил)-винилфосфонат реагирует с анионитом АН-221 при температуре 75—85 °С в течение 30 ч с отщеплением гидрохлорида и образованием соединения II. Фосфорилирование происходит на 92—95 %.

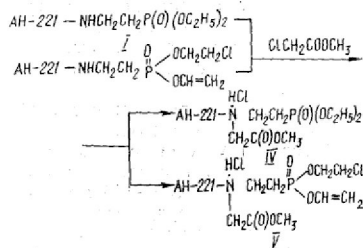


Мы полагали, что при гидролизе соединений I, II должен получиться один и тот же продукт — полимер свободной  $\beta$ -аминоэтилфосфоновой кислоты (соединение III). Гидролиз проводится в одинаковых условиях: кипячение соединений I, II с избытком 8 М  $\text{HCl}$  в течение 12—15 ч:

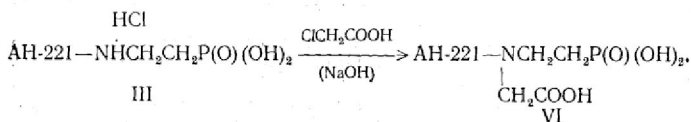


Многokратным повторением эксперимента было установлено, что только соединение I полностью гидролизуеться до соединения III. Даже при длительном кипячении (30 ч) не удалось полностью превратить соединение II в III.

Известно, что наличие в молекуле аминофосфоновой и ацетатной групп повышает комплексобразующую способность соединения. Для введения ацетатной группировки мы провели реакцию диэфира I, II с избытком метилового эфира монохлоруксусной кислоты и получили соединения IV, V. Установлено, что независимо от количества избытка только I моль метилового эфира монохлоруксусной кислоты вступает во взаимодействие с соединениями I, II и дает соединения IV, V. Реакция проводилась при 75—85 °C и длилась 12—14 ч:



Взаимодействие соединения III с монохлоруксусной кислотой проводили в щелочной среде при температуре 50—60 °C в течение 10—11 ч:



**Фосфорилирование анионита АН-221 диэтилвинилфосфонатом (I).** Смесь 4,42 г (0,01 моль) анионита АН-221 и 16,4 г (0,1 моль) диэтилвинилфосфоната в присутствии каталитических количеств этилата натрия нагревали при 80—90 °C в течение 35—40 ч. Полимер отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе при 20 °C 24 ч. ИК-спектр (КВч,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 970, 1050 (C—O—P), 1230 (P=O), 3300—3400 (NH).

Найдено, %: N 6,70; P 5,12;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  14,80 (M структурной единицы 606,6). Вычислено, %: N 6,92; P 5,10;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  14,85.

**Фосфорилирование анионита АН-221 ди(β-хлорэтил)винилфосфонатом (II)** проводили аналогично из 4,42 г (0,01 моль) анионита АН-221 и 23,3 г (0,1 моль) ди(β-хлорэтил)винилфосфоната в присутствии каталитических количеств этилата натрия. ИК-спектр (КВч,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1060 (C—O—P), 1220 (P=O), 1610 (C=C), 3200—3300 (NH).

Найдено, %: Cl 11,32; N 6,15; P 4,64 (M структурной единицы 675,5). Вычислено, %: Cl 10,49; N 6,22; P 4,58.

**М-Полимерсодержащая β-аминоэтилфосфоновая кислота (III).** Смесь 6,07 г (0,01 моль) сополимера I и 20 мл 8 M раствора HCl кипятили в течение 10—12 ч. Полимер отфильтровывали, промывали водой (около 0,5 л), 1 M раствором NaOH, водой, ацетоном и сушили на воздухе 24 ч при 20 °C. ИК-спектр (КВч,  $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 1230 (P=O), 3300—3400 (NH), 3450 (OH связанная), 3650 (OH свободная).

Найдено, %: Cl 8,45; N 6,94; P 5,26;  $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$  отсутствовал (M структурной единицы 586,9). Вычислено, %: Cl 6,04; N 7,16; P 5,27.

**Реакция диэфира I с метиловым эфиром монохлоруксусной кислоты (IV).** Смесь 6,06 г (0,01 моль) сополимера I и 3,25 г метилового эфира монохлоруксусной кислоты нагревали 10 ч при 70—80 °C. Полученный полимер IV отфильтровывали, промывали ацетоном, водой, вновь ацетоном и сушили при 20 °C 2 сут.

Найдено, %: Cl 6,36; N 5,85; P 4,42 (M структурной единицы 715). Вычислено, %: Cl 4,95; N 5,87; P 4,33.

**Реакция диэфира II с метиловым эфиром монохлоруксусной кислоты (V)** проводили аналогично из 0,01 моль сополимера II и 0,03 моль метилового эфира монохлоруксусной кислоты.

Найдено, %: Cl 13,31;  $\text{CH}_3\text{O}$  3,41 (M структурной единицы 595,98). Вычислено, %: Cl 11,89;  $\text{CH}_3\text{O}$  5,20.

соединения II с монохлоруксусной кислотой (VI). К раствору 5,87 г (0,01 моль) соединения II в 20 мл 50 %-ного раствора NaOH постепенно приливали раствор 2,93 г (0,03 моль) монохлоруксусной кислоты при 30—35 °С. Затем перемешивали при 50—60 °С 10 ч и оставляли на 10 ч при 20 °С. Добавляли концентрированную HCl до нейтральной реакции. Соплимер отфильтровывали, промывали водой, ацетоном и сушили на воздухе при 20 °С.

Найдено, %: Cl 2,08; N 6,60; P 4,99 (М структурной единицы 608,5). Вычислено, %: N 6,90; P 5,09; Cl 2,10.

За молекулярную массу структурной единицы исходного хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом (ДВБ) принимали массу сополимера, приходящуюся на один атом хлора при метиленовой группе по формуле  $M = A \cdot 100 / \% \text{ Cl}$ , где  $A$  — атомный вес хлора. Молекулярная масса структурной единицы исходного хлорметилированного сополимера 238,4. Полученный анионит А-221 содержит 4,4 % остаточного хлора, входящего в хлорметильные группы ДВБ. В изученных реакциях остаточный хлор не участвует, повышая, однако, общее содержание найденного хлора в синтезированных соединениях.

Процент фосфорилирования определялся отношением полученного процента к вычисленному.

ИК-спектры снимали на двухлучевом спектрофотометре UR-20 в интервале 400—3700 см<sup>-1</sup> в таблетках КВч.

Синтезированный сорбент VI был использован для концентрирования ионов кальция. Эксперимент проводился в статических условиях.

В коническую колбу объемом 100—150 мл помещали 0,1 г соединения VI, заливали 50 мл раствора, содержащего 1,0—10,0 мг-экв соли кальция, pH 10 создавали аммонийным буфером и перемешивали на магнитной мешалке 30 мин при температуре 20—25 °С. Затем отбирали пробу и измеряли интенсивность излучения на пламенном фотометре ФПЛ-01. Содержание кальция определяли по градуировочному графику. В результате эксперимента установлено, что обменная емкость составляла 6,0 мг-экв/г.

Таким образом, синтезированы новые полиамфолиты на основе анионита АН-221 и производных β-аминофосфоновой кислоты. Показано, что соединение VI обладает статической обменной емкостью, равной 6,0 мг-экв/г по отношению к ионам кальция и может быть рекомендовано для концентрирования солей жесткости из промышленных растворов.

1. Саладзе К. М., Копылова В. Д. Комплексообразующие иониты.— М.: Наука, 1980.— 336 с.
2. Дятлова Н. М., Темникова В. Я. Фосфорсодержащие комплексоны // Комплексоны и хелатообразующие сорбенты.— М.: Наука, 1983.— С. 9.
3. Губницкая Е. С., Пересыпкина Л. П. Эфиры N-замещенной β-аминоэтилфосфоновой кислоты // Журн. общ. химии.— 1989.— 69, вып. 3.— С. 556—564.

Киев. технол. ин-т пищ. пром-сти  
Ин-т орган. химии АН УССР, Киев

Поступила 19.06.89