

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ПОЛУЧЕННЫХ ИОНИТОВ

Рахимова Латофат Сабиржановна

старший преподаватель,

Ташкентский химико-технологический институт,

100011, Республика Узбекистан, г. Ташкент, улица Навои, 32

E-mail: latofat.2011@mail.ru

MECHANISTIC INVESTIGATION OF POLYCONDENSATION REACTION OF OBTAINED IONITES

Latofat Rakhimova

Senior lecturer, Tashkent chemical-technological Institute,

100011, Republic of Uzbekistan, Tashkent, Navoi str. 32

АННОТАЦИЯ

В настоящей работе исследованы химические реакции поликонденсации полученных ионитов, таких как анионит слабоосновного характера, сульфокатионит, фосфорнокислый катионит.

Проведением реакции поликонденсации дифениламина с фурфуролом в присутствии катализатора получен слабоосновный анионит. Поликонденсацией дифенилоксида с фурфуролом получен новый полимер, который был использован в качестве полимерной матрицы для введения ионогенных групп. Исследованы основные закономерности реакции поликонденсации и процесса сульфирования полученного полимера. Установлены оптимальные условия получения сульфокатионита. Изучена реакция фосфорилирования полученного дифенилоксидно-фурфуролового полимера с целью получения нового фосфорнокислого катионита. Структура

и свойства полученных ионообменников исследованы с применением химических методов анализа в сочетании с ИК-спектроскопией, потенциометрией, фотокалориметрией, термогравиметрией и др.

Изучение химизма реакции при получении ионитов показало, что протекание реакций зависит от нескольких факторов: природы исходных мономеров, количества и концентрации катализаторов, а также природы и свойств сульфорирующих и фосфорилирующих агентов.

ABSTRACT

In the article polycondensation chemical reactions of obtained ionites such as weak-base anionite, sulphocationite, phosphate cationite are under study.

Weak-base anionite is obtained by conducting the polycondensation reaction of diphenylamine with furfural in the presence of a catalyst. Due to diphenyl oxide polycondensation with furfural, a new polymer is derived which has been used as a polymer matrix for the introduction of ionogenic groups. Basic regularities of polycondensation reaction and the sulfonation process of the obtained polymer are investigated. Optimal conditions for resulting sulphocationite are set. The phosphorylation reaction of obtained diphenyl oxide-furfurol polymer is studied in order to obtain a new phosphate cationite. The structure and properties of resulting ion-exchangers are studied using chemical analysis methods in combination with IR spectroscopy, potentiometry, photocalorimetry, thermogravimetry, and others.

The study of the reaction chemistry in the preparation of ionites has demonstrated that reaction behavior depends on several factors: the nature of initial monomers, the amount and concentration of catalysts, the nature and properties of sulphonating and phosphorylating agents.

Ключевые слова: фурфурол, химизм реакции, природа катализатора, потенциометрическое титрование.

Keywords: furfural; reaction chemistry; nature of catalyst; potentiometric titration.

Введение. Ионообменные процессы играют важную роль в химической технологии, гидрометаллургии и промышленной экологии. В отличие от полимеризационных, иониты поликонденсационного типа обладают повышенной радиационной и химической стойкостью, высокой селективностью, низкой стоимостью.

Большой практический интерес при производстве ионитов представляют производные фурана, в частности фурфурол, для производства которого в нашей республике имеются огромные запасы растительного сырья, в том числе отходы хлопкоочистительной промышленности. Наличие в его структуре гетероциклического фуранового ядра, позволяет получить ионообменные полимеры с универсальной химо-термостойкостью, радиационной устойчивостью и механической прочностью [2].

Целью и задачей данной работы является получение новых ионитов поликонденсационного типа на основе фурфурола и исследование их химических реакций поликонденсации в зависимости от природы исходных мономеров, количества и концентрации катализаторов и т. д.

Поликонденсацией дифениламина и фурфурола получен слабоосновный анионит, отличающийся термической устойчивостью и механической прочностью [1].

Далее были получены сульфо- и фосфорнокислые катиониты на основе фурфурола и дифенилоксида путем сульфирования и фосфорилирования [3; 4].

Методы исследования. Для изучения химических свойств полученных ионитов были сняты ИК-спектры исходных мономеров и полученных ионитов, проведено потенциметрическое титрование для установления функциональных групп, а также элементного анализа и химической закономерности при строении элементарных звеньев.

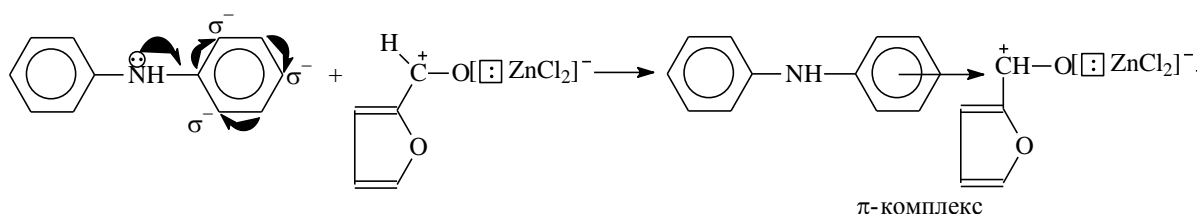
Результаты и обсуждение. При получении слабоосновного анионита проводили реакции поликонденсации дифениламина с фурфуролом в присутствии кислого катализатора хлорида цинка. Механизм реакции основан на реакции электрофильного замещения атома водорода в пара- или орто-

положении бензольного кольца. Реакция электрофильного замещения часто осуществляется в присутствии катализатора. Чаще всего в роли катализатора выступают кислоты Льюиса, в которых центральный атом металла содержит в структуре свободные ячейки, орбитали (ячейки) и тем самым способны выполнять роль акцептора электронов.

При проведении реакции в присутствии $ZnCl_2$ на начальном этапе процесса наблюдается образование сильно поляризованного активного донорно-акцепторного комплекса с участием молекул фурфурола и катализатора по схеме:



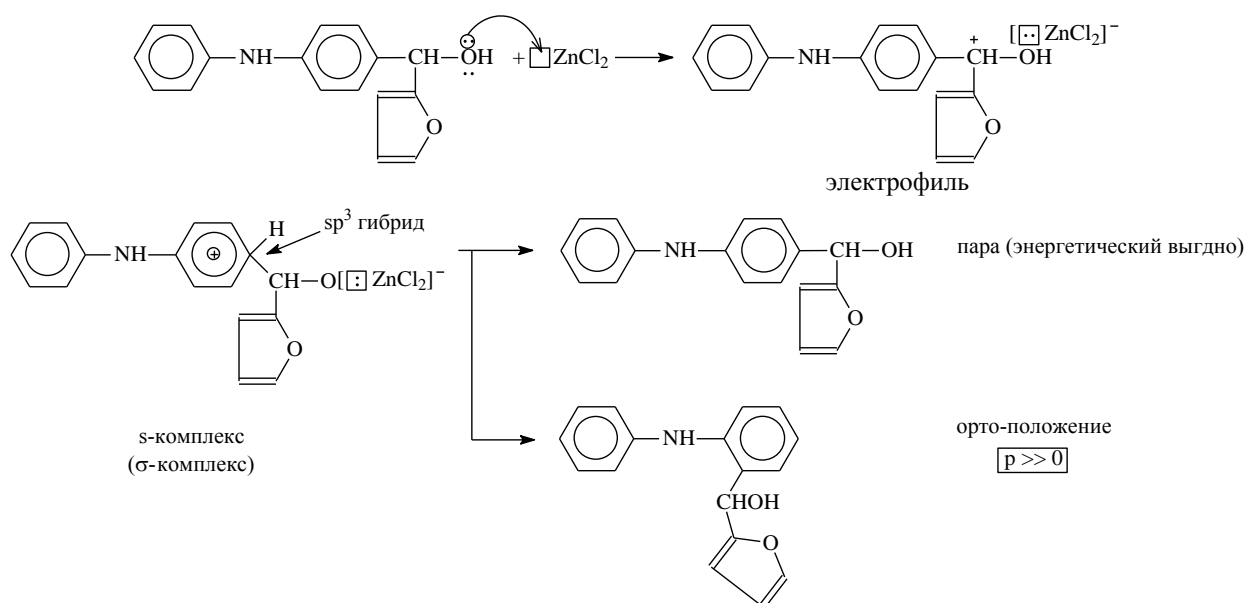
На следующей стадии образовавшийся комплекс атакует молекулу дифениламина:



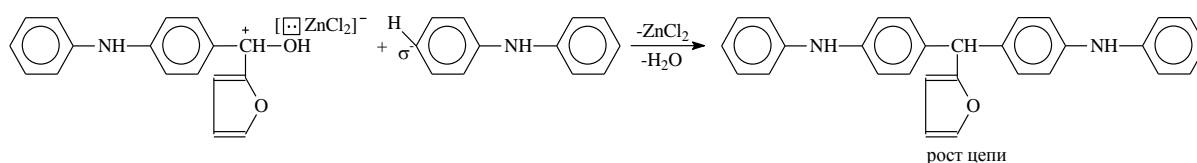
В результате образуется π -комплекс с участием бензольного кольца и сильно поляризованного активного комплекса. Данный π -комплекс нестабилен, и он превращается в s -комплекс. s -комплекс – это катион, лишенный ароматической структуры, с четырьмя p -электронами, делокализованными (иначе говоря, распределенными) в сфере воздействия ядер пяти углеродных атомов. Шестой атом углерода меняет гибридное состояние своей электронной оболочки от sp^2 - до sp^3 -, выходит из плоскости кольца и приобретает тетраэдрическую симметрию. Оба заместителя (атомы водорода и катализатор, содержащий фрагмент) располагаются в плоскости, перпендикулярной к плоскости кольца. На следующей стадии реакции происходит отщепление протона от s -комплекса, ароматическая система

восстанавливается, поскольку недостающая до ароматического секстета пара электронов возвращается в бензольное ядро. Этот процесс сопровождается образованием двух более стабильных, но активных промежуточных изомерных соединений, способных образовывать активные центры – более сильные электрофилы. Следует отметить, что в силу стерических факторов доля *p*-изомера превалирует над *o*-изомером.

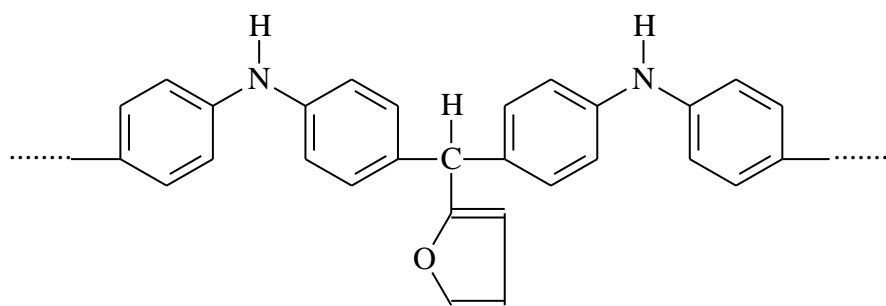
Более сильная электрофиль, выполняющая роль активного центра, образуется по следующей схеме:



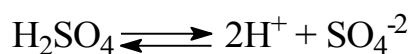
Следующая стадия рост цепи:



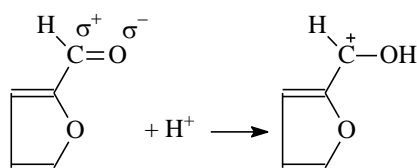
Таким образом, на основании проведенных химических и физико-химических исследований предполагаемую структуру полученного анионита можно представить следующим образом:



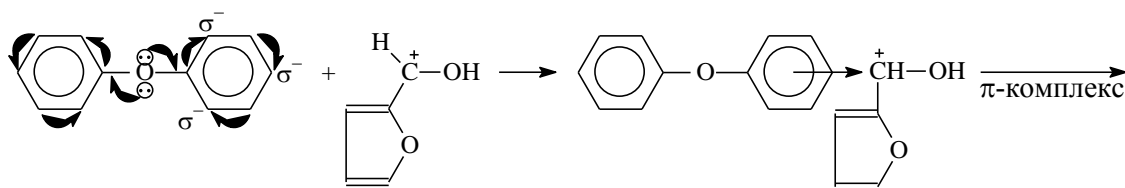
Далее наше исследование направлено на изучение образования сульфо- и фосфорнокислых катионитов поликонденсацией дифенилоксида с фурфуролом. Химизм реакции основан на электрофильном замещении атома водорода в пара- или орто-положениях. Однако при проведении реакции в присутствии концентрированной серной кислоты вместо сильно поляризованного комплекса образуется карбокатион:



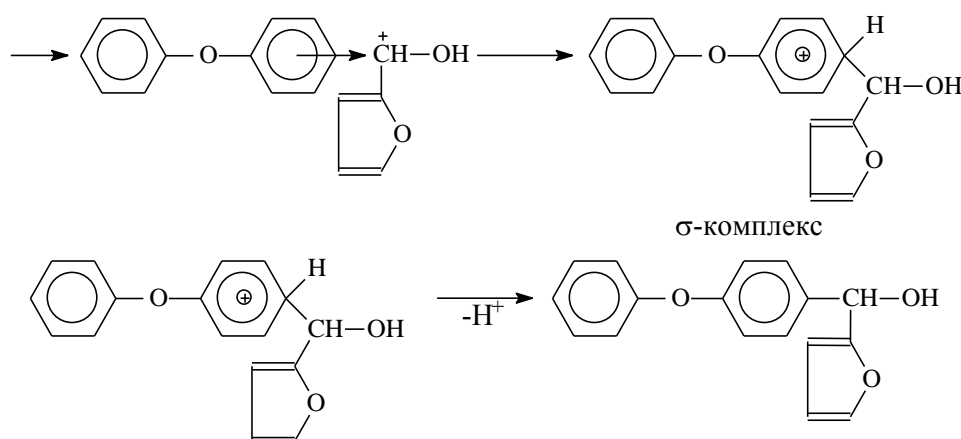
образование активного центра



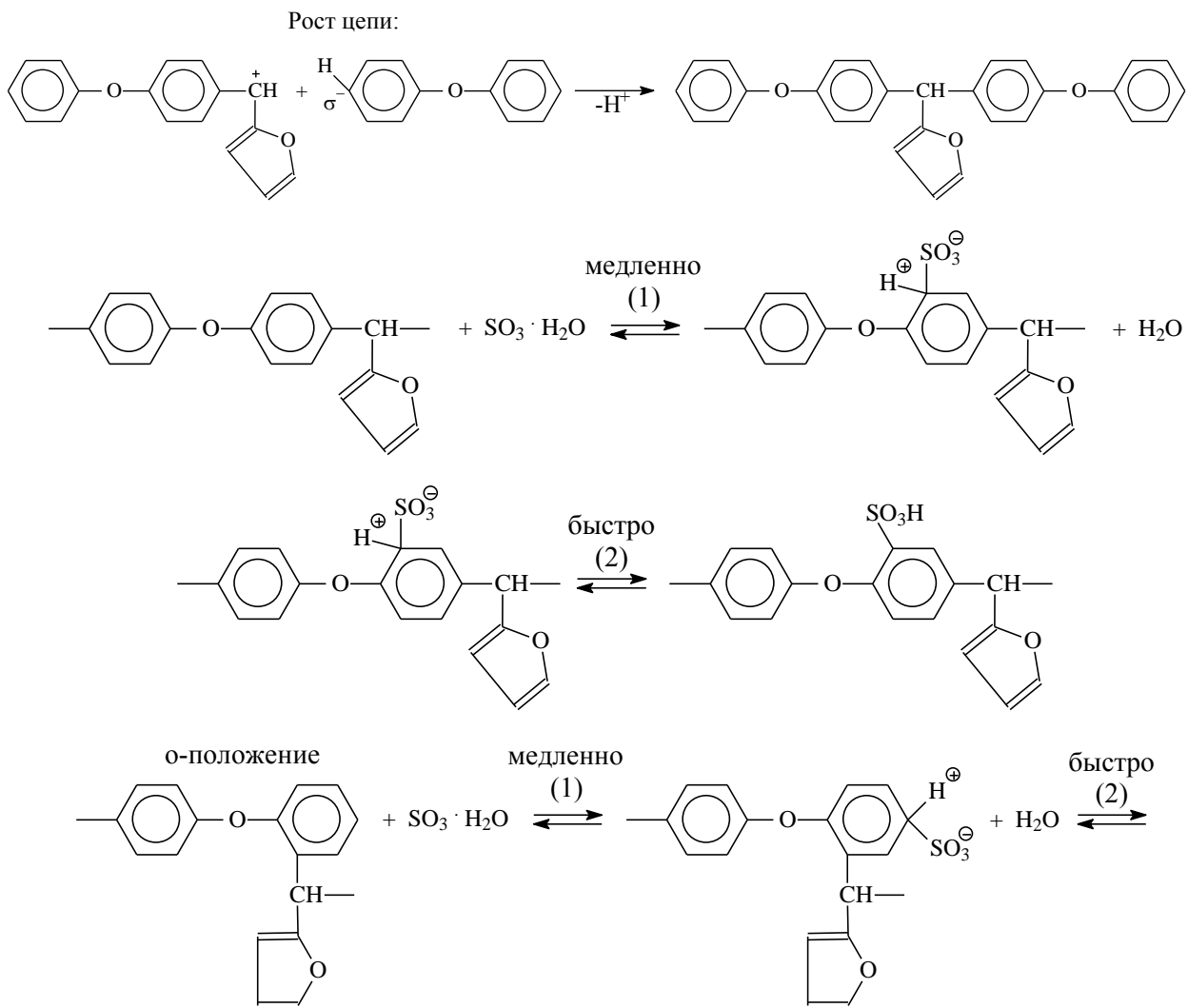
Карбокатион атакует бензольные кольца дифенилоксида, образуя тем самым π -комплекс, который, в свою очередь, превращается в σ -комплекс:



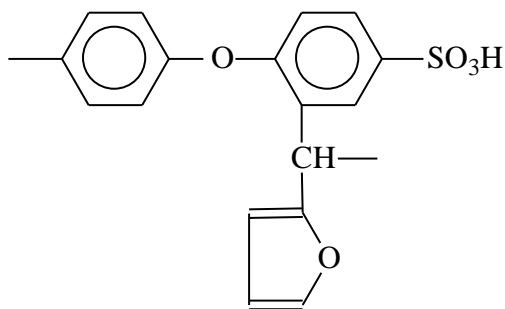
При отщеплении протона из σ -комплекса образуются промежуточные соединения по схеме:



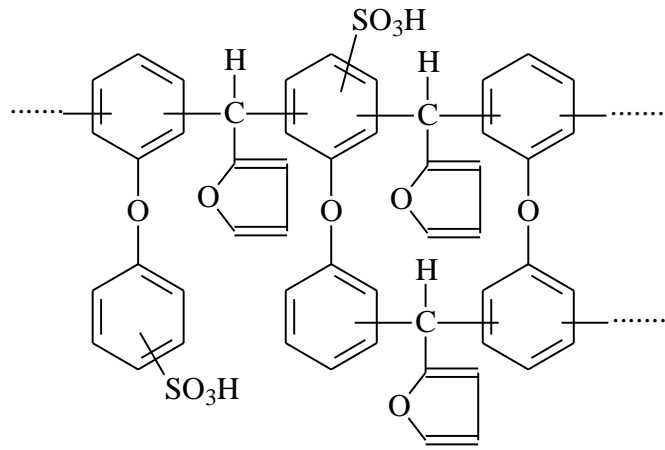
Промежуточные соединения связывают протоны катализатора и превращаются в электрофильные частицы, которые инициируют рост цепи:



Элементарную ячейку полимера можно представить следующей схемой:

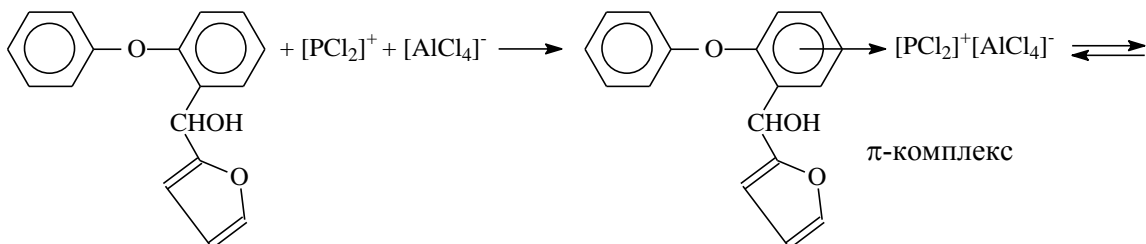
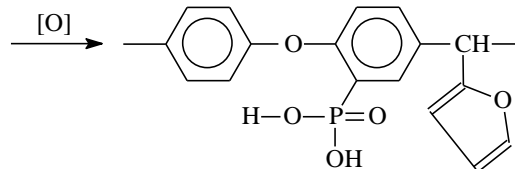
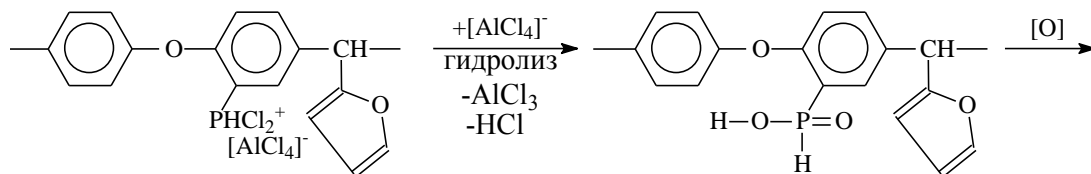
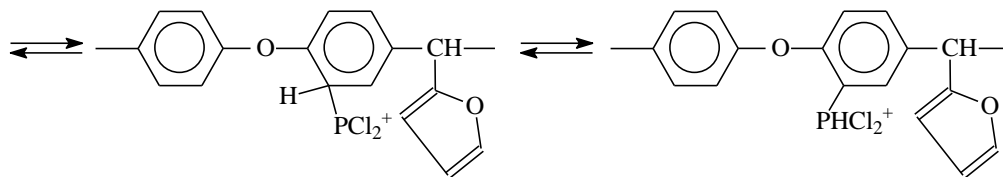
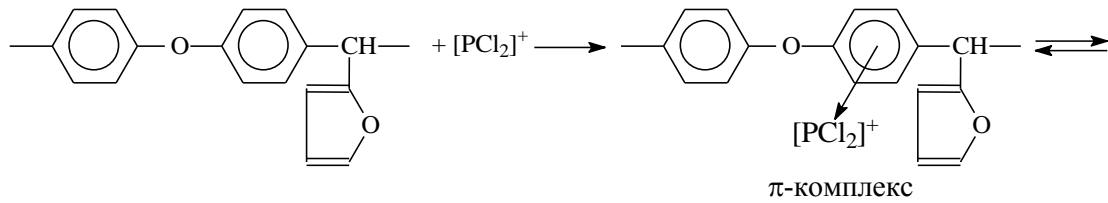
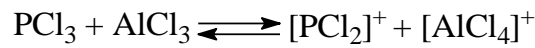


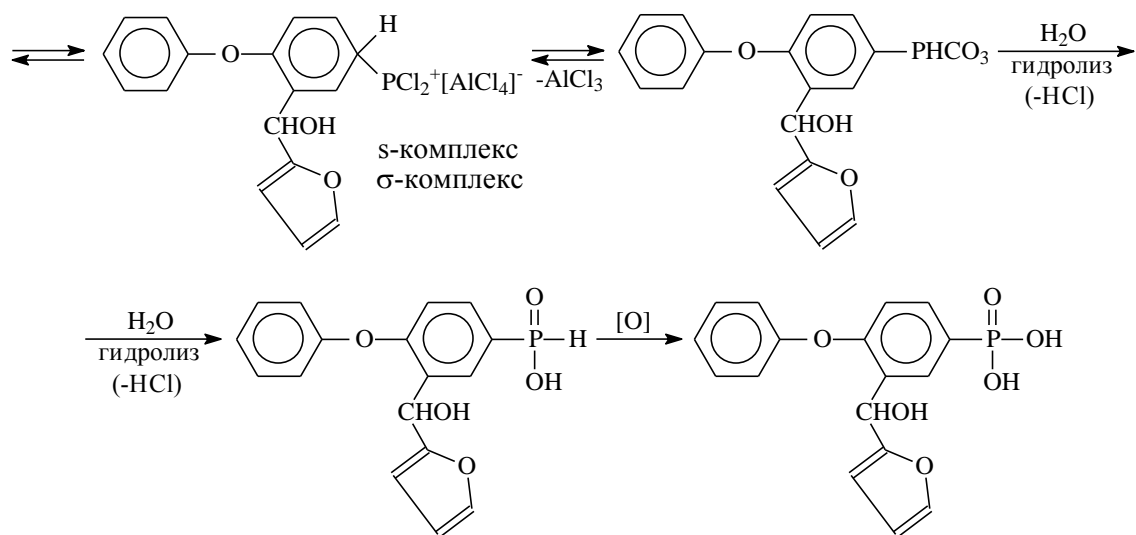
Таким образом, данные химических методов анализа в сочетании с ИК-спектроскопическим анализом и потенциометрическим титрованием дают возможность представить предполагаемую структуру полученного сульфокатионита следующим образом:



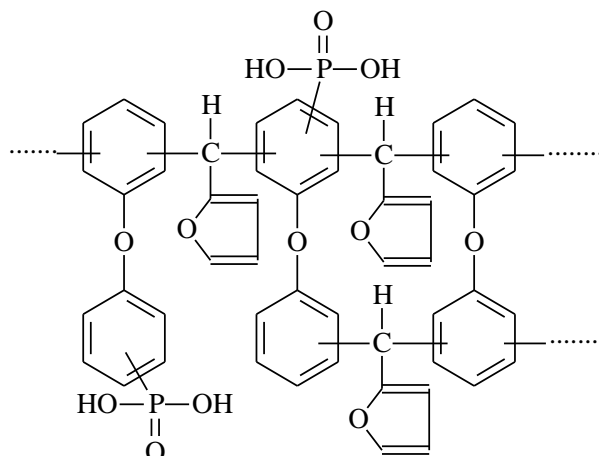
Химизм реакции получения фосфорнокислого катионита протекает следующем порядке:

AlCl_3 - катализатор Фридель-Крафтса





Данные химических методов анализа в сочетании с ИК-спектроскопией, потенциометрическим титрованием дают возможность представить структуру фосфорнокислого катионита следующим образом:



На основании проведенных исследований изучены основные физико-химические свойства полученных ионитов, которые приведены в таблице 1.

Таблица 1

Физико-химические показатели полученных ионитов в Н-формах

Показатели	Ед. изм.	Анионит	Сульфокатионит	Фосфорнокислый катионит
Влажность	%		15	15-18
Насыпной вес	г/мл	0,56	0,18	0,16
Удельный объем	мл/г	1,9-2,1	6,3	5,6-5,8
Статическая обменная емкость по 0,1н растворам:				
HCl	мг-экв/г	2,2-2,5	-	-
H ₂ SO ₄	мг-экв/г	3,5-3,8	-	-
HNO ₃	мг-экв/г	2,3-2,4	-	-

NaCl	мг-экв/г	-	1,85-2,0	0,8-1,2
NaOH	мг-экв/г	-	5,7-6,0	5,8-6,2
CaCl ₂	мг-экв/г	-	1,6-1,8	1,8-2,2
MgSO ₄	мг-экв/г	-	1,4	1,6-1,8
CuSO ₄	мг-экв/г	-	0,8-0,9	1,9-2,1
Механическая прочность	%	99,0	99,0	99,8

Из данных, приведенных в таблице, видно, что полученные иониты отличаются механической прочностью до 99,8 %. Это объясняется наличием в структуре ароматических ядер и гетероциклического фуранового кольца.

Выводы. Таким образом, получены новые иониты – анионит слабоосновной, сульфокатионит и фосфорнокислый катионит. Изучены реакции поликонденсации в зависимости от природы исходных мономеров, концентрация и природа катализаторов, природа сульфорирующих и фосфорилирующих агентов, на основании чего построены химические структуры полученных ионитов.

Список литературы:

1. Туробжонов С.М., Рахимова Л.С., Турсунов Т.Т., Назирова Р.А., Зайнитдинова Б.З. Полимер с анионообменными свойствами на основе дифениламина и фурфурола // Узбекский химический журнал. – Ташкент, 2016. – № 2 – С. 9–12.
2. Rakhimova L.S., Abdutalipova N.M., Nazirova R.A., Tursunov T.T., Berdieva M.I., Mutalov Sh.A. Synthesis and property of new polycondensation type of ion exchanging polymer // The advanced science journal. Issn 2219-746x (print); 2219-7478 (online). V. 3. P. 91–96.
3. Rakhimova L.S., Berdieva M.I., Normirzaev D., Tursunov T.T., Nazirova R.A. Cationites of polycondensation type // Book of abstracts. Mendeleev-2015, Saint-Petersburg. – P. 113.
4. Turobjonov S.M, Rakhimova L.S. Synthesis of phosphoric acid cation-exchange polymer of polycondensation type // Austrian Journal of Technical and Natural Sciences. – Vienna, 2016. – № 1–2. – P. 111–114.