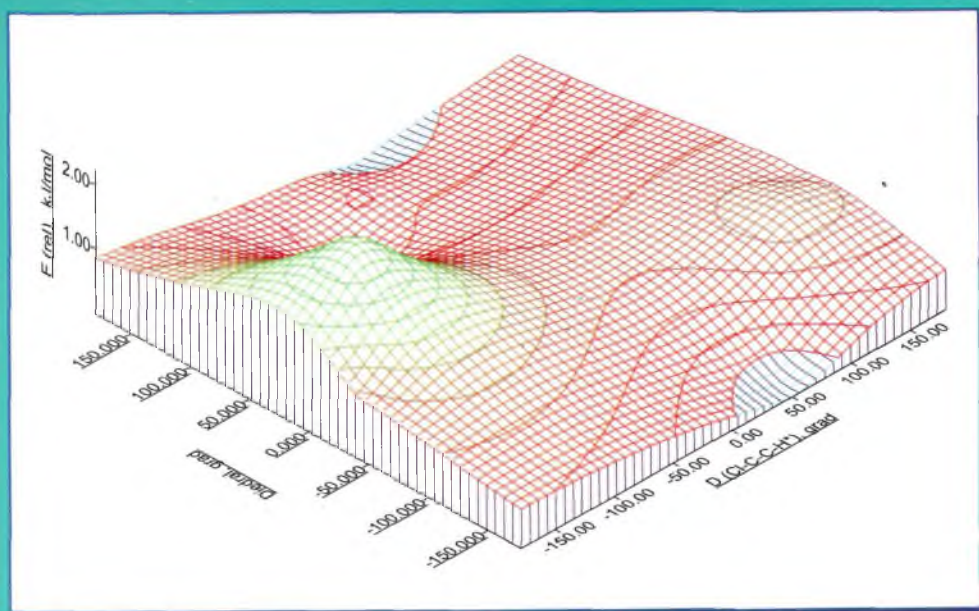


Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химических наук имени А.Б. Бектурова

Е. Е. Ергожин, К. И. Иманбеков

Квантово-химические аспекты синтеза амино- и пиридинсодержащих ионитов на основе эпоксидных соединений



Алматы 2007

*Светлой памяти дорогого учителя,
основателя химии полимеров и
нефтехимии в Казахстане, академика
Сагида Рауфовича Рафикова
посвящается*



АКАДЕМИК
САГИД РАУФОВИЧ
РАФИКОВ
(1912-1992)



Ерғожин Еділ Ерғожиевич – доктор химических наук (1974), профессор (1978), академик НАН РК (1989), с отличием окончил Казахский государственный университет им.С.М.Кирова (1963), с третьего курса начал заниматься научной работой в лаборатории ионообменных смол Института химических наук АН КазССР, с 1962 по 1980 гт. старший лаборант, аспирант, младший и старший научный сотрудник, заведующий лабораторией ионообменных смол Института химических наук АН КазССР, 1980-1988 гт. – научный руководитель этой лаборатории, 1980-1988 гт. – заведующий кафедрой химии высокомолекулярных соединений, декан химического факультета (1980-1983), первый проректор (1983-1986) и ректор Казахского государственного университета им.С.М.Кирова (1986-1988), с 1988 г. по настоящее время – директор и заведующий лабораторией ионообменных смол Института химических наук МОН РК, в 1994–1995 гт.- вице-президент НАН РК, 1999-2002 гт. – вице-министр образования и науки РК.

Академик Е.Е.Ерғожин – крупный ученый в области химии высокомолекулярных соединений, основатель химии ионного обмена и мембранных технологий в Казахстане, талантливый педагог, внесший неоценимый вклад в развитие отечественной науки, основатель всемирно известной казахстанской научной школы, признанный организатор науки и высшего образования. Он в течение многих лет возглавляет фундаментальные и прикладные исследования, связанные с созданием новых типов ионообменных, окислительно-восстановительных смол и мембран, энтеро- и гемосорбентов и их применением. Они используются для сорбции, концентрирования и селективного извлечения и разделения ионов цветных, редких, переходных и благородных металлов в гидрометаллургии, радиоактивных элементов (урана, радийиода и др.), эфедрина и псевдоэфедрина, выделения очистки антибиотиков, очистки крови человека от токсинов (билирубина, холестерина, ионов тяжелых металлов, фенола), стабилизации потенциала на границе мембрана-токоотвод в твердоконтактных ионоселективных электродах, в качестве катализаторов, флотореагентов и в лигандообменной хроматографии.

Он внес большой вклад в развитии новых теоретических представлений о кинетике и механизме процессов образования растворимых и сетчатых ионообменных, комплексообразующих и редоксполимеров, которые позволили впервые создать оригинальные способы регулирования и управления их проницаемостью и селективностью по отношению к комплексным ионам металлов и органическим соединениям. Впервые установлен ряд особенностей комплексообразования и полимераналогичных превращений макромолекул по сравнению с модельными низкомолекулярными соединениями.

Разработаны способы получения новых гетерогенных, гомогенных, интерполимерных и биполярных ионообменных мембран с улучшенными физико-химическими и электрохимическими характеристиками и на их основе созданы промышленные электродиализные опреснительные установки и станции. Они внедрены и серийно выпускаются в промышленности. За работу «Разработка и внедрение в народное хозяйство электродиализных опреснительных установок серии ЭДУ» Е.Е. Ерғожину, как научному руководителю, присуждена Государственная премия КазССР в области науки и техники (1982).

Под руководством Е.Е.Ерғожина осуществлен крупный цикл исследований в области синтеза селективных полимеров на основе краун-соединений, доступных низкомолекулярных аналитических реагентов и комплексообразования с ионами металлов. Это привело к разработке оригинального алгоритма для расчета функции образования Бьеррума и констант устойчивости ионитных комплексов учитывающих

изменения константы ионизации и межмолекулярного взаимодействия в присутствии иона металла-комплексобразователя. Они позволили оценить функциональную однородность, количественное соотношение донорных атомов и центральных ионов металлов и соответственно их координационную насыщенность.

Е.Е. Ергожин ведет активную научно-педагогическую работу, им подготовлено 10 докторов и 75 кандидатов химических наук, опубликованы 15 фундаментальных монографий, 3 учебника, более 1000 научных статей, из них 300 – международные, более 300 авторских свидетельств СССР и патентов на изобретения.

Вклад Е.Е. Ергожина в теорию и практику химии высокомолекулярных соединений, ионного обмена и мембранных технологий получил широкое признание у нас в стране и за рубежом. Он выступал с научными докладами на Международных симпозиумах и конференциях по высокомолекулярным соединениям и ионному обмену в Братиславе, Будапеште, Лондоне, Хельсинки, Москве, Праге, Берлине, Лейпциге, Париже, Тегеране, Ташкенте, Вашингтоне, Туссоне, Сан Диего, Пекине.

Читал лекции в Лейпцигском и Карлов (Прага) университетах, Университете – I Рэнн (Франция), университетах Аризоны и Техаса (США), Анкары, Ескишеира и Стамбула (Турция).

Он участвовал в работе ряда международных координационных совещаний по проблемам химической науки и технологии в ФРГ (Франкфурт-на-Майне, 1989), Франции (Париж, Рэнн, 1989, 1993, 2000), КНР (Урумчи, 1989, 1993), Швейцарии (Висп, Базель, 1993), США (Сан-Диего, 1995; Колледж Стейшн и Туссон, 1997, Вашингтон, 1999), Бельгии (Брюссель, 2000), Грузии (Тбилиси, 2003), Молдове (Кишинев, 2005, 2006), Японии (Киото, 2005), России (Москва, 2006).

Академик Е.Е. Ергожин – Заслуженный деятель науки Казахской ССР (1984), награжден медалью имени С.И. Вавилова (1991), Золотой медалью Аль-Хорезми и дипломом (Иран, 1995), первый лауреат высшей награды независимой международной премии клуба меценатов «Платиновый Тарлан –2000», премии «АЛТЫН АДДАМ – ЧЕЛОВЕК ГОДА 2000», за большой вклад в развитие науки и образования, адаптацию химической науки Казахстана к рыночным условиям ему Президентом Республики Казахстан Н.А. Назарбаевым объявлена благодарность и вручен знак «Золотой барс» (2001), Золотой медалью Ассоциации содействия промышленности (Франция, 2002), Золотой медалью «За вклад в науку и научное партнерство» Российской академии госслужбы при Президенте РФ (2002), орденом Парасат (2003), присвоено Почетное звание Маршала науки и вручена Медаль Наполеона Ассоциации содействия промышленности (Франция, 2003), медалями «Астана», «10 лет Конституции РК», «10 лет Парламенту РК».

За активное участие в реализации Российско-Казахстанской программы «Оценка влияния запусков ракет-носителей с космодрома «Байконур» на окружающую среду» Федерацией космонавтики России академик Е.Е. Ергожин награжден медалью им. С.П. Королева.

Академик Е.Е. Ергожин является Почетным Гражданином Ескельдинского района Алматинской области (2006).

Е.Е. Ергожин избирался депутатом и Председателем Постоянной комиссии по науке и технике Верховного Совета КазССР (1986-1990), ответственным ученым секретарем оргкомитета XI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Алматы, 1975), председателем и членом оргкомитетов многих международных научных симпозиумов и конференций, утвержден руководителем рабочей группы по разработке проектов Закона Республики Казахстан «О науке», Концепции о научной и научно-технической политике и Государственной Программы «Наука» (2000).

Под руководством выдающегося ученого-химика, академика Сагида Рауфовича Рафикова он защитил кандидатскую (1966) и докторскую (1974) диссертации. Академик Е.Е. Ергожин считает, что все его научные интересы, достижения и успехи в жизни связаны с именем его учителя, наставника и руководителя. Благодаря С.Р. Рафинову Эдил Ергожаевич был избран действительным членом (академиком) НАН РК, стал Лауреатом Государственной премии в области науки и техники, Заслуженным деятелем науки РК, стажировался в ведущих научных центрах мира, выступил с научными докладами на крупнейших международных конференциях, симпозиумах и съездах.



Иманбеков Кылыш Иманбекович – кандидат химических наук (1987), доцент (1995), окончил химический факультет КазГУ им. С.М. Кирова (1979), с 1979 по 2002 гг. – инженер, стажер-исследователь кафедры химии высокомолекулярных соединений, старший научный сотрудник, ассистент, старший преподаватель и доцент кафедры неорганической химии данного университета, с 2002 по 2005 гг. – начальник отдела науки и технологического контроля научно-технического центра ТОО «Агропромышленный концерн Сункар», НПО «Ана Жер» и «Unika-Chemical», с 2005 года по настоящее время – старший научный сотрудник лаборатории ионообменных смол Института химических наук им. Бектурова А.Б.

Иманбеков К.И. ведет активную научно-педагогическую работу. им подготовлено два кандидата химических наук по специальности «02.00.04.– физическая химия» в области компьютерного моделирования реакции α -эпоксидов с производными пиридина. Читал лекции, проводил семинарские и практические занятия по основным курсам «Квантовая механика и квантовая химия». Результаты этих исследований впервые внедрены в качестве новой дисциплины «Компьютерная химия» в учебном процессе химического факультета КазНУ им. аль-Фараби. Принимал непосредственное участие в подготовке учебно-методических пособий, учебных программ и компьютеризации учебного процесса химического факультета КазНУ им. аль-Фараби.

Автор более 80 научных статей и учебно-методических работ, 6 авторских свидетельств и 2 патентов РК.

Под руководством академика НАН РК Е.Е. Ергожина защитил кандидатскую (1987) и докторскую (2006) диссертации.

Министерство образования и науки
Республики Казахстан

Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химических наук имени А.Б. Бектурова

Е. Е. ЕРГОЖИН, К. И. ИМАНБЕКОВ

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СИНТЕЗА
АМИНО- И ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ НА
ОСНОВЕ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Алматы 2007

УДК 541.64.183.12: 547.82

ББК 24.5
Е-69

Рецензенты:

К.М. Бекетов – доктор химических наук
Е.О. Батырбеков – доктор химических наук

Е.Е. Ергожин, К.И. Иманбеков. Квантово-химические аспекты синтеза amino- и пиридинсодержащих ионитов на основе эпоксидных соединений. Алматы, –2007. – 238 с.

ISBN 9965-877-01-7

В монографии обсуждены квантово-химические и синтетические аспекты исследований в области синтеза новых amino- и пиридинсодержащих ионообменников на основе эпоксидных соединений. Приведены результаты работ по изучению кинетики и механизма образования полимеров, содержащих эпоксидные и аминогруппы различной основности. Проведены полуэмпирические и неэмпирические расчеты поверхности потенциальной энергии, механизма образования и взаимопревращения конформеров α -эпоксидов и его высоколабильных полупродуктов с алифатическими и гетероциклическими аминами.

Найдены перспективные направления использования полученных ионообменных полимеров в гидрометаллургии для сорбции, разделения и концентрирования ионов тяжелых и цветных металлов, водоподготовке и для решения актуальных проблем охраны окружающей среды.

Книга предназначена для научных работников, специализирующихся в области ионного обмена, квантовой и физической химии органических соединений и полимеров, а также для преподавателей, аспирантов и студентов высших учебных заведений.

ББК 24.5

Библиограф. 332 назв. Ил. 68. Табл. 80.

Е 1706000000
00(05)-07

ISBN 9965-877- 01-07

© Е.Е. Ергожин, К.И. Иманбеков

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | | |
|----------|--|-----|
| | ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| Глава 1. | СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА АМИНО- И ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ | 9 |
| | 1.1. Синтез и исследование ионитов на основе полупродуктов взаимодействия эпоксидных соединений с первичными, вторичными и третичными аминами | 9 |
| | 1.2. Синтез и исследование ионитов на основе полупродуктов взаимодействия эпоксидных соединений с первичными, вторичными и третичными аминами | 11 |
| | 1.3. Синтез и исследование ионитов на основе полупродуктов взаимодействия эпоксидных соединений с карбоновыми кислотами, спиртами и галоидалкилами | 21 |
| | 1.4. Квантово-химический подход в исследовании механизмов образования аминоксидных интермедиатов | 28 |
| Глава 2. | КВАНТОВО – ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРИДРИНА С АМИНАМИ | 44 |
| | 2.1. Исследование вращательного движения конформеров эпихлоргидрина полуэмпирическими и неэмпирическими методами квантовой химии | 44 |
| | 2.2. Квантово-химический расчет колебательных частот конформеров эпихлоргидрина методами MP2 и DFT | 52 |
| | 2.3. Эмпирический расчет реакции аминирования этиленоксида в присутствии катиона аммония | 52 |
| | 2.4. Квантово-химическое моделирование промежуточных стадий реакции эпихлоргидрина с пиридином | 64 |
| | 2.5. Квантово-химическое моделирование промежуточных стадий реакции эпихлоргидрина с цианпиридинами и пиридинкарбоновыми кислотами: PM3-расчет | 84 |
| | 2.6. Исследование механизма взаимодействия модельных интермедиатов N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона с метиламином | 93 |
| Глава 3. | МОЛЕКУЛЯРНО-ОРБИТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ N-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)-ПИРИДИНИЙ-ИОНА И ЕГО РАЗЛИЧНЫХ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ: PM3-расчет | 112 |
| | 3.1. Молекулярно-орбитальный анализ пиридинзамещенных | 113 |

| | | |
|----------|---|-----|
| | мономеров | |
| | 3.2. Гибридизация и локализованные молекулярные орбитали интермедиата N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона и его различных моно- и дизамещенных производных | 117 |
| | 3.3. Локализация электронной плотности на связях C–O эпоксидного фрагмента в интермедиатах N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона | 120 |
| | 3.4. Пространственная ориентация p-пар и тип гибридизации в моно- и дизамещенных интермедиатах N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона | 122 |
| Глава 4. | ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИНТЕРМЕДИАТОВ ПИРИДИНА И ЭПИХЛОРГИДРИНА МЕТОДАМИ ПМР, ИК- И УФ – СПЕКТРОСКОПИИ | 126 |
| | 4.1. Исследование взаимодействия эпихлоргидрина и 3-циан-пиридина методом ПМР | 126 |
| | 4.2. Исследование взаимодействия эпихлоргидрина с 3-циан-пиридином методами ИК- и УФ-спектроскопии | 137 |
| Глава 5. | СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНО – И ПИРИДИН-СОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ | 148 |
| | 5.1. Синтез и исследование физико-химических свойств растворимых и сетчатых полиэлектролитов на основе полупродуктов взаимодействия ЭХГ и производных пиридинкарбоновых кислот с алифатическими полиаминами | 149 |
| | 5.2. Синтез и исследование физико-химических свойств сетчатых полиамфолитов на основе полупродуктов взаимодействия ЭХГ и амидов пиридинкарбоновых кислот с полиаминами | 152 |
| | 5.3. Синтез и исследование физико-химических свойств сетчатых полиамфолитов на основе полупродуктов взаимодействия эпихлоргидрина и 2-циан-5-винилпиридина | 158 |
| | 5.4. Синтез ионитов на основе изомеров винилпиридина и хлоргидриновых эфиров ароматических соединений | 159 |
| | 5.5. Синтез и исследование физико-химических и сорбционных свойств ионитов на основе гомо- и сополимеров винилоксиэтиламина и хлоргидриновых эфиров ароматических соединений | 165 |
| | 5.6. Синтез и исследование физико-химических и сорбционных свойств amino- и винилпиридиновых ионитов на основе полупродуктов взаимодействия 2-метил-5-винилпиридина и эпихлоргидрина с жирно-ароматическими ди- и полиаминами | 170 |

| | |
|--|-----|
| 5.7. Синтез и исследование физико-химических свойств амино- и винилпиридиновых ионитов путем поликонденсации интермедиатов на основе эпихлоргидрина и гомополимеров винилпиридина с алифатическими ди- и полиаминами | 180 |
| 5.8. Амино- и винипиридиновые иониты на основе полупродуктов взаимодействия поли-2-метил-5-винилпиридина и ди-, три- и тетраглицидиловых эфиров диоксибензолов, аминофенолов и ароматических диаминов с алифатическими полиаминами | 182 |
| 5.9. Аниониты на основе полупродуктов взаимодействия поли-2-метил-5-винилпиридина и эпоксидных соединений с гомо- и сополимерами винилоксиэтиамина | 189 |
| 5.10. Синтез и исследование амино- и пиридинсодержащих ионитов на основе мономеров и полимеров глицидилметакрилата | 196 |
| 5.11. Синтез пиридинсодержащего ионита на основе α -аминопиридина и эпоксидных соединений для сорбции ионов платиновых металлов | 210 |

ЗАКЛЮЧЕНИЕ
ЛИТЕРАТУРА

213
218

ВВЕДЕНИЕ

Пиридинсодержащие ионообменники, окислительно-восстановительные и комплексообразующие полимерные материалы охватывают довольно широкую область науки и техники. Среди них уникальными сорбционными и эксплуатационными характеристиками обладают иониты на основе изомеров винилпиридина и дивинилных соединений. Они находят широкое применение при решении разнообразных технологических задач – сорбции ионов урана, вольфрама, молибдена, рения, ртути, цветных и благородных металлов, выделении и очистке лекарственных препаратов, а также при решении сложных экологических проблем. Поэтому в ряде стран проводятся исследования по разработке современных методов синтеза гетероциклических ионообменников путем полимеризации продуктов взаимодействия пиридинсодержащих мономеров с эпоксидными соединениями.

Большая заслуга в развитии этого направления принадлежит К.М. Салдадзе, Г.В. Самсонову в России, Е.Е. Ергожину в Казахстане, М.А. Аскарову в Узбекистане. Теоретическим и практическим аспектам исследования структуры и свойств амино-эпоксидных соединений посвящены работы З.М. Мулдахметова (Казахстан), Б.А. Розенберга, Г.А. Гартмана, Д.Л. Рахманкулова (Россия), Швайка О.П., Коротких Н.И. (Украина), Р.А. Скотта, Г.Р. Форда, С.Т. Смитта (США), С. Хироша (Япония), А.С. Хопкинсона (Канада). При этом основное внимание уделено в основном синтетическим аспектам получения конечных продуктов взаимодействия ЭХГ и его глицидиловых эфиров с алифатическими или гетероциклическими аминами с целью синтеза полимеров.

При этом основное внимание уделено в основном синтетическим аспектам получения конечных продуктов взаимодействия эпихлоргидрина (ЭХГ) и его глицидиловых эфиров с алифатическими или гетероциклическими аминами с целью синтеза полимеров. Иониты винилпиридинового ряда, используемые в промышленности, синтезируют сополимеризацией различных изомеров винилпиридина с дивинилбензолом с последующим алкилированием пиридинового цикла, однако они обладают низкими кинетическими показателями и ограниченной проницаемостью по отношению к крупным анионам поливалентных металлов.

Несмотря на широкий ассортимент известных аминоэпоксидных и винилпиридиновых ионообменных материалов, поиск эффективных способов создания таких полиэлектролитов и теоретических методов исследования электронной структуры, геометрии и энергетических параметров исходных, промежуточных и конечных продуктов остается актуальной задачей.

Анализ имеющихся научных работ показывает, что практически отсутствуют теоретические и экспериментальные разработки, связанные с использованием N-глицидилпиридиниевых интермедиатов или их хлоргидриновых эфиров в реакциях с алифатическими или ароматическими аминами для синтеза полимеров.

В связи с этим необходимо проведение систематических исследований по разработке доступных методов синтеза amino- и пиридинсодержащих ионитов путем целенаправленного использования высоколабильных интермедиатов реакции производных пиридина и ЭХГ.

По сравнению с синтезом труднодоступных аминovinилпиридиновых и винилпиридинкарбокислых мономеров, предлагаемый нами способ получения ионитов с пиридиновыми и алифатическими аминогруппами позволяет использовать те же доступные мономеры – пиридин, пиридинкарбоновые кислоты, винилпиридины, алифатические ди- и полиамины, ЭХГ и другие эпоксидные соединения. Это позволяет синтезировать новые полифункциональные высокопрочные иониты, сочетающие лучшие качества винилпиридиновых и полиаминных полиэлектролитов. Их применение способствует решению актуальной проблемы импортозамещения при создании современной безотходной ионообменной технологии.

Первая глава посвящена обсуждению современного состояния и перспективы развития исследований в области создания ионитов с алифатическими и гетероциклическими аминогруппами. Подробно проанализированы теоретические и прикладные аспекты известных способов получения таких полиэлектролитов, а также приведены наиболее важные области их практического применения.

Во второй главе обоснована теоретическая возможность протекания ряда химических превращений EO и ЭХГ с алифатическими и гетероциклическими аминами в присутствии модельных растворителей или катализатора с использованием полуэмпирических приближений AM1, PM3 и неэмпирических методов квантовой химии по теориям HF или DFT на уровне базисных наборов STO-3G, 3-21G*, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31++G*, 6-31++G** с учетом электронной корреляции по теории Меллера-Плессета второго порядка или корреляционной функций Данинга Aug-cc-pVDZ.

Обсуждаются механизмы образования и взаимопревращения эпокси-, amino- или пиридинсодержащих конформеров, интермедиатов и полупродуктов нуклеофильной реакции α -эпоксидов путем анализа критических точек соответствующей ППЭ.

Третья глава посвящена молекулярно-орбитальному анализу исходных пиридинзамещенных мономеров, высоколабильных интермедиатов и промежуточных продуктов в полуэмпирическом приближении AM1 и PM3.

Подробно изложены закономерности локализации электронной плотности на гетероатомах и связях эпокси-пиридинового фрагмента и пространственная ориентация n-пар и тип гибридизации в эпокси-пиридиновых мономерах, моно- и дизамещенных интермедиатах N-глицидилпиридиния с помощью графической программы LOCAL.

В четвертой главе представлены результаты исследования механизма реакции ЭХГ с пиридином или 3-цианпиридином методами ПМР, ИК- и УФ-спектроскопии и сопоставлены с предыдущими квантово-химическими расчетами.

Пятая глава посвящена новым методам получения сетчатых полиэлектролитов путем взаимодействия ЭХГ или глицидиловых эфиров на его основе с мономерами и полимерами производных пиридина, протекающих через стадию образования высоколабильных N-глицидилпиридиниевых интермедиатов или их хлоргидриновых эфиров и с последующим сшиванием полупродуктов реакций алифатическими ди- и полиаминами.

Рассмотрены результаты определения физико-химических свойств и сорбционной способности синтезированных ионообменников по отношению к ионам цветных, благородных и поливалентных металлов. Показано влияние различных условий на степень их извлечения в сравнении с широко известными промышленными аналогами аминоксидного типа и винилпиридинового ряда.

Состав и структура синтезированных amino- и пиридинсодержащих ионообменников установлены методами элементного анализа, потенциометрического титрования, дериватографии, ПМР, ИК- и УФ-спектроскопии.

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА АМИНО- И ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

Раскрытие оксиранового цикла ЭХГ под действием различных нуклеофильных реагентов (амины, спирты, кислоты, тиолы) обычно протекает легко с образованием соответствующих продуктов присоединения. Последние дегидрохлорируются под действием основания и вновь переходят в соединения с оксирановым циклом. Однако, в случаях использования в качестве аминных компонентов некоторых типов гетероциклических соединений: ароматические азолы, азины, гидрированные системы – азоланы, азиноны, азолидины, азациклические тионы, – протекание этого процесса осложняется, т.к. в данном случае определяющую роль играет структура интермедиата, образующегося в начальной стадии реакции и расположение в нем нуклеофильных центров и лабильных связей.

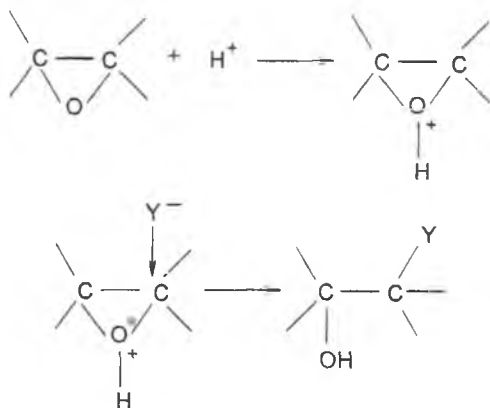
Поэтому успешное проведение синтеза с применением ЭХГ зависит от умелого использования его реакционных центров, от природы и структурных особенностей нуклеофильных реагентов, катализатора и типа растворителя.

С учетом этих факторов полимеры на основе ЭХГ и различных глицидилловых эфиров проводятся широкие исследования по синтезу ионообменных полимеров и фармакологически активных веществ.

1.1. ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С АМИНО-И ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ РЕАГЕНТАМИ

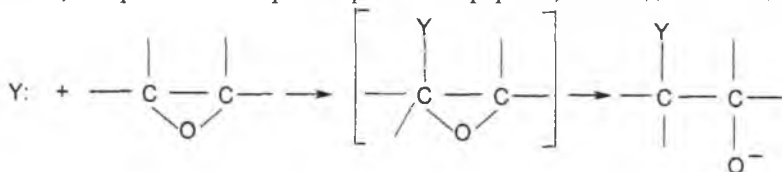
Известно, что α -оксиды способны вступать в разнообразные реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами. Повышенная реакционная способность α -оксидов объясняется полярным характером связи С-О и легкостью раскрытия напряженного трехчленного эпоксидного цикла [1-3]. Несмотря на большое число работ, посвященных исследованию механизма взаимодействия эпоксидных соединений с амино- и гидроксилсодержащими реагентами, этот вопрос остается все еще дискуссионным, особенно при рассмотрении промежуточных стадий [4-9]. Главные трудности связаны с образованием короткоживущих промежуточных частиц. Методов непосредственной регистрации короткоживущих частиц в настоящее время нет, а косвенные методы не дают оснований для однозначного толкования о механизме этих процессов.

Раскрытие эпоксидного кольца представляет собой реакцию нуклеофильного замещения (S_N2) при атоме углерода кольца. Эти процессы катализируются кислотами и основаниями [1, 10]. В случае кислотного катализа оксид этилена превращается под действием кислоты в протонируется, который затем подвергается атаке большого числа нуклеофильных реагентов:



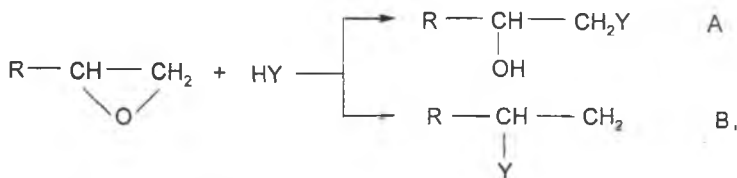
Связь С-О в трехчленном цикле ослаблена за счет протонирования и поэтому в переходном состоянии разрыв связи протекает в большей степени, чем ее образование [11]. Следствием этого является легкое раскрытие цикла с присоединением полярных радикалов, а также HCl, воды, спиртов, сопровождающиеся образованием бифункциональных соединений. Так, при реакции с водой получают гликоли, а при взаимодействии со спиртом – оксифиры.

В случае раскрытия трехчленного цикла под действием катализаторов щелочного характера нуклеофильной атаке подвергается менее реакционно-способное, по сравнению с протонированной формой, эпиксидное кольцо:



Предполагают, что в переходном состоянии разрыв связи и образование новой связи происходят почти одновременно и реакционная способность определяется в основном пространственными факторами.

При атаке производных оксида этилена нуклеофильный реагент NY преимущественно атакует менее замещенный атом углерода, то есть по следующей схеме:



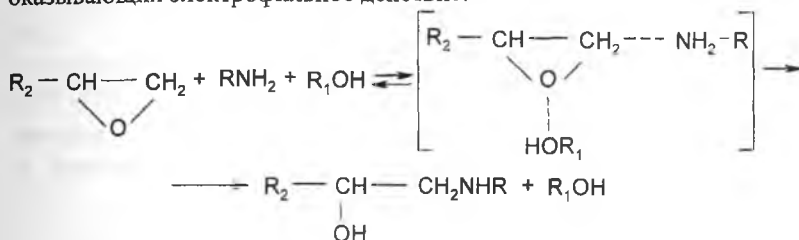
где А – «нормальная реакция», В – «аномальная реакция».

Протекание реакции также облегчается в присутствии протоносодержащих

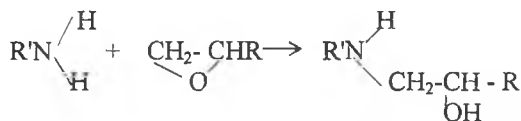
соединений (растворителя или НУ), образующих водородные связи с атомом кислорода эпоксидного цикла. Чем больше поляризация связи С-О, тем легче протекает последующая атака нуклеофильного реагента.

1.2. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ПЕРВИЧНЫМИ, ВТОРИЧНЫМИ И ТРЕТИЧНЫМИ АМИНАМИ

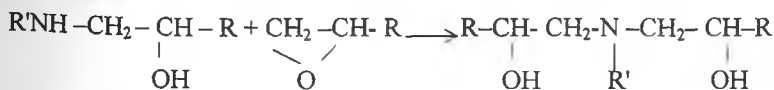
Взаимодействие α -оксидов с сильными нуклеофильными агентами, как алифатические [4] или ароматические амины [6-9], не подвержено основному катализу. В этом случае реакция ускоряется при добавлении веществ, обладающих кислотными свойствами (вода, спирты, фенолы, кислоты), оказывающих электрофильное действие:



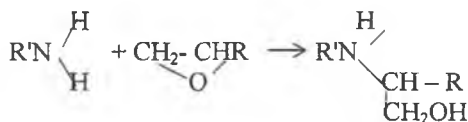
Реакция взаимодействия эпоксисодержащих соединений с первичными аминами [8] заключается в последовательном нуклеофильном присоединении первичного амина к эпоксидному кольцу:



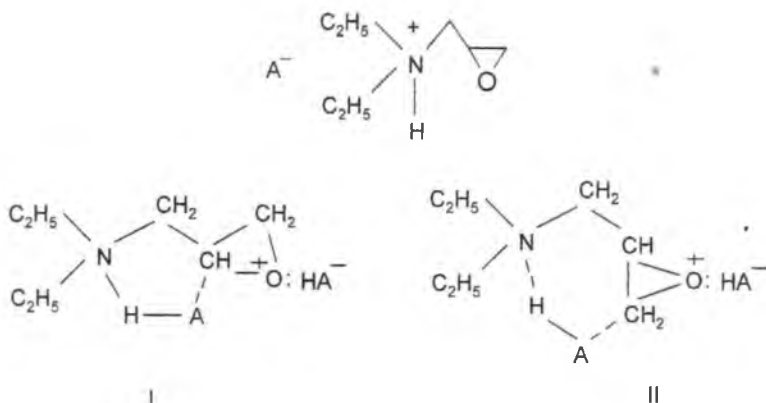
Разрыв связи С-О происходит со стороны более стерически доступного атома углерода. Последовательно-параллельное протекание процесса приводит в следующих актах к образованию третичных оксиаминов:



Кроме этого, возможно раскрытие эпоксидного цикла [9] и по другой связи НС-О:



Предполагают, что при нагревании изомер (В) превращается в изомер (А), стабильность которого увеличена за счет внутримолекулярной водородной связи. Исследование кинетики этой реакции показало, что с увеличением силы кислоты порядок реакции по кислоте возрастает. При этом могут происходить три типа кислотного катализа – свободной молекулой кислоты HA , сопряженной кислотой H_2A^+ и аммонийным катионом R_3N^+H :



Из этих возможных структур преобладает (I).

Взаимодействие α -оксидов с ароматическими аминами может протекать в отсутствие каких-либо протондонорных веществ, при этом амин выполняет роль как нуклеофильного реагента, так и протондонора [6-9]. Исследование кинетических закономерностей поликонденсации диглицидилового эфира резорцина с *m*-фенилендиамином [10-14] позволило установить, что удельная теплота раскрытия эпоксидного цикла зависит от соотношения амин : эпоксид и составляет для бимолекулярного процесса 90,92 кДж/моль. Увеличение скорости реакции при наличии избытка амина объясняется каталитическим действием последнего.

В работе [13-16] исследовано влияние водородных связей на реакцию образования полимера из диэпоксидов и аминов: *n*-бутиламина, *meta*-фенилендиамина, анилина, диаминодифенилсульфона. Предложен механизм, объясняющий совпадение экспериментальных данных с принятым в литературе кинетическим описанием таких реакций. Согласно предположениям Смитта, промежуточный активированный комплекс с водородной связью, образующийся между эпоксидной и гидроксильными группами спирта-растворителя, взаимодействует с аминогруппой. Но на основании анализа констант скоростей реакции авторы не отрицают участие в промежуточных стадиях и более прочных Н-комплексов.

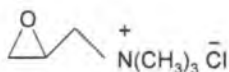
Калориметрическое исследование [17] процесса взаимодействия диглицидиловых мономеров с полиаминами показало, что реакция протекает в две различающиеся по скорости реакции. Предполагают, что первая некаталитическая стадия с энергией активации 9,5-13,3 кДж/моль, протекает по

бимолекулярному механизму, а вторая стадия протекает как реакция первого порядка с энергией активации 21,1-26,0 кДж/моль.

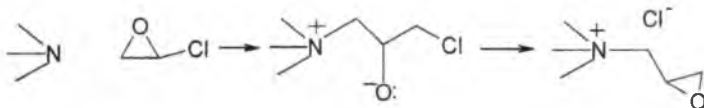
ИК-спектроскопическое исследование [18] кинетики реакции глицидил-метакрилата с полиаминами показало, что при эквимольных соотношениях энергии активации колеблется в пределах 47,7-52,8 кДж/моль. Но и в этом случае, отсутствие информации о наличии нестабильных интермедиатов, образующихся в промежуточных стадиях, об их структуре, энергии не дает полного представления о механизме данного процесса.

Экспериментальному изучению реакции ЭХГ с третичными аминами посвящен ряд исследований, сведения о которых приведены в монографиях А.М.Пакена [10], М.С. Малиновского [1] и Д.Л. Рахманкулова с сотр. [19].

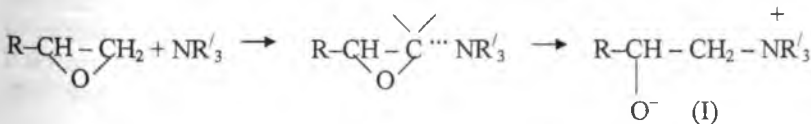
Согласно этим исследованиям, взаимодействие эквимольных количеств триметиламина при обычной температуре дает хлорид 2,3-эпоксипропил-аммония:



ЭХГ, являясь относительно доступным, содержит функциональные эпоксигруппы атомы галоида, способные при определенных условиях вступать в различные химические реакции. Как правило, при этом образуются смолообразные, нестабильные N-глицидилсодержащие четвертичные аммониевые соли:



Однако его механизм этого процесса до конца не выяснен, особенно это касается характера протекания реакций в протонинертных средах, где отсутствует электрофильная сольватация оксиганового кислорода. Нуклеофильное раскрытие оксиганового цикла глицидиловых эфиров в рассматриваемых процессах может быть отобрано общей схемой:



Дальнейшее превращение цвиттер-ионного интермедиата (I) в аминоспирт для протонсодержащих аминов, либо завершение реакции на этой стадии с частичным превращением указанного продукта в соответствующий аллиловый спирт не влияют на кинетические закономерности. В присутствии значительного избытка третичного амина полимеризацией эпоксидной группы можно пренебречь. В данной работе показано, что эффекты специфической и неспецифической сольватации оказывают соизмеримое положительное влияние на скорость взаимодействия α -оксисей с алифатическими аминами.

Для получения стабильных оксирансодержащих солей Росс и Бернс [20] проводили кватернизацию глицидиламинов алкилирующими агентами с последующей заменой аниона на перхлорат для улучшения кристаллизации выделяемого продукта. Таким путем были синтезированы N-глицидилпиперазиниевые, пиперидиниевые и морфолиниевые соли, оксирансодержащие соли из норскополамина.

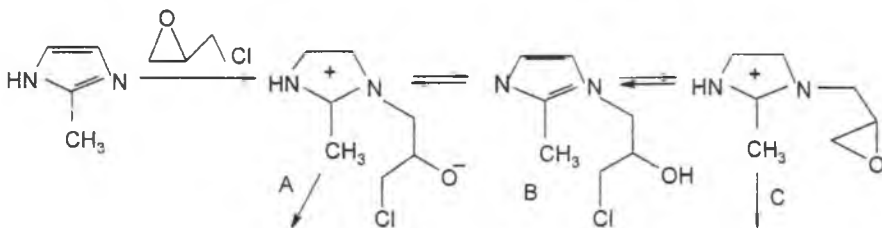
Стабильность глицидиламмоний-хлоридов, полученных методом кватернизации третичных аминов ЭХГ, удается несколько повысить специальным подбором растворителя, позволяющего получить кристаллические продукты глицидирования. Однако этот подход пригоден только для отдельных низших алифатических производных глицидиламмониевых солей.

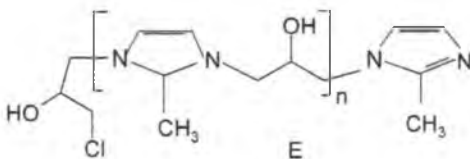
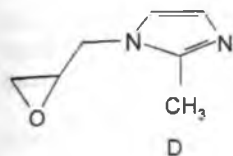
Еще более серьезные проблемы возникают в синтезе N-глицидилсодержащих солей из N-замещенных азолов и азинов. В этом случае использование метода кватернизации осложняется из-за трудности введения глицидильной группы в структуру интермедиатов и их циклизации без затрагивания оксиранового цикла. Опубликовано лишь одно сообщение о получении оксирансодержащей соли из никотинамида, однако оно не подтверждено другими исследователями и не поддается воспроизведению.

Реакция ЭХГ с гетероциклическими соединениями, содержащими третичный атом азота, имеет свои особенности. В частности, взаимодействие солей пиридина и его производных с ЭХГ и глицидолом в присутствии небольших количеств свободного основания показало, что этот процесс предположительно протекает по циклическому механизму, первым актом которого является нуклеофильное раскрытие оксиранового цикла каталитическим количеством свободного основания [19, 20].

В случае использования высокоосновных азолов с $pK_a = 5-7$ происходит олигомеризация промежуточных оксиранов, а в случае использования азинов образуются красители. Было установлено, что протекание этих процессов ускоряется хлорид-ионом, содержащимся в реакционной среде.

Изучено взаимодействие с ЭХГ производных имидазолов, бензимидазолов, бисбензимидазолов и тиобензимидазолов, содержащих в молекуле одну или две NH-функции. В частности с 2-метилбензимидазолом в растворе спирта реакция протекает через образование бетаиновой (А), хлоргидриновой (В) и солевой (С) интермедиатов по схеме:

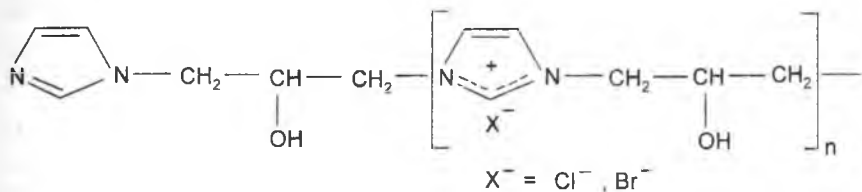




В аналогичных ситуациях кватернизацию осуществляют в избытке ЭХГ в присутствии перхлората натрия. В этом случае происходит обмен хлорид-иона на слабонуклеофильный перхлорат-анион. При этом процесс олигомеризации подавляется, и образуются устойчивые при хранении кристаллические соли.

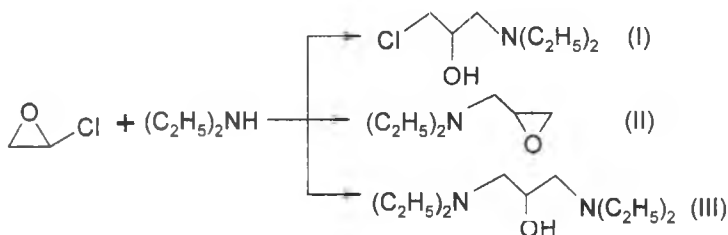
Быстрое дегидрохлорирование интермедиатов (В) и (С) приводит к образованию монооксиановых производных (Д) и продуктов полимеризации по эпоксидным группам (Е). Предполагают, что данная реакция протекает через промежуточное образование интермедиатов.

Высокомолекулярную четвертичную соль (А), полученную реакцией галогенметилоксирана с имидазолом [21]:



На следующей стадии линейный полимер (А) суспендируют вместе с многофункциональным эпокси соединением в олеофильном растворителе с последующим проведением реакции отверждения при нагревании. Гранулированный ионообменник отличается повышенной термостабильностью.

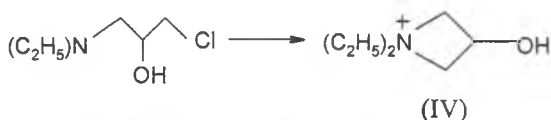
При взаимодействии ЭХГ с диэтиламино без участия щелочи наблюдается образование 1-хлор-3-диэтиламино-2-пропанола (I) с выходом 55%, 2-диэтиламинометилоксирана (II) (6–8%) и 1,3-бис(диэтиламино)-2-пропанола (III) (1–2%) [10, 22]:



Дальнейшее изучение этой реакции с использованием диэтиламина, морфолина и пиперидина показало, что выход продуктов (56,2; 67,2; 68%)

зависит от относительной основности используемых вторичных аминов. Среди этих аминов пиперидин обладает более сильными основными свойствами ($pK=11,2$) и поэтому в случае его применения достигается наиболее высокий выход продукта реакции.

Установлено, что 1-хлор-3-диэтиламино-2-пропанола (I) при хранении перегруппировываются в циклические соли четвертичного аммониевого основания (IV) по схеме:



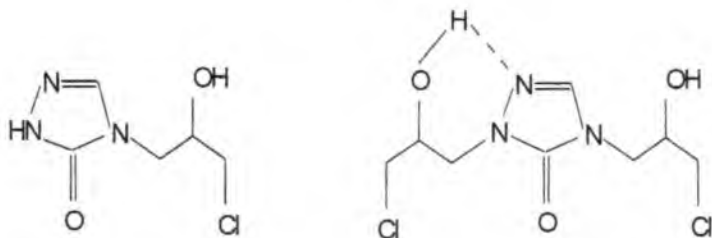
Нагревание циклического продукта (IV) при пониженном давлении приводит к разрушению цикла и превращению их вновь в соединения (I). Поэтому с целью предотвращения циклизации (I) после выделения следует сразу вводить их в дальнейшие превращения.

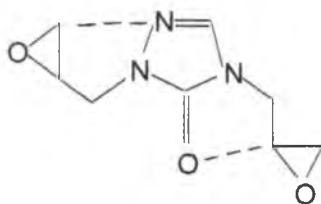
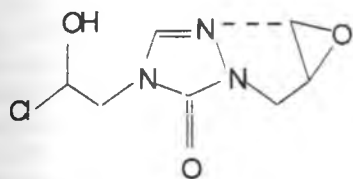
1-хлор-3-диэтиламино-2-пропанола являются также перспективными синтонами для получения гетерофункциональных производных пропанола-2. В этом отношении практический интерес представляет возможность получения на их основе потенциально биоактивных несимметричных 1,3-диамино-2-пропанола, которые относятся к ряду соединений, обладающих конвульсивной и аналептической активностью [19-22].

Изучена кинетика реакции фенилглицидилового эфира спиперидином и N-метилпиперидином в среде апротонных растворителей [23]. Влияние сольватационных эффектов, рассмотренное по уравнению Коппеля-Пальма, показывает, что определяющим фактором в изменении реакционной способности является полярность среды.

При действии ЭХГ на высокоосновные азолы происходят олигомеризация промежуточных оксиранов, а с азинами получают красители. Только гидроперхлораты пиридинов образуют с ЭХГ индивидуальные стабильные продукты – хлоргидринсодержащие соли пиридиния, но превратить их в глицидилсодержащие соли под действием щелочей не удается.

Взаимодействие ЭХГ с триазолоном осуществляется сначала по наиболее кислой группе N^4H в азолоне ($pK_a \approx 9$) с образованием монохлоргидрина, а в последующей стадии образуются дихлоргидрин- производные: [19, 20, 25-30]



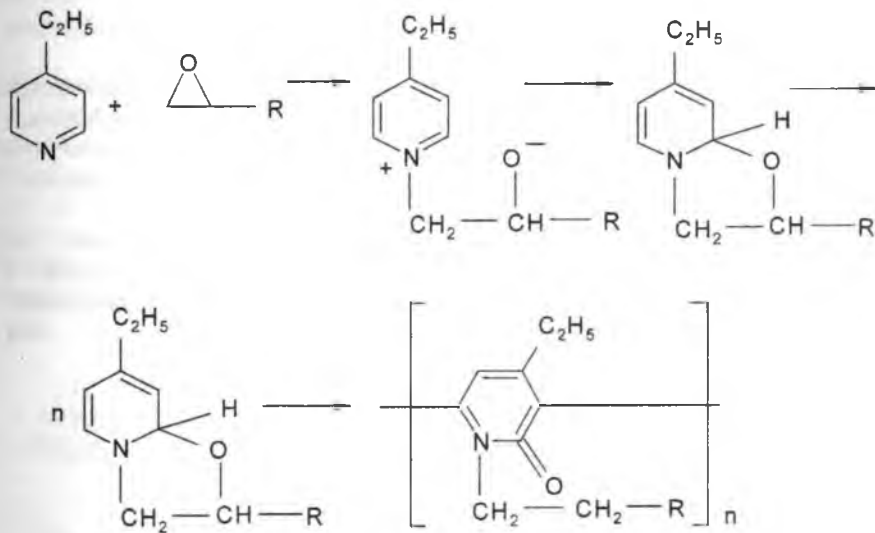


Показано, что образование оксиранового цикла происходит прежде всего в N¹-хлоргидриновой части.

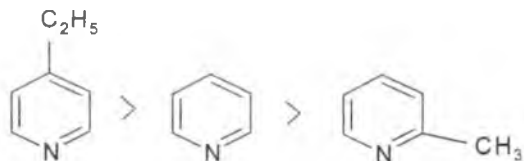
На примере 1,4-диглицидильных производных 1,2,4-триазолонов-5 обнаружено [28-30], что эпоксидные циклы образуют внутримолекулярные невалентные связи с нуклеофильными атомами триазолонового кольца. Это проявляется в их спектрах ПМР соответствующих производных по характерным смещениям сигналов протонов оксиранового цикла.

Синтезированные глицидильные производные имидазолов, бензимидазолов, бисбензимидазолов, три- и тетразолонов предложены в качестве соотвердителей высокопрочных и теплостойких эпоксидных смол.

Показано [31], что при взаимодействии окиси стирола с 4-этипиридином при 110 °С без растворителя образуется сополимер по реакции Дильса-Альдера по следующей схеме:

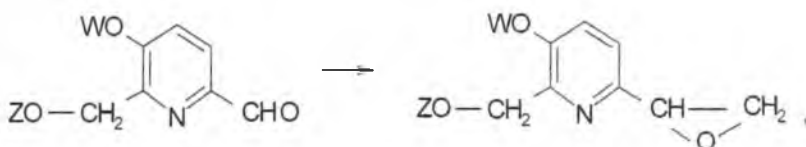


По отношению к оксиду стирола реакционная способность производных пиридина изменяется в следующем ряду:



Продукт легко растворяется в полярных и неполярных растворителях. Среднечисловая молекулярная масса сополимера, определенная осмометрией в хлороформе, равна 3200.

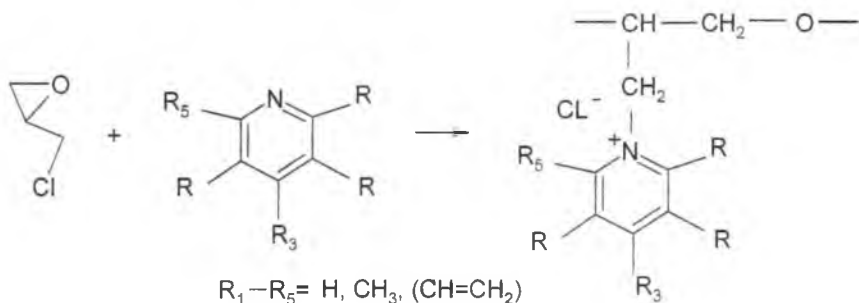
Для синтеза биологически активных производных пиридин-эпоксиэтана [32] 2-оксиметил-3-бензилоксипиридин-6-карбоксальдегид подвергают взаимодействию с йодистым или хлористым триметилсульфонием в присутствии гидрида натрия и диметилсульфоксида или тетрагидрофурана, полученный при этом продукт обрабатывают водой:



где W – бензил, когда Z означает водород или W и Z, взятые вместе, образуют остаток ацетали или кетали.

Иониты с amino- и пиридиновыми группами получают сополимеризацией 2-(β-пиперидино)-этил-5-винилпиридина и 2-(β-диметил-амино)-этил-5-винилпиридина с дивинильными сшивающими агентами [33-37]. Однако эти иониты на основе малодоступных изомеров винилпиридина пока не находят широкого применения.

Синтез сильноосновных полиэлектролитов полимеризацией по эпоксидному циклу ЭХГ при кватернизации хлорметильной группы с первичными, вторичными или третичными аминами (аллиламин, пиперидин, аминоимидазол и изомеры мономеров винилпиридина) или aminoалкилакрилатами показан в [38-53]:



При использовании самопроизвольной полимеризации, протекающей при взаимодействии некоторых галогенсодержащих мономеров с мономерами или полимерами винилпирида образуются пространственно-сшитые полиэлектролиты с высокой механической прочностью, химической, термической и радиационной стабильностью [38, 39, 41-45, 47-50].

При использовании дипиридила вместо винилпиридинов пространственно-сшитые структуры возникают только за счет полимеризации оксирановых циклов в отсутствие инициатора [54].

Впервые иониты на основе ЭХГ с винилпиридиновыми и алифатическими аминогруппами синтезированы в работе [55] путем предварительной поликонденсации ЭХГ с поли-2-метил-5-винилпиридином в этиловом спирте при 50-70 °С в течение 3-5 ч с последующим отверждением полученного полупродукта с ПЭПА при 70 °С в течение 2 ч и при 80 °С в течение 5-8 ч при массовом соотношении ПМВП:ЭХГ:ПЭПА, равном 1:(0,2-0,8):(0,3-1,3). Сорбционная емкость пиридинсодержащего ионита по ионам меди составляет 4,1-2,75 мг-экв/г.

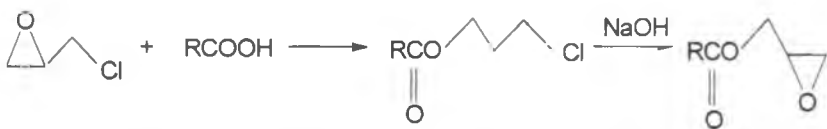
Авторы [57-66] предлагают более приемлемый путь – получать сильноосновные винилпиридиниевые аниониты путем первоначального непредельных четвертичных солей, способных к дальнейшей полимеризации. Такие соединения синтезируют тремя способами:

- спонтанной полимеризацией мономерных четвертичных солей в водных растворах;
- радикальной полимеризацией солей в водно-спиртовых растворах;
- проведением в одну стадию процессов получения солей и их последующей полимеризации.

Осуществлен синтез и исследованы свойства новых типов сшитых ионообменных материалов на основе гомо- и сополимеров винилового эфира моноэтаноламина и различных глицидиловых эфиров [67-70]. Показано, что наличие пиридиновых групп придает им ряд ценных свойств: высокую термическую и химическую стойкость к растворам кислот и щелочей. Присутствие пиридинового и лактамного цикла повышает селективность ионообменника к ионам цветных и благородных металлов [71, 72].

1.3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С КАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ, СПИРТАМИ И ГАЛОИДАЛКИЛАМИ

Иониты на основе продуктов взаимодействия ЭХГ с карбоновыми кислотами. Взаимодействие ЭХГ с карбоновыми кислотами протекает в присутствии солей четвертичных аммониевых оснований, третичных аминов, анионообменной смолы с образованием соответствующих продуктов присоединения с выходом 70-90%, а дегидрохлорирование последних приводит к получению сложного эфира глицидола [73-77]:



По относительной реакционной способности карбоновые кислоты в реакции их с ЭХГ располагаются в следующий ряд:

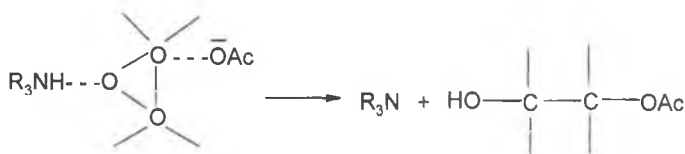


Установлено, что порядок реакции по ЭХГ и по катализатору первый, а по кислоте нулевой.

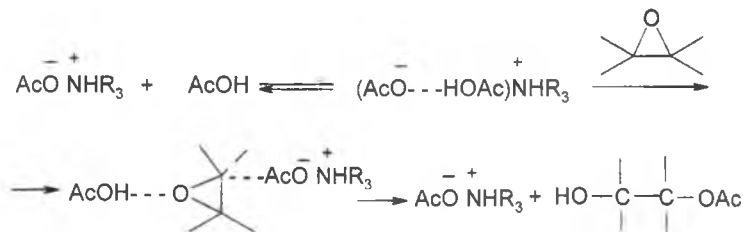
Изучение кинетики реакций уксусной кислоты и алкилакрилатов с оксирановыми соединениями при катализе третичными аминами показало, что эти реакции имеют первый порядок по α -оксиду и катализатору. Порядок реакции по кислоте в зависимости от соотношения кислота-оксиран или кислота-катализатор меняется от первого до нулевого. Сначала образуются ионные пары:



Затем молекула α -оксида внедряется состав ионной пары с последующим образованием продуктов реакции через тримолекулярное переходное состояние, обеспечивающее транс-раскрытие оксиранового цикла:

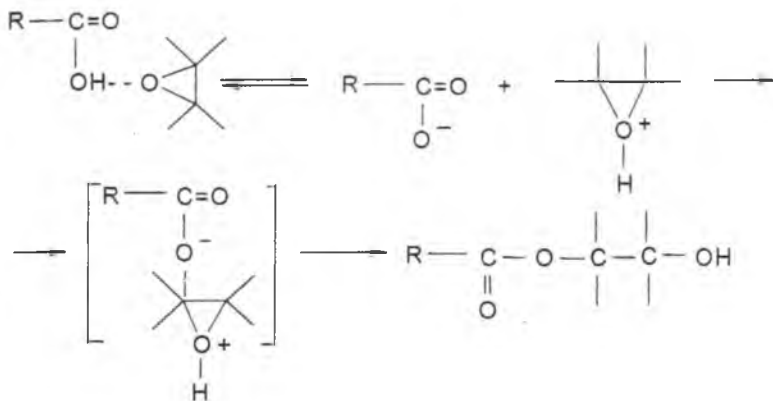


Это можно объяснить сольватацией ионной пары $\text{AcO}^-\text{N}^+\text{HR}_3$ кислотой и большей реакционной способностью образующегося ассоциата в последующей реакции с оксираном:



Исследование этой реакции в отсутствие катализатора показало, что во всех

случаях имеет место транс-раскрытие оксиранового цикла:



Дальнейшее изучение реакции ЭХГ и других несимметричных α -оксидов с уксусной, бензойными кислотами, а также ненасыщенными кислотами акрилового ряда без участия катализаторов, а также в их присутствии $(C_2H_5)_2N$, F_3B и $O(C_2H_5)_2$, H_2SO_4 показало [78-81], что независимо от природы катализатора и структуры несимметричного α -оксида реакция протекает с образованием двух структурных изомеров. В процессе реакции органическая кислота протонирует оксидное кольцо, смещая электронную плотность в сторону атома кислорода, в результате чего оба атома углерода оксидного кольца приобретают повышенную реакционную способность. Поэтому процесс протекает как по S_N1 , так и по S_N2 механизмам с образованием продуктов следующего строения:



Исследованы закономерности реакции полиглицидилметакрилата (ПГМА) с 1-нафтилуксусной, 2-индолилуksусной и никотиновой кислотами [82]. Рассмотрены зависимости степени замещения от типа применявшихся растворителя и атализатора, температуры и продолжительности реакции, концентрации и соотношения реагентов. Показано, что в присутствии третичных аминов реакция сопровождается структурированием в результате побочного взаимодействия эпоксидных и образующихся гидроксильных групп. Не исключен также и катализ под действием четвертичных аммонийных солей, которые образуются с участием эпоксидных, третичных аминных и

карбоксильных групп.

Определены кинетические параметры автокаталитической реакции в среде диметилформамида ПГМА с рядом карбоновых кислот [83- 85].

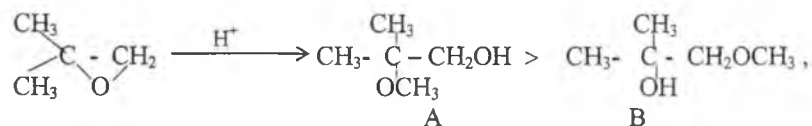
Гомо- и сополимеры ГМА [86] применяют при получении пиридинсодержащих высокопроницаемых ионообменных полимеров с различными функциональными группами и изучены их физико-химические и сорбционные свойства по отношению к ионам ванадия, молибдена и вольфрама [87-91].

Описан способ синтеза ионитов на основе сополимеров глицидил- и 2-гидроксиэтиламина и третичными аминами [92].

Полифункциональные аниониты получают химической модификацией сахарной свеклы ЭХГ в присутствии гидроксида аммония или имидазола, которые используют для выделения анионных красителей из сточных вод [93].

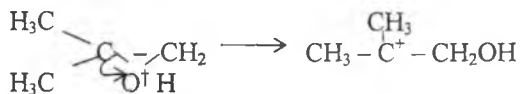
Предложены способы получения анионитов на основе полиаллиламина и диглицидилового эфира этиленгликоля с последующей обработкой полупродукта акриловыми или фосфорнокислыми соединениями [94, 95].

Иониты на основе продуктов взаимодействия эпоксидных соединений с алифатическими спиртами. В присутствии каталитических количеств карбоновых кислот раскрытие эпоксидного цикла алифатическими спиртами может протекать по S_{N1} - или S_{N2} - механизму [81, 96, 97]. Изобутиленоксид в присутствии кислоты и метанола раскрывается с образованием двух продуктов:

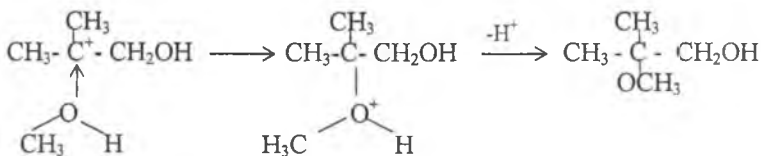


где А - продукт S_{N1} -реакции; В - продукт S_{N2} -реакции.

При этом основным продуктом является первичный спирт и процесс протекает по S_{N1} - механизму:

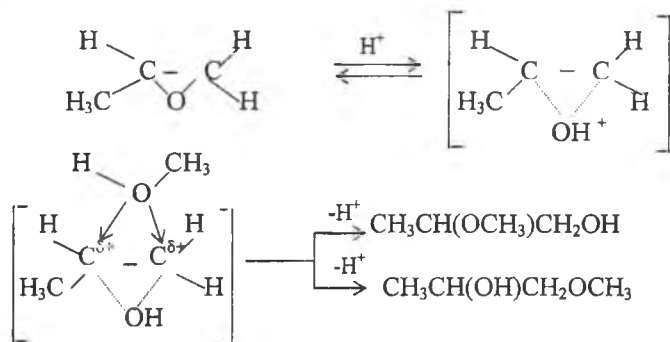


Затем образовавшийся катион подвергается атаке метанолом:



В случае атаки метиловым спиртом наименее экранированного углеродного атома цикла образуется третичный спирт, являющийся побочным

продуктом. Следовательно, оба механизма конкурируют между собой. При взаимодействии пропиленоксида (ПО) с метанолом в присутствии серной кислоты образуется 2-метоксипропанол. Данная реакция протекает по S_N2 -механизму. Большая концентрация положительного заряда на углеродном атоме цикла, связанного с метильной группой является стерически более выгодной, чем на соседнем атоме углерода цикла. Вследствие этого, больший положительный заряд более замещенного атома углерода ПО притягивает атакующую пару электронов кислородного атома метанола:

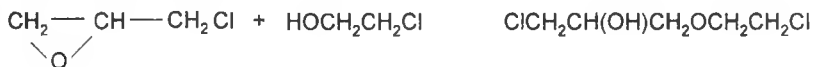


Таким образом, реакция идет по смешанному механизму S_N1 и S_N2 .

ЭХГ легко конденсируется с этиленгликолем в присутствии каталитических количеств серной кислоты при мольном соотношении исходных веществ 1:2 при охлаждении и последующем нагревании смеси при 95–100 °С в течение 12 ч [19]. Продуктом реакции является 3-хлор-2-гидроксипропиловый эфир этиленгликоля:



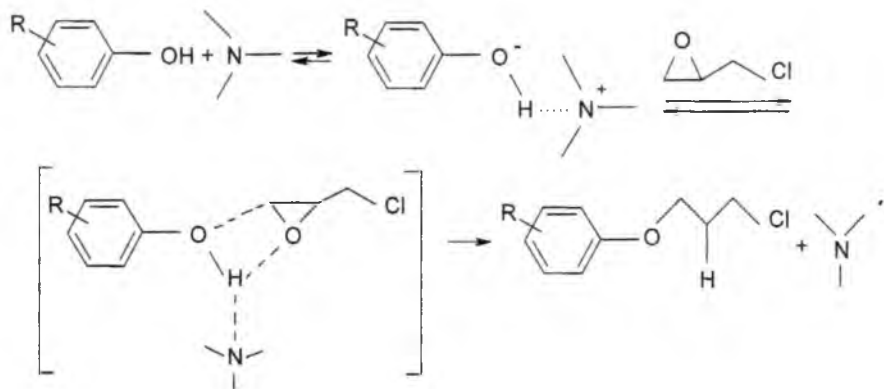
В случае использования этиленхлоргидрина образуется 1-β-хлорэтиловый эфир 3-хлорпропан-1,2-диола с выходом 70% от теоретического:



При исследовании реакции фенилглицидилового эфира (ФГЭ) и спиртов в присутствии третичных аминов было показано [99-101], что механизм данного процесса существенно отличается от обычного ступенчатого механизма полимеризации. Особенностью является каталитическое действие образовавшегося полупродукта – алкоголята четвертичного аммония. ИК-спектроскопическое исследование продуктов взаимодействия ФГЭ и третичного амина показывает [102], что скорость раскрытия эпоксидных возрастает с увеличением концентрации амина и спирта. Содержание

концентрации простых эфиров зависит от количества вводимого спирта.

Таким образом, в рамках основного механизма катализа, предполагающего первоначальное взаимодействие фенола с катализатором (ди- и триметилпиридины, трибутиламин), для реакции ЭХГ с фенолами был предложен следующий путь первой стадии [103]:

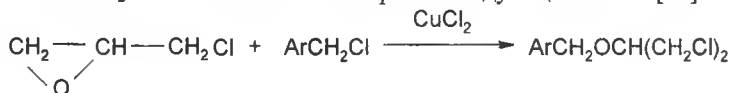


Катализ N-метилпиридиний-йодидом протекает по аналогичной схеме, где вместо атома азота нуклеофильным центром выступает анион йода.

Квантово-химическими методами расчета показано [97, 98], что для α-оксидов и их пиридинзамещенных производных предпочтительность разрыва той или иной связи С-О эпоксидного цикла почти равновероятна. В пользу этого говорит и тот факт, что расчет отклонения нормали, выполненный в работе [2] для случая кислотного катализа, равен 3°, что свидетельствует о небольшой предпочтительности разрыва связи H₂C-O. Малая величина отклонения нормали не исключает другого варианта раскрытия цикла—по связи HC-O. Для случая щелочного катализа величина отклонения нормали составляет 7° и возможность образования вторичных аминоспиртов при разрыве связи H₂C-O более вероятна, чем соединений с первичной спиртовой группой.

В работах [73, 104] показано, что при взаимодействии ЭХГ с пиридином и его производными образуется ряд нестабильных соединений, существование которых нельзя уловить экспериментальными методами.

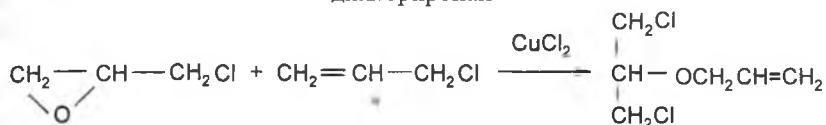
Иониты на основе продуктов взаимодействия эпоксидных соединений с алкилгалоидами. Исследована реакция ЭХГ с арилхлорметанами в присутствии CuCl₂ в качестве катализатора по следующей схеме [19]:



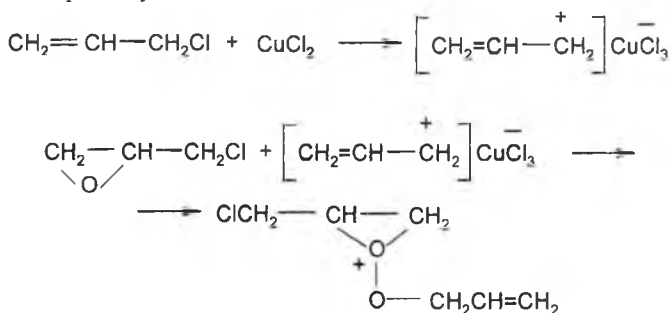
В частности, использование бензилхлорида по данной реакции приводит к синтезу 2-бензилового эфира 1,3-дихлор-2-пропанола. В результате

взаимодействия образуются бензильные эфиры 1,3-диамино-2-пропанолов, которые проявляют биологическую активность.

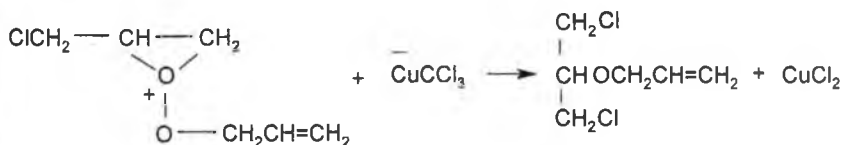
При использовании хлористого аллила получают 2-аллилокси-1,3-дихлорпропан:



Предполагают, что механизм раскрытия оксиранового цикла при взаимодействии бензил- или аллилхлоридами в присутствии солей меди (II) состоит в образовании карбкатиона, который связывается с оксирановым циклом в виде промежуточного оксониевого иона:



Последующее превращение оксониевого иона в аллиловый эфир 1,3-дихлорпропанола-2 осуществляется размыканием оксониевого цикла и присоединением иона хлора из аниона CuCl_3^- к положительно заряженному атому углерода ЭХГ:



По аналогичной схеме синтезированы пиридинсодержащие аниониты путем взаимодействия смеси ЭХГ/эпоксидная смола и аллилбромид (АБ) с поли-2-метил-5-винилпиридином, которые обладают селективной сорбционной способностью по отношению к ионам благородных металлов из цианистых растворов кучного выщелачивания [105-108]. При этом предполагают, что в данном случае, вместо аниона CuCl_3^- , катализатором предварительной реакции ЭХГ с АБ является пиридиновый цикл полимера. Синтезированные

ионообменники обладают повышенной селективностью по отношению ионов благородных металлов [109-118].

Таким образом, из-за разнонаправленного действия заместителей и/или гетероатомов только исходя из рассмотрения индуктивного и мезомерного эффекта группировок, не всегда удастся восстановить полный путь реакции ЭХГ с третичными аминами.

Эту задачу возможно осуществить только с помощью вычислительных методов квантовой химии, когда эксперимент является или невыполнимым, опасным или дорогостоящим. В настоящее время имеются различные доступные пакеты программ по прикладной квантовой химии для их выполнения – MOPAC, ARGUSLAB, HYPERCHEM, CHEMLAB, GAMESS, GAUSSIANN, работа в которых позволяет провести вычисления с помощью полуэмпирических и неэмпирических методов.

1.4. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ ПОДХОД В ИССЛЕДОВАНИИ МЕХАНИЗМОВ ОБРАЗОВАНИЯ АМИНОЭПОКСИДНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ

Исследование механизмов химических реакций и возможность предсказания на этой основе новых реакций, и синтез веществ с заданными свойствами является одной из наиболее важных задач теоретической химии [119-160]. Изучение взаимодействий, регулирующих взаимную ориентацию реагирующих молекул, их траекторию на реакционном пути и энергетические характеристики реакций, чрезвычайно важны для целенаправленного управления такими процессами. Проблема реакционной способности и механизмов реакции в последние годы получила дальнейшее развитие на основе более глубокого исследования электронного строения молекулярных систем с использованием наряду экспериментальными и квантово-химическими методами исследования. Успехи в развитии теоретических представлений о строении вещества и новейшие достижения вычислительной техники позволили достигнуть новых результатов в этой области [132-165].

Квантово-химический расчет и анализ электронного строения соединений являются единственными методами выяснения происхождения физических и химических свойств веществ на электронном уровне и лежат в основе возможности предсказания новых свойств [135-139, 141-152].

В основе современных квантово-химических методов расчета путей химических превращений лежит стационарное уравнение Шредингера, для решения которого используют полуэмпирические и неэмпирические методы [119-123, 126-130]:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi$$

При решении данного уравнения для основных и возбужденных состояний молекулярных систем используют целый ряд приближений: Борна-Оппенгеймера, Хартри-Фока, МО ЛКАО. Уравнения Хартри-Фока в

приближении ЛКАО МО Рутана лежат в основе почти всех неэмпирических и полуэмпирических методов расчета. В одноэлектронном приближении Хартри-Фока (ССП) каждый электрон движется в усредненном потенциале всех остальных электронов и волновая функция системы представляется в виде антисимметризованного произведения одноэлектронных функций:

$$\Psi(q_1, q_2 \dots q_N) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_p (-1)^p \hat{P} \Psi_1(q_1) \Psi_2(q_2) \dots \Psi_N(q_N),$$

где одноэлектронные функции - МО представляют в виде линейной комбинации заданных базисных функций

$$\Psi_l = \sum_{\gamma=1}^m C_{l\gamma} \varphi_{\gamma}(r),$$

где m - число атомов в системе; φ_l - волновые функции валентных электронов в атоме j .

В качестве базисных используют АО слейтеровского

$$e^{-\alpha r} r^{n-1} Y_{LM}(\theta, \varphi)$$

или гауссовского типа:

$$e^{-\alpha r^2} x^K y^L z^M,$$

где r -расстояние от центра; θ, φ - угловые координаты; Y_{LM} -сферические гармоники; x, y, z -декартовы координаты в системе, связанной с данным центром.

В методе МО ЛКАО полагают, что базис АО является фиксированным и поэтому варьирование молекулярных орбиталей сводится к варьированию коэффициентов разложения C_i . Для этого используют вариационный принцип, т.е. условие минимума полной энергии системы в основном состоянии:

$$E = \frac{\int \Psi^* \hat{H} \Psi d\tau}{\int \Psi^* \Psi d\tau},$$

где \hat{H} - эффективный одноэлектронный гамильтониан.

Вариационный принцип применительно к одноэлектронным функциям в виде ЛКАО (3) приводит к уравнениям Хартри-Фока-Рутана для коэффициентов разложения МО [121-123, 125]:

$$\sum_{\mu+1}^m C_{\mu i} (F_{\mu\nu} - \varepsilon_i S_{\mu\nu}) = 0$$

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}^*(r) \varphi_{\nu}(r) dr$$

$$F_{\mu\nu} = \int \varphi_{\mu}(r) \hat{F} \varphi_{\nu}(r) dr,$$

где $S_{\mu\nu}$ - интеграл перекрытия атомов μ , ν ; $F_{\mu\nu}$ - матричные элементы оператора Фока.

Таким образом, задача нахождения одноэлектронных МО сводится к решению системы алгебраических уравнений. К таким уравнениям приводят все варианты и разновидности метода МО ЛКАО. В приближении Хартри-Фока-Рутана волновая функция представляет собой слейтеровский детерминант, состоящий из N - молекулярных спин-орбиталей.

При этом особое место занимает выбор базисного набора [120, 121, 139, 158-160]. Это набор функций, используемых для аппроксимации атомных орбиталей. Наиболее известны базисы на основе орбиталей слейтеровского (SZ, DZ, TZ, QZ) и гауссова (базисные наборы Попла) типов. Различают:

- минимальные базисные наборы (SZ или STO-nG, $n = 2-6$), в которых каждая АО аппроксимируется одной базисной функцией слейтеровского типа или линейной комбинацией из n гауссиан;

- расширенные базисы (а - DZ, TZ, QZ; б - n-ijG или n-ijkG, $n = 3-6$), в которых АО аппроксимируются двумя, тремя и т.д. функциями слейтеровского типа;

- валентно-расщепленные базисы, в которых остовные АО аппроксимируются одной базисной функцией (обычно линейной комбинацией из n гауссиан), а валентные АО - двумя или тремя базисными функциями, каждая из которых - линейная комбинация i , j или k гауссиан;

- широкие базисы, включающие поляризационные (n-ijG*, n-ijkG*, n-ijG**, n-ijkG**) и диффузные функций (n-ij+G**, n-ijk+G**, n-ij++G**, n-ijk++G**).

Ab initio (из первых принципов, с начала) - основной метод расчета в современной квантовой химии. Эквивалентное название - неэмпирический расчет. С увеличением размера молекулы базис расчета возрастает приблизительно пропорционально n^4 . Величина n - общее число базисных атомных орбиталей. При учете конфигурационных взаимодействий, электронной корреляции, поправок на релятивистские эффекты и неадиабатичность существенно увеличивается время расчета. В простейшем случае неэмпирические расчеты строятся с использованием минимального базиса АО. Каждая из АО в разложении представлена одной орбиталью слейтеровского типа (STO). Минимальный базис, содержащий N гауссовских

функций (GTO), примененный для аппроксимации одной слейтеровской, равняется трем – STO-3G. Детальному анализу квантово-химических расчетов гетероциклических соединений посвящен ряд работ [121, 142-145, 147-152].

Вследствие больших затрат компьютерного времени на расчеты обычно используются полуэмпирические методы. Разница в том, что в этих методах рассматриваются только взаимодействия валентных электронов, при этом некоторая часть этих интегралов параметризуется и/или задаются константами (именно это и является причиной потери точности); тогда как в *ab initio* все эти взаимодействия просчитываются (отсюда и большие затраты времени).

Приближения, используемые в полуэмпирических методах:

Method CNDO (Complete Neglect of Differential Overlap; Pople, Santry, Segal/1965) рассматривает только валентные электроны и аппроксимирован на атомных потенциалах и в родстве к электрону, причем некоторые из них брались как полуэмпирические величины. Первый метод называется CNDO/1. Наиболее распространенным среди группы методов CNDO является метод CNDO/2 [143] с улучшенными параметрами, основанный на приближении нулевого дифференциального перекрытия (НДП). В приближении НДП перекрытие различных атомных функций φ_μ и φ_ν для любого элемента объема предполагается равным нулю:

$$\int \varphi_\mu(\vec{r})\varphi_\nu(\vec{r})d\tau = 0 \quad (\mu \neq \nu)$$

В нем все трех- и четырехцентровые интегралы типа $\langle \mu\nu | \lambda\sigma \rangle$ обращаются в нуль, во всех случаях, когда $\mu \neq \nu$ и $\lambda \neq \sigma$ и, следовательно, межэлектронное взаимодействие описывается только двухцентровыми интегралами типа $\langle \mu\mu | \lambda\lambda \rangle$. Все интегралы перекрытия

$$S_{\mu\nu} = \int \varphi_\mu^*(\vec{r})\varphi_\nu(\vec{r})dr \quad \text{равны нулю.}$$

Основным критерием при параметризации является резонансный интеграл β_A , подобранный таким образом, чтобы коэффициенты разложения МО и порядок занятых МО в ЛКАО коррелировали с неэмпирическим расчетом, выполненном в минимальном базисе АО.

Intermediate Neglect of Differential Overlap; Pople, Dobosh, Beveridge/1967) является улучшенным приближением CNDO, в нем пренебрегается меньшее число интегралов взаимодействия. Этот метод дает лучшие результаты, чем CNDO, особенно если важно учитывать спиновое распределение (например, в расчетах спектров электронного парамагнитного резонанса свободных радикалов).

Оба метода дают достаточно хорошие результаты по геометрическим параметрам, не всегда хорошее соответствие достигается по дипольным моментам и плохие результаты по энергии диссоциации. Версии CNDO и INDO, ориентированные на расчет электронных спектров, называются CNDO/S и INDO/S. Они включают в себя учет конфигурационного взаимодействия.

NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap; Pople, Santry, Segal/1965). Метод является улучшением INDO, но не дал ожидаемых результатов. Использовался до 1977 года, в котором был преобразован в MNDO.

Однако все вышеперечисленные методы не давали хорошего соответствия с результатами SCF MO *ab initio*, поэтому была предложена целая серия методов, которая и используется на данный момент наиболее интенсивно:

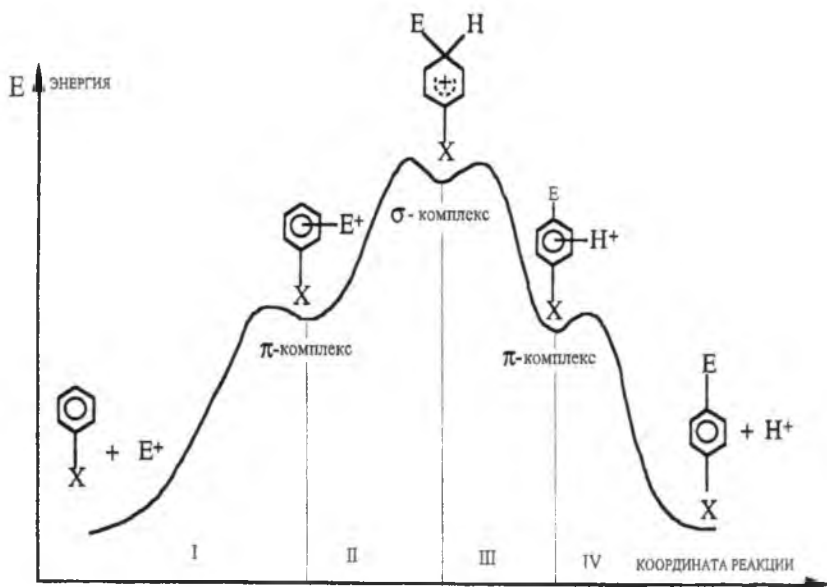


Рисунок 1 – Энергетический профиль ППЭ вдоль координаты реакции замещения в ароматическом кольце. Цифры нумеруют четыре стадии реакции.

MINDO/1 (Barid, Dewar/1969) – первая версия модифицированного INDO. Параметры выбираются на основе экспериментальных молекулярных теплот образования, но метод плохо воспроизводит геометрию молекулы. Поэтому в 1970 был улучшен метод MINDO/2, который дает хорошие результаты по длинам связей и теплотам образования, но плохие по длинам связей с водородом. Следующие версии были MINDO/2' и MINDO/3 [147]. Наиболее удачен последний, его ошибки составляет 11 ккал/моль по теплоте образования,

0,02 Å по длинам связей, 5° по углам, 0,4D по дипольному моменту и 0,8 эВ по величинам потенциалов ионизации. Наибольшие ошибки проявляются в малых циклах, соединениях с тройной связью, ароматических соединениях, компактных глобулярных молекулах и соединениях, содержащих элементы с неподеленной электронной парой.

MNDO (модифицированный MNDO) был разработан в 1977 [149]. Его ошибки по величинам: по теплоте образования 9 ккал/моль, 0,025 Å по длинам связей, 3° по углам, 0,36D по дипольному моменту и 0,5 эВ по потенциалу ионизации.

AM1 (Austin Model 1) создан на основе MNDO в 1985 году [138]. В нем была улучшена способность воспроизведения водородных связей, по сравнению с предшествующей версией.

PM3 (MNDO parametric method 3) разработан Стюартом в 1989 г. (J. Comput. Chem. 1989, v.10, p.209). Метод PM3 существенно снижает ошибки MNDO и AM1, при этом точность расчетов теплот образования, геометрии, дипольного момента не теряется. Если сравнивать методы MNDO, AM1 и PM3, то абсолютная ошибка по Hf_{298} составляет 22,5%, 13,8% и 8,2% соответственно.

Квантовохимическое описание химических реакции в газовой фазе [121, 152, 153, 157, 158, 165]. Квантовая химия, по сравнению с кинетикой и термохимией, предоставляет новые возможности для изучения химических реакций, позволяя расчетным путем восстановить ненаблюдаемое экспериментально движение реагирующей системы между реагентами и продуктами.

Специфика квантовохимического подхода состоит в том, что реакционная способность системы характеризуется здесь разностью энергий особых точек на поверхности потенциальной энергии, тогда как в термохимии и кинетике - изменением термодинамических функций и константой скорости реакции, измеренными при определенных условиях. Схема сравнения данных этих подходов представлена на рисунке 1 для реакций между молекулами идеальных газов [120].

Рассмотрим, какие величины и как следует рассчитывать, чтобы описать химические реакции и корректно сравнить результаты теоретических расчетов с экспериментом.

Прежде всего принимают приближение Борна-Оппенгеймера и определяют поверхность потенциальной энергии (ППЭ) химической реакции как совокупность точек, характеризуемых определенной энергией системы при фиксированном положении ядер. Размерность пространства, в котором определяется ППЭ, для N взаимодействующих частиц задается числом координат, принятых в качестве степеней свободы плюс 1: $3N - 5$; $(3N - 4)$. Из всех этих координат может быть выделена одна, задающая путь химической реакции - минимальный по энергии путь, непрерывно соединяющий долину исходных веществ и долину продуктов через точку локального максимума - переходное состояние или активированный комплекс. Эта координата называется координатой реакции. Для количественного описания реакций

интерес представляют одно- и двумерные сечения ППЭ. Часто достаточно информативны детали ППЭ вдоль координаты реакции. Рассмотрим сечение ППЭ вдоль координаты реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце в пара - положении по отношению к заместителю X (рисунок 2).

Минимумы ППЭ соответствуют наблюдаемым в ходе реакции равновесным состояниям -бесконечно удаленным реагентам и продуктам, а также нестабильным интермедиатам, одномерные максимумы - переходным состояниям.

Следует признать, что в настоящее время единственным систематическим методом поиска истинного переходного состояния является целенаправленное варьирование всех структурных характеристик реагирующей системы. Эта процедура сопряжена с огромными затратами машинного времени и программного обеспечения.

По количеству седловых точек ППЭ можно выделить четыре стадии рассматриваемой реакции. На стадии I между π -электронной системой ароматического кольца и электрофилом E^+ происходит образование неспецифического π -комплекса донорно-акцепторного типа. На стадии II образуется специфический σ -комплекс (интермедиат Уэланда), в котором атом углерода ароматического кольца в пара-положении по отношению к заместителю X связан, и с электрофилом E^+ , и с уходящим протоном H. На стадии III между π -электронной системой замещенного ароматического кольца и уходящим протоном H^+ происходит образование неспецифического π -комплекса донорно-акцепторного типа. На стадии IV π -комплекс распадается на продукты реакции.

Элементарный акт химической реакции [131, 157, 158, 162-165]. В квантовой химии каждую стадию реакции принято рассматривать как элементарный акт. Пример такого рассмотрения для элементарного акта некоторой многостадийной реакции представлен на рисунке 2. Сечение ППЭ вдоль координаты реакции для элементарного акта (в общем случае) содержит 5 особых точек:

1. Бесконечно удаленные реагенты;
2. Предреакционный комплекс – ван-дер-ваальсов или со специфическими взаимодействиями;
3. Переходное состояние;
4. После-реакционный комплекс – ван-дер-ваальсов или со специфическими взаимодействиями;
5. Бесконечно удаленные продукты.

Характеристиками реакционной способности системы являются разности энергий этих особых точек, относящиеся к $T = 0K$:

Энергия активации ΔE^* - разность полных энергий переходного состояния AB^* и предреакционного комплекса AB (или бесконечно удаленных реагентов);

Энергия активации $E_a^0 - \Delta E^*$ с учетом энергии нулевых колебаний $E_{нк}$;

Тепловой эффект химической реакции ΔH - разность полных энергий после- и предреакционных комплексов CD и AB;

Тепловой эффект химической реакции ΔH_p^0 - разность полных энергий

продуктов C + D и реагентов A + B;

Тепловой эффект химической реакции $\Delta H^0 - \Delta H$ с учетом энергии нулевых колебаний $E_{нк}$ после- и предреакционного комплексов CD и AB;

Тепловой эффект химической реакции $\Delta H_p - \Delta H_p^0$ с учетом энергии нулевых колебаний $E_{нк}$ продуктов C + D и реагентов A + B.

$E_{нк}$ – разность энергий низшего колебательного состояния гармонического осциллятора и минимума ППЭ, соответствующего рассматриваемому состоянию системы.

Эти энергетические характеристики реагирующей системы обычно используют для расчета термодинамических и кинетических параметров. Рассмотрим связь расчетной энергии активации с получаемой косвенным образом из эксперимента величиной E_a^T - параметром уравнения Аррениуса. Это уравнение определяет установленную обобщением экспериментальных данных температурную зависимость константы скорости химической реакции $k(T)$:

$$k(T) = A * \exp(-E_a^T / RT), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная. С другой стороны, в теории абсолютных скоростей химических реакций (согласно Эйрингу) $k(T)$ определяется уравнением:

$$k(T) = (k_B T / h) * (Q^*(T) / Q_{AB}(T)) * \exp(-E_a^T / RT), \quad (2)$$

где h – постоянная Планка, k_B - постоянная Больцмана, $Q^*(T)$ и $Q_{AB}(T)$ - полные статистические суммы переходного состояния и предреакционного комплекса соответственно. $Q_{AB}(T)$ приближенно может быть заменена произведением статистических сумм свободных реагентов $\prod Q_i(T)$.



Рисунок 2 – Энергетический профиль ППЭ вдоль координаты реакции для элементарного акта некоторой многостадийной реакции.

В термодинамике статистическими суммами принято характеризовать вероятность пребывания системы в определенных поступательных, колебательных и вращательных состояниях, причём

$$Q(T) = Q_{\text{поступ.}}(T) Q_{\text{колеб.}}(T) Q_{\text{вращ.}}(T), \quad (3)$$

где $Q_{\text{поступ.}}(T)$, $Q_{\text{колеб.}}(T)$, $Q_{\text{вращ.}}(T)$ - поступательная, колебательная и вращательная статистические суммы, рассчитываемые по стандартным формулам [120, 121].

E_a^T в (2) – энергия активации, рассчитываемая как разность между низшими энергетическими уровнями переходного состояния и реагентов с учетом температурной поправки и энергии нулевых колебаний $E_{\text{нк}}$.

Сопоставляя (1) и (2), можно заключить, что параметр E_a^T уравнения Аррениуса для температурной зависимости константы скорости $k(T)$ имеет смысл энергии активации химической реакции.

Сравнение экспериментальной величины E_a^T с расчетной величиной ΔE^* может быть осуществлено с учетом температурной поправки:

$$E_a^T = \Delta E^* + \alpha RT \quad (4)$$

($\alpha = 1$ для мономолекулярных и S для бимолекулярных реакций). Сравнение E_a^T с расчетной величиной E_a^0 возможно с учетом поправки на энергию нулевых колебаний переходного состояния $E_{\text{нк}}^*$ и предреакционного комплекса $AB E_{\text{нк}}^{AB}$ (или бесконечно удаленных реагентов):

$$\begin{aligned} \Delta E^* &= E_a^0 + E_{\text{нк}}^* - E_{\text{нк}}^{AB}, & (5) \\ E_a^0 &= U^* - U^{AB}. & (6) \end{aligned}$$

Здесь U^* , U^{AB} – потенциальная энергия переходного состояния и предреакционного комплекса в равновесной конфигурации ядер.

Энергия нулевых колебаний определяется уравнением:

$$E_{\text{нк}} = N_A * \sum h \nu_i, \quad (7)$$

где N_A – число Авагадро, ν_i – частоты гармонических колебаний при значении полного колебательного квантового числа, равном 0.

Уравнения (1)-(6) позволяют заключить, что энергия активации химической реакции E_a^T , полученная косвенным путем из эксперимента, должна сравниваться с величинами E_a^0 и ΔE^* , полученными в результате квантовохимических расчетов и исправленными на нулевые колебания (E_a^0) и на температуру процесса (ΔE^*).

Построение поверхности потенциальной энергии (ППЭ). В настоящее время интенсивно проводятся теоретические исследования в области изучения динамики химических реакций на соответствующих ППЭ [120, 161-166].

Согласно классическому определению Эйринга и Поляни [131] путь химической реакции – это минимальный по энергии путь, непрерывно соединяющий долину исходных веществ и долину продуктов через точку локального максимума – переходное состояние или активированный комплекс.

Построение поверхности потенциальной энергии химической реакции состоит в расчете оптимальной геометрии и энергии равновесных и переходного состояний и пути реакции. Путь химической реакции во всех случаях проходит через энергетическую ложбину ППЭ. Он соединяет два локальных минимума, отвечающих реагентам и продуктам реакции через одномерный максимум. Одномерному максимуму соответствует переходное состояние. На рисунке 3 представлена ППЭ реакции изомеризации 2-фторэтильного катиона [120, 166].

Экспериментально было установлено, что катионы такого типа являются нестабильными интермедиатами реакции электрофильного присоединения к двойной связи С–С при протекании ее по ионному механизму. Теоретические исследования были направлены, главным образом, на установление структуры этих катионов и относительной устойчивости их изомерных форм. ППЭ, изображенная на рисунке 3, обнаруживает интересную особенность: путь реакции соединяет циклическую и нециклическую формы 2-фторэтильного катиона через два последовательных переходных состояния.

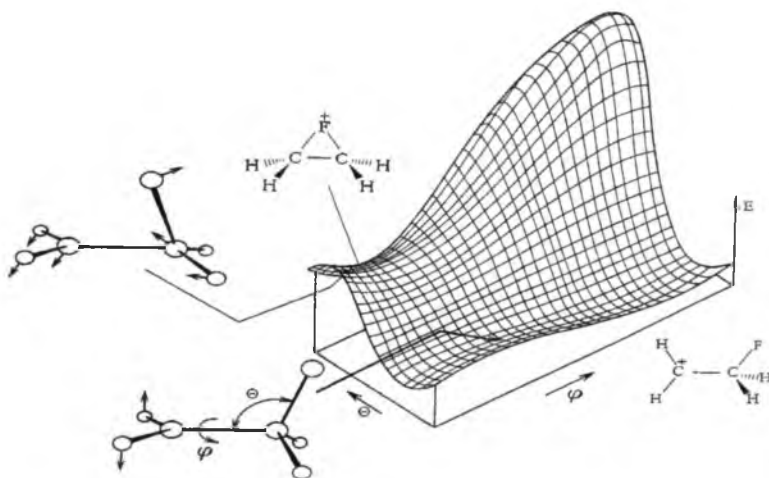


Рисунок 3 – ППЭ реакции изомеризации 2-фторэтильного катиона как функция двух угловых переменных θ и ϕ .

Реакция электрофильного присоединения HF к кратной С=C-связи этилена, начинающаяся с образования метастабильного π -комплекса 5 (рисунок 4), рассчитана неэмпирическим методом MP2/DZP [161]. На участке $5 \rightarrow 6a \rightarrow 6b$ процесс проходит через седловую точку, соответствующую переходному состоянию ба и входит в соседнюю седловую точку, отвечающую другому переходному состоянию 6b в реакции внутреннего вращения вокруг связи С-С.

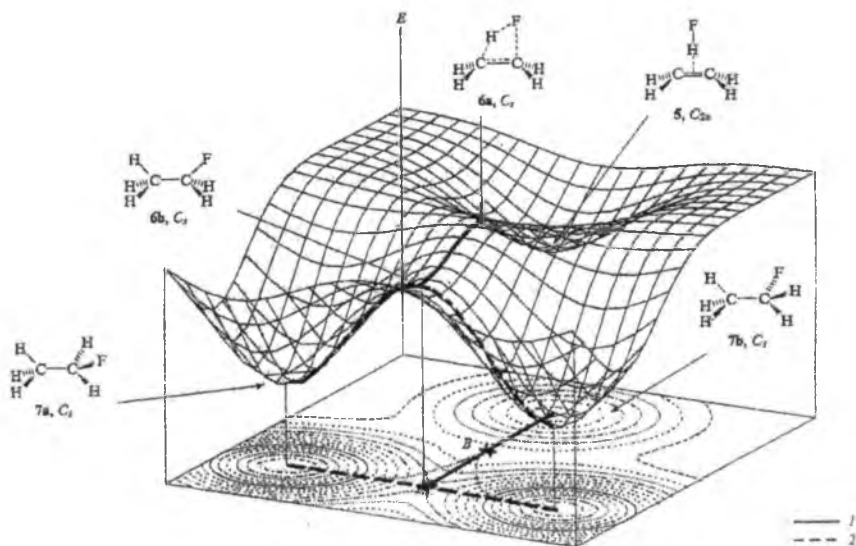


Рисунок 4 - Поверхность потенциальной энергии реакции электрофильного присоединения HF к кратной С=C-связи этилена [161].

Расчет особых точек ППЭ [120,121,160-164] осуществляется в предположении о том, что реагентам, продуктам, пред- и послереакционным комплексам соответствуют локальные минимумы, а переходному состоянию - седловая точка ППЭ.

Эти точки являются стационарными точками ППЭ. В минимуме производная от потенциальной энергии по всем координатам равна нулю:

$$\partial U / \partial Q_i = 0, i = 1, 2, \dots, 3N-6(5), \quad (8)$$

а все собственные значения матрицы вторых производных от потенциальной энергии по координатам G положительны:

$$G_{ij} = \partial^2 U / \partial Q_i \partial Q_j > 0, i, j = 1, 2, \dots, 3N-6(5). \quad (9)$$

Q_i, Q_j – нормальные колебательные координаты.

Наиболее эффективными методами поиска стационарных точек являются методы градиентного или скорейшего спуска в минимум, изучавшиеся в курсе вычислительной математики. Суть поиска сводится к тому, что задается начальное приближение к геометрии молекулы, которая затем оптимизируется итерационным путем.

При оптимизации на каждой итерации каждая i -ая варьируемая координата атома ($\alpha, \beta = x, y, z$) меняется на величину, называемую шагом. Шаг прямо пропорционален первой производной $\partial U / \partial \alpha_i$ и обратно пропорционален сумме по j элементов гессиана $\sum \partial^2 U / \partial \alpha_i \partial \beta_j$.

Направление скорейшего спуска определяется знаком градиента энергии. Вычисления завершаются, когда сумма абсолютных величин всех первых производных $\partial U / \partial \alpha_i$ становится меньше некоторого малого значения ϵ .

Многообразие вариантов метода скорейшего спуска обусловлено наличием разных способов расчета градиента и гессиана скалярных функций.

Путь химической реакции [80, 160, 165] Неоднократные попытки разработать общий алгоритм для локализации переходного состояния привели к концепции пути химической реакции. Согласно классическому определению Эйринга и Поляни, путь химической реакции - это путь минимальной энергии реакции, соединяющий соседние минимумы ППЭ через седловую точку переходного состояния.

На сечении ППЭ из ряда альтернативных вариантов может быть выбран единственный путь минимальной энергии, соединяющий локальные минимумы двух метастабильных изомеров через два последовательные переходные состояния.

На основе определения пути минимальной энергии реакции был развит метод координаты реакции: сложным характером реакции пренебрегают и выделяют один структурный параметр, монотонное варьирование которого должно описывать ход реакции энергетическим профилем. Однако оказалось, что этот метод работает только в случае мономолекулярных реакций диссоциации или образования выделенной локализованной связи и в случае бимолекулярных S_N2 реакций, в которых разрыв и образование связи происходит синхронно. В остальных случаях координата реакции является линейной комбинацией структурных параметров реагирующей системы. Представление ее единственным параметром может привести к серьезной ошибке: не имеющему физического смысла гистерезису путей прямой и обратной реакций (например, реакция $CH_2 + H_2 \leftarrow \rightarrow CH_4$).

Позже, в качестве пути реакции предлагалось рассматривать путь градиентного или скорейшего спуска, возникающий при оптимизации геометрии реагирующей системы по упомянутым выше методом градиентного спуска. На основе этих представлений был развит метод Мак-Ивера, используемый в ряде современных квантовохимических программных комплексов, таких как МОРАС [168] и GAMESS [169]. В этом методе локализация переходного состояния осуществляется, исходя из того, что ему отвечает точка локального максимума на ППЭ, удовлетворяющая условию (8). Основным отличием этого метода от метода Дэвидона-Флетчера-Пауэлла является изменение знака градиента в уравнениях метода скорейшего спуска, обеспечивающее движение к максимуму ППЭ. К сожалению, условие (8) является необходимым, но не достаточным условием того, что найденная точка будет отвечать одномерному максимуму. Таким образом, без определения собственных значений гессиана (9) этот метод не гарантирует локализацию переходного состояния.

Камнем преткновения в развитии концепции пути химической реакции явилась обнаруженная неинвариантность этого пути относительно ортогонального преобразования координат. При этом инвариантными оказываются только стационарные точки ППЭ. Поэтому в настоящее время в квантовой химии реакций фигурирует теория переходного состояния.

Теория переходного состояния химической реакции [120, 121, 143, 157, 158]. Чтобы переходному состоянию отвечал одномерный локальный максимум или “точка перевала” на ППЭ необходимо и достаточно, чтобы для набора нормальных координат Q_i , в базе которых матрица Гессе диагональна:

$$\partial U^2 / \partial Q_i \partial Q_j = 0, i \neq j \quad (10)$$

выполнялись следующие условия:

- условие стационарности (8);
- из собственных чисел гессиана одно и только одно должно быть отрицательным:

$$\begin{aligned} \partial U^2 / \partial Q_r^2 < 0, \text{ для некоторой координаты } Q_r, \quad (11) \\ \partial U^2 / \partial Q_i^2 > 0, \text{ при } i \neq r \end{aligned}$$

Координата реакции Q_r - единственная (согласно доказательству Маррелла и Лейдлера) нормальная координата, в сечении ППЭ вдоль которой переходное состояние есть максимум. В одномерных сечениях ППЭ вдоль остальных координат оно - минимум. Поэтому переходное состояние также называется седловой точкой (на ППЭ).

Матрица Гессе является матрицей силовых постоянных. Ее собственные векторы Q_i - нормальные координаты, а собственные числа - энергии колебаний реагирующей системы (в гармоническом приближении) при значении полного колебательного квантового числа, равном нулю. Выполнение условия (11) означает, что одна из частот колебаний переходного состояния (отвечающая

координате реакции Q_T) должна быть мнимой. При расчете колебательной составляющей полной статистической суммы (3), а также энергии нулевых колебаний (7) переходного состояния члены с мнимой частотой исключаются.

Расчет переходного состояния может быть проведен по методу Мак-Ивера. Как уже отмечалось, он обязательно должен быть дополнен расчетом собственных чисел гессиана в базисе нормальных координат. Найденная точка может считаться точкой одномерного максимума, если выполняются условия (8) и (11). Чтобы расчет переходного состояния был успешен, необходимо задать такую геометрию нулевого приближения, для которой условие (11) будет выполнено. Затем, использование одного из градиентных методов позволяет, как правило, удовлетворить и условие (8).

Следует признать, что в настоящее время единственным систематическим методом поиска нулевого приближения геометрии переходного состояния является целенаправленное варьирование всех структурных характеристик реагирующей системы. Эта процедура требует длительного времени.

В случае высокой симметрии реагирующей системы геометрию переходного состояния можно грубо предсказать, используя доказательство единственности координаты реакции.

Определенную помощь в поиске нулевого приближения переходного состояния могут оказать модельные представления о пути химической реакции. Тогда, получив на первом шаге матрицу вторых производных, имеющую более одного отрицательного собственного значения λ_i , можно, качественно анализируя компоненты Q_i с $\lambda_i < 0$, выделить из них координату реакции Q_T , отвечающую модели реакции. Двигаясь вдоль остальных координат Q_i в сторону минимума энергии, часто удается сократить число отрицательных собственных чисел гессиана $\lambda_i < 0$ до одного.

Если форма ППЭ близка к параболической, существенную помощь может оказать постулат Хэммонда, связывающий геометрию переходного состояния с тепловым эффектом реакции. По Хэммонду экзотермическим реакциям соответствует реагентоподобное переходное состояние, эндотермическим – продуктоподобное, теплонейтральным – лежащее примерно по середине между реагентами и продуктами. Помощь для определения геометрии переходного состояния могут оказать и модельные представления, имеющие в качестве квантовохимической основы:

- Метод МО ЛКАО (правило Вудворда-Хоффмана);
- Теорию возмущений (метод координаты реакции и метод граничных молекулярных орбиталей Фукуи, связанные с расчетом индексов реакционной способности), рассматривающая только стационарные точки ППЭ.

Квантово-химическое описание химических реакций в жидкой и твердой фазе [125, 163, 165]. Изложенные представления были развиты для реакций между идеальными газами. Однако они без существенных изменений могут быть перенесены на реакции в жидкой и твердой фазе: влияние среды учитывается непосредственным включением молекул растворителя или твердой матрицы в реагирующую систему. В континуальных моделях влияние окружающих молекул учитывается как внешнее поле и включается в

гамильтониан системы как возмущение. В дискретных моделях уравнение Шредингера решается для супермолекулы [120,125], состоящей из реагирующей системы и определенного числа молекул растворителя. Последние составляют сольватные оболочки, число которых достаточно для достижения сходимости результата. В твердом теле учитывают некоторое количество частиц, достаточное для адекватного воспроизведения энергии уровня Ферми. Супермолекулярный подход с теоретической точки зрения является наиболее строгим, но с практической - малодоступным, так как требует больших затрат машинного времени.

Основное количество таких теоретических работ посвящено моно- и бимолекулярному гидролизу оксида этилена, пропилена и их протонированных форм в газовой фазе [170-184] с использованием полуэмпирических (MNDO/3, MNDO, PM3) и неэмпирических методов MP2/6-31G**//HF/6-31G* (пакеты GAMESS, GAUSSIAN). При этом показано, что в зависимости от условий проведения реакция раскрытия эпоксидного цикла приводит к различным интермедиатам и конечным продуктам.

В работе [185] уточнены энергетические параметры стабильных интермедиатов пропиленоксида с протоном и молекулой воды, а также рассчитаны локализованные молекулярные орбитали по Бойсу неэмпирическими методами MP2/6-31G++** и MP2/6-311G++** пакета GAUSSIAN.

Исследование свойств амидов ряда изомеров монопиридинкарбоновых кислот проведено полуэмпирическими методами AM1 и MNDO [186]. Расчеты величины сродства к протону проведены для амидов алифатических и изомеров монопиридинкарбоновых кислот. Установлено, что в молекулах амидов карбоновых кислот наибольшей электронодонорной способностью обладает атом кислорода амидной группы, а в молекулах амидов пиридинкарбоновых кислот – атом азота гетерокольца.

В рамках единого квантово-химического метода (MNDO) рассмотрено электронное и геометрическое строение ряда азолов, азолат –анионов и азолиниевых катионов. Рассчитана ($\sigma+\pi$) электронная плотность на атомах гетероцикла, взятая в качестве индекса реакционной способности в реакциях электрофильного замещения (присоединения), дипольные моменты, заряды на атомах (MNDO, AM1, PM3, MP2/6-31G). Константы кислотности и основности азолов коррелируют с величинами зарядов на атоме водорода, который отщепляется при диссоциации нейтральных NH-форм [187].

Таким образом, обширный литературный обзор, проведенный нами по исследованию физико-химических свойств гетероциклических соединений – оксиранов, производных пиридина и имидазола с различными заместителями, а также их продуктов взаимодействия показывает, что для основного представителя эпоксидных соединений, например ЭХГ, полностью не установлены количества возможных конформеров и их механизм взаимопревращения. Поэтому неизвестно, именно какие реакционные центры конформеров ЭХГ первично вступает в реакцию с аминосоединениями.

Все методы синтеза ионообменников на основе эпоксидных соединений и аминов характеризуются теми недостатками, что не учитываются ряд промежуточных стадий, сопровождающихся образованием экспериментально ненаблюдаемых интермедиатов. Отсутствуют количественные характеристики исходных соединений и предполагаемых нестабильных комплексов на их основе, это означает, что нет и окончательных выводов по механизму и всем возможным направлениям течения химического процесса, которые могут быть установлены только квантово-химическими методами расчета.

Среди них теоретический и практический интерес представляет взаимодействие ЭХГ с пиридином и его замещенными, которые могут вступать в различные в реакции алкилирования азотсодержащего гетероцикла с сохранением нестабильной эпоксидной или винильной группы. Однако, по данным литературы экспериментальными методами невозможно определить механизм этого процесса.

Поэтому целью данной работы является квантово-химическое установление электронной структуры и энергетики конформеров ЭХГ, изомеров винилпиридина, пиридинкарбоновых кислот и их производных, а также изучение детального механизма их взаимодействия и, в особенности промежуточных процессов образования нестабильных N-глицидилвинилпиридиновых солей путем построения поверхности потенциальной энергии в двумерной плоскости с последующим проведением квантово-химического анализа критических точек и вычислением колебательных частот методом функционала плотности. Это нам позволит осуществить не только квантово-химическое обоснование процесса, но и создать новые научно-обоснованные методы целенаправленного синтеза новых азотсодержащих высокопроницаемых ионообменников с улучшенными физико-химическими и сорбционными характеристиками.

КВАНТОВО – ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРИДРИНА С АМИНАМИ

Квантово-химические расчеты используют также для описания механизма реакции. При этом они являются единственным не косвенным источником информации о структуре и энергетике переходных состояний, которые в принципе невозможно наблюдать экспериментально. Они также незаменимы при рассмотрении высоколабильных интермедиатов.

Анализ литературы показывает, что α -оксиды [170-185], ЭХГ [188, 189] и глицидиловые эфиры на их основе [19] состоят из нескольких нестабильных конформеров, многие реакции аминов с эпоксидными соединениями протекают через стадию образования предреакционных комплексов и экспериментально ненаблюдаемых четвертичных аммониевых солей [190]. В связи с этим экспериментальные методы не полностью позволяют их охарактеризовать [191-193]. В этих случаях ведут квантово-химический расчет поверхности потенциальной энергии.

2.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНОГО ДВИЖЕНИЯ КОНФОРМЕРОВ ЭПИХЛОРИДРИНА ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМИ И НЕЭМПИРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ КВАНТОВОЙ ХИМИИ

ЭХГ используется в промышленной органической химии в качестве промежуточного связующего соединения. Его электронная структура исследована в газовом, жидком и твердом состояниях теоретическими [188, 189] и экспериментальными [191-193] методами.

Методами ИК и ЯМР-спектроскопии установлено образование только двух гош-конформеров. Полуэмпирическим методом MNDO предсказано существование только двух синклиальных конформеров, антиперипланарный конформер обнаруживается только методом континуума, включающего энергию сольватации в разбавленных растворах. В результате проведенного анализа температурных зависимостей КССВ получена оценка относительной энергии двух гош-конформеров и предсказано отсутствие в смеси антиперипланарного конформера, однако решить однозначно, который из конформеров (гош-1 или гош-3) является основным, методом ЯМР не представляется возможным [189]. Экспериментально наблюдаемые значения геометрии были получены путем подгонки только длины связи C–Cl, угла связи Cl–C–H* и двугранного угла Cl–C–C–H*, тогда как геометрические характеристики, вычисленные квантово-химическими методами, в значительной степени определяются квантово-химическим поведением конформеров. Значения энергий конформеров ЭХГ в основном состоянии много меньше теплового (кТ), поэтому по результатам анализа температурных зависимостей, наблюдаемых вицинальных КССВ на основании каких-либо теоретических моделей, невозможно предсказать, который из вращательных

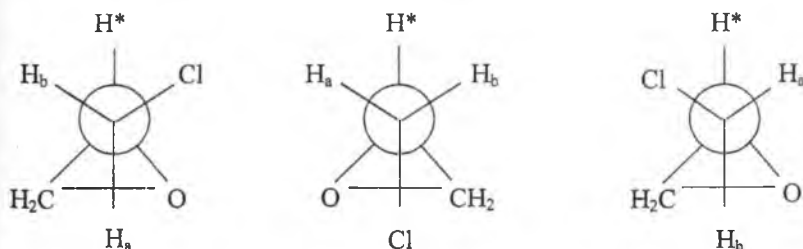
конформеров является основным.

Поэтому исследование возможных пространственных конфигураций атомов ЭХГ в газовой фазе, отвечающих глобальным и локальным минимумам на ППЭ, переходы между которыми не сопровождаются разрывом или образованием химических связей, методами *ab initio* позволяет получить полную информацию, которая необходима для установления детального механизма всех протекающих в данной системе.

Для количественного описания реакций интерес представляют одно- или двумерные сечения ППЭ.

Неэмпирические расчеты конформеров ЭХГ проводили [194, 195] с полной оптимизацией геометрии ограниченным методом Хартри-Фока в базисных наборах 6-31G(d), 6-31G(dp) и 6-311G(dp), 6-31++G(dp) и 6-311++G(dp), включающими поляризационные и диффузные функции на соответствующих атомах. Дальнейшие вычисления проводились путем полной оптимизации геометрии молекулы с учетом энергии корреляции электронов по схеме Меллера-Плесета второго порядка. Для осуществления неэмпирического расчета использована программа GAMESS [169]. Оптимизацию геометрии вращательных изомеров, отвечающих седловым точкам ($\lambda=1$; где λ – число отрицательных собственных значений матрицы Гессе в данной критической точке) и энергетическим минимумам ($\lambda=0$) на поверхности потенциальной энергии, доводили до величины градиента 10^{-5} Хартри/Бор.

Возможные квантованные значения энергий вращательных изомеров ЭХГ весьма существенно зависят от ее квантово-механического поведения. Согласно экспериментальным данным [191-193], в основных состояниях молекулы ЭХГ могут существовать в виде трех конформеров (рисунок 5):



Конформер G-1

cis-Конформер

Конформер G-2

Рисунок 5 – Основные состояния вращательных конформеров ЭХГ по результатам неэмпирического расчета ($\lambda=0$)

Результаты расчетов энергии критических состояний изомеров ЭХГ (рисунки 5, 6) методами *ab initio* MP2/6-31G(d)//RHF/6-31G(d), MP2/6-31G(dp)//RHF/6-31G(dp), MP2/6-31++G(dp)//RHF/6-31++G(dp) и MP2/6-11++G(dp)//RHF/6-311++G(dp) показывают, что конформеры G-1, Cis и G-2 (таблицы 1-5), соответствуют энергетическим минимумам ($\lambda=0$) на ППЭ (рисунок 7).

Другие конформеры 4-6 (рисунок 6, таблицы 4, 5) относятся к переходным состояниям ЭХГ, которые были подтверждены определением единственно отрицательных собственных значений гессиана в данной критической точке [194]. Эти состояния соответствуют энергетическим барьерам между двумя соседними конформерами, которые наблюдаются в различных соотношениях в зависимости от фазы и применяемого метода исследования.

Значения активационной энергии конформеров ЭХГ в переходном состоянии (рисунок 6), вычисленные нами методом *ab initio* в приближении MP2/6-31G(dp)//RHF/6-31G(dp), отвечают ИК-излучениям и связаны с колебательными движениями ядер. Высота энергетического барьера для конформационного перехода G-1 \rightarrow G-2 равна 0,00469 а.е. (12,31 кДж/моль), а для других переходов $E_{\text{акт}}$ (а.е.; кДж/моль) имеют следующие значения:

| | | | |
|-----------------------|-------------------|-----------------------|--------------------|
| G-1 \rightarrow Cis | 0,008169; 21,4474 | G-2 \rightarrow Cis | 0,005628; 14,7766 |
| Cis \rightarrow G-2 | 0,005009; 13,3636 | Cis \rightarrow G-1 | 0,008548; 22,4425. |

Таблица 1 – Геометрические параметры конформеров с базисной функцией MP2/6-31G(dp)// HF/6-31G(dp) (а)

| Параметры | Конформеры | | | | | |
|--|------------|--------|---------|--------|---------|-------|
| | G-1 | | Cis | | G-2 | |
| | а | б | а | б | а | б |
| O-CH [*] | 1,39699 | 1,436 | 1,42925 | 1,436 | 1,40005 | 1,436 |
| O-CH ₂ | 1,4029 | 1,436 | 1,4461 | 1,436 | 1,4071 | 1,436 |
| HC-CH ₂ | 1,4552 | 1,471 | 1,4628 | 1,471 | 1,4506 | 1,471 |
| Cl-CH ₂ | 1,7931 | 1,76 | 1,7774 | 1,794 | 1,7928 | 1,767 |
| н _а -CHCl | 1,0789 | 1,092 | 1,08815 | 1,092 | 1,0794 | 1,092 |
| н _в -CHCl | 1,0802 | 1,092 | 1,08873 | 1,092 | 1,0787 | 1,092 |
| н - C | 1,0811 | 1,092 | | 1,092 | 1,0887 | 1,092 |
| CH ₂ -O-CH [*] угол связи | 62,6254 | - | 61,1593 | - | 62,2305 | - |
| ϕ (Cl-C-C-H [*]), диздраль угол | -55,271 | -54,02 | 175,959 | 173,22 | 60,792 | 70,21 |

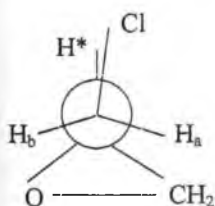
Примечание - где б – экспериментальные данные [191-193]

При сравнении данных, приведенных в таблицах 2 и 4 видно, что природа критических точек не меняется, а их локализация в конфигурационном пространстве ядерных координат при переходе от уровня приближения MP2/6-31G к MP2/6-311G практически не изменяется. При этом оптимизация геометрии нестабильных конформеров ЭХГ со столь широкими базисными наборами типа 6-31++G(dp) и 6-311++G(dp) приводит к существенному улучшению точности результатов расчета по сравнению с полуэмпирическим методом: с увеличением размера базиса значительно сокращаются разности между рассчитанными и экспериментальными значениями энергетических и геометрических параметров.

Таблица 2 – Расчет полной энергии ($E_{\text{полн}}$, кДж/моль) и больцмановского распределения (Б.р., %) конформеров в основном состоянии

| Конформеры | MP2/6-31++G(dp)//C | | MP2/6-311G(dp)//F | |
|------------|--------------------|--------|-------------------|--------|
| | $E_{\text{полн}}$ | Б.р.,% | $E_{\text{полн}}$ | Б.р.,% |
| G1 | -651,5561 | 52 | -651,6634 | 22 |
| Cis | -651,5543 | 2 | -651,6614 | 1 |
| G2 | -651,5572 | 46 | -651,6641 | 77 |

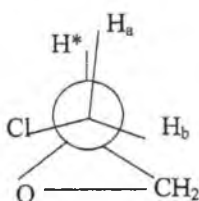
Примечание - C – HF/6-31++G(dp), D – HF/6-31++G(dp), F– HF/6-311G(dp)



Конформер 4

$$E_{\text{полн}} = -650,53662$$

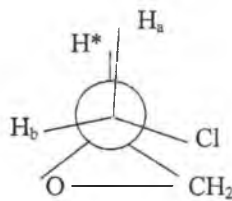
$$\varphi = 0,9285$$



Конформер 5

$$-650,533141$$

$$124,082$$



Конформер 6

$$-650,53668 \text{ a.e.}$$

$$-127,994^0$$

Рисунок 6 – Вращательные конформеры эпихлоргидрина в переходном состоянии. Метод расчета MP2/6-31G(dp)//RHF/6-31G(dp).

Таблица 3 – Зависимость диэдрального угла конформеров (Cl-C-C-H*) от размера базисной функции в основном состоянии

| Конформеры | MP2/6-31G**//B | MP2/6-31++G**//D | MP2/6-311G**//F | MP2/6-311++G**//E |
|------------|----------------|------------------|-----------------|-------------------|
| G-1 | -57,351 | -55,044 | -55,663 | -55,471 |
| Cis | 175,959 | 173,132 | 174,397 | 173,376 |
| G-2 | 61,792 | 60,531 | 60,958 | 60,365 |

Примечание - B – HF/6-31G**; D – HF/6-31++G**; F – HF/6-311G**;
E – HF/6-311++G**

Результаты расчета MP2/6-311G**//HF/6-311G** (табл. 2), проведенные нами, показывают, что конформер G-2 является более стабильным, чем G-1, при этом наименьшей стабильностью обладает Cis-конформер. При этом распределение конформеров ЭХГ по Больцману в основном состоянии уменьшается в следующей последовательности: G2 > Cis > G1.

Как видно из квантово-химического расчета (таблицы 1-3), что увеличение размера базиса от 6-31++G** до 6-311++G** приводит к значительному сокращению разности полной энергии конформеров.

Таблица 4 – Число отрицательных собственных значений гессiana (λ) и величины мнимых частот ($iv, \text{см}^{-1}$), рассчитанных для конформеров 1-3 методами MP2/6-31G**//A (a) и MP2/6-31G**//B (b)

| Кон-формеры | $iv, \text{см}^{-1}$ | | Конформеры | a | | b | |
|-------------|----------------------|---|------------|----------------------|-----------|----------------------|-----------|
| | a | b | | $iv, \text{см}^{-1}$ | λ | $iv, \text{см}^{-1}$ | λ |
| G-1 | 0 | 0 | 4 | -1,34 | 1 | -1,6148 | 1 |
| Cis | 0 | 0 | 5 | -1,93 | 1 | -1,8237 | 1 |
| G-2 | 0 | 0 | 6 | -1,17 | 1 | -1,1891 | 1 |

Примечание - A – HF/6-31G**; B – HF/6-31G**.

При вращательном движении атома хлора ЭХГ относительно расположения эпоксидной группы на 360° полуэмпирическим методом MNDO/PM3 нами построены ППЭ и ее сечение в плоскости (рисунок 7), где можно найти всех максимумов и минимумов критических состояний молекулы ЭХГ, рассчитанные неэмпирическими методами.

Таким образом, неэмпирические расчеты в широких пределах базисных рядов, с учетом корреляционных поправок, способны правильно воспроизводить как энергетические, так и структурные параметры вращательных конформеров ЭХГ, что хорошо согласуется с соответствующими величинами, полученными в работах [191-193].

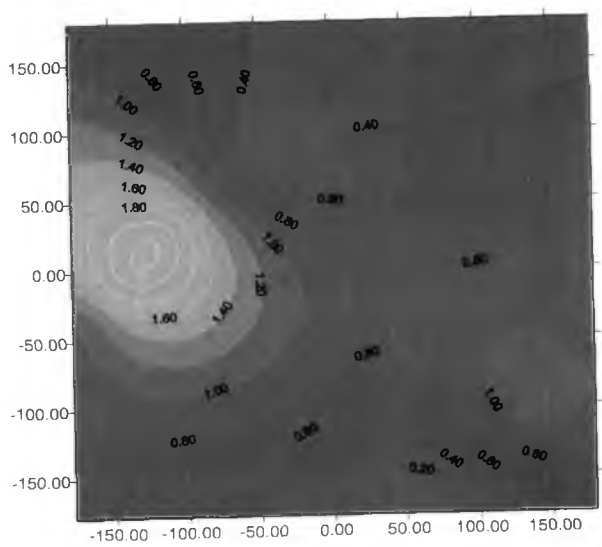
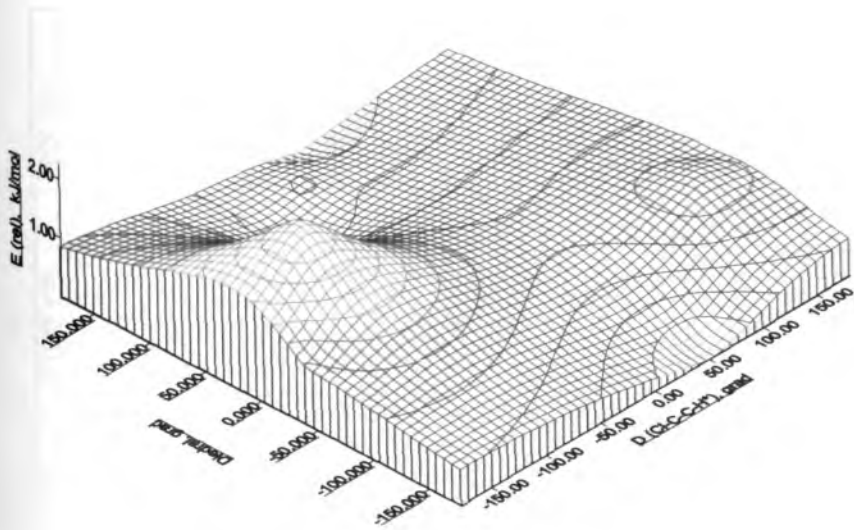


Рисунок 7 – ППЭ конформеров ЭХГ по данным полуэмпирического метода РМ3

Таблица 5 – Расчет колебательных частот конформеров ЭХГ методом ВЗЛР
в базисах 6-31G(dp) и 6-311G(dp)

| Конформеры | 6-31G(dp) | | | 6-311G(dp) | | |
|------------|-----------|----------|----------|------------|----------|----------|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| № | | | | | | |
| 1 | 86.6718 | -116.449 | -126.321 | 86.6718 | -116.449 | -126.321 |
| 2 | 202.6292 | 142.5265 | 148.9261 | 202.6292 | 142.5265 | 148.9261 |
| 3 | 343.5016 | 335.8924 | 330.6574 | 343.5016 | 335.8924 | 330.6574 |
| 4 | 516.2028 | 407.1639 | 390.7979 | 516.2028 | 407.1639 | 390.7979 |
| 5 | 699.7328 | 751.0701 | 775.4734 | 699.7328 | 751.0701 | 775.4734 |
| 6 | 796.5415 | 822.2375 | 839.6898 | 796.5415 | 822.2375 | 839.6898 |
| 7 | 858.5395 | 853.321 | 841.7376 | 858.5395 | 853.321 | 841.7376 |
| 8 | 921.5003 | 958.925 | 944.6687 | 921.5003 | 958.925 | 944.6687 |
| 9 | 993.3753 | 988.6195 | 1002.381 | 993.3753 | 988.6195 | 1002.381 |
| 10 | 1038.842 | 1080.955 | 1054.416 | 1038.842 | 1080.955 | 1054.416 |
| 11 | 1088.149 | 1103.343 | 1120.971 | 1088.149 | 1103.343 | 1120.971 |
| 12 | 1151.49 | 1147.607 | 1137.311 | 1151.49 | 1147.607 | 1137.311 |
| 13 | 1160.812 | 1161.019 | 1174.379 | 1160.812 | 1161.019 | 1174.379 |
| 14 | 1235.028 | 1220.333 | 1198.675 | 1235.028 | 1220.333 | 1198.675 |
| 15 | 1303.236 | 1283.506 | 1277.771 | 1303.236 | 1283.506 | 1277.771 |
| 16 | 1326.979 | 1318.635 | 1318.043 | 1326.979 | 1318.635 | 1318.043 |
| 17 | 1442.615 | 1453.147 | 1462.123 | 1442.615 | 1453.147 | 1462.123 |
| 18 | 1478.926 | 1471.683 | 1488.035 | 1478.926 | 1471.683 | 1488.035 |
| 19 | 1540.434 | 1560.767 | 1562.321 | 1540.434 | 1560.767 | 1562.321 |
| 20 | 3103.414 | 3202.817 | 3208.705 | 3103.414 | 3202.817 | 3208.705 |
| 21 | 3115.852 | 3208.182 | 3214.005 | 3115.852 | 3208.182 | 3214.005 |
| 22 | 3135.893 | 3248.671 | 3246.088 | 3135.893 | 3248.671 | 3246.088 |
| 23 | 3171.678 | 3276.967 | 3278.883 | 3171.678 | 3276.967 | 3278.883 |
| 24 | 3235.08 | 3298.368 | 3306.597 | 3235.08 | 3298.368 | 3306.597 |

Таблица 6 – Расчет колебательных частот конформеров ЭХГ методом DFT BВ95

| Конформер | Цис | | | Цис | Гoш-1 | Гoш-2 | Гoш-1 | | Гoш-2 | |
|-----------|-------|---------|----------|------|-------|-------|--------|----------|-----------|----------|
| | 631g* | 6311g** | 6311+g** | | | | 631g** | 6-311g** | 6-311+g** | 6-311g** |
| № | | | | | | | | | | |
| 1 | 104 | 101 | 103 | 104 | 95 | 87 | 97 | 97 | 87 | 88 |
| 2 | 194 | 195 | 193 | 193 | 197 | 198 | 196 | 197 | 197 | 198 |
| 3 | 338 | 338 | 337 | 337 | 349 | 353 | 347 | 348 | 352 | 352 |
| 4 | 506 | 502 | 502 | 505 | 419 | 393 | 419 | 418 | 392 | 391 |
| 5 | 687 | 679 | 679 | 686 | 702 | 712 | 695 | 698 | 703 | 708 |
| 6 | 779 | 768 | 766 | 777 | 776 | 804 | 767 | 763 | 795 | 792 |
| 7 | 841 | 830 | 824 | 838 | 837 | 845 | 833 | 834 | 834 | 830 |
| 8 | 895 | 885 | 882 | 891 | 900 | 855 | 894 | 894 | 852 | 853 |
| 9 | 965 | 957 | 954 | 962 | 924 | 955 | 915 | 913 | 949 | 947 |
| 10 | 1007 | 999 | 995 | 1003 | 1048 | 1031 | 1043 | 1044 | 1027 | 1028 |
| 11 | 1050 | 1042 | 1042 | 1046 | 1071 | 1078 | 1069 | 1069 | 1073 | 1070 |
| 12 | 1106 | 1098 | 1099 | 1104 | 1107 | 1098 | 1102 | 1105 | 1093 | 1098 |
| 13 | 1120 | 1110 | 1165 | 1115 | 1119 | 1128 | 1113 | 1112 | 1121 | 1121 |
| 14 | 1196 | 1187 | 1181 | 1166 | 1185 | 1165 | 1183 | 1183 | 1165 | 1167 |
| 15 | 1262 | 1255 | 1250 | 1246 | 1244 | 1232 | 1240 | 1240 | 1229 | 1229 |
| 16 | 1286 | 1274 | 1269 | 1260 | 1251 | 1262 | 1244 | 1243 | 1259 | 1258 |
| 17 | 1397 | 1388 | 1380 | 1377 | 1388 | 1397 | 1377 | 1376 | 1387 | 1386 |
| 18 | 1445 | 1428 | 1416 | 1412 | 1423 | 1444 | 1410 | 1410 | 1429 | 1429 |
| 19 | 1497 | 1485 | 1471 | 1466 | 1490 | 1490 | 1474 | 1469 | 1474 | 1470 |
| 20 | 2994 | 2993 | 2983 | 2987 | 3010 | 3017 | 2999 | 3003 | 3006 | 30109 |
| 21 | 3013 | 3012 | 3003 | 3001 | 3017 | 3024 | 3008 | 3006 | 3016 | 3015 |
| 22 | 3027 | 3021 | 3011 | 3015 | 3046 | 3048 | 3035 | 3038 | 3040 | 3042 |
| 23 | 3067 | 3067 | 3057 | 3052 | 3088 | 3090 | 3076 | 3073 | 3080 | 3078 |
| 24 | 3118 | 3116 | 3103 | 3108 | 3096 | 3106 | 3085 | 3091 | 3096 | 3101 |

2.2. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ЧАСТОТ КОНФОРМЕРОВ ЭПИХЛОРИДИНА МЕТОДАМИ MP2 И DFT

Прямой корректный расчет колебательных частот несимметричных интермедиатов при отсутствии соответствующих экспериментальных данных – очень сложная задача, требующая неэмпирического подхода. При этом метод Хартри-Фока сильно (на 200–500 см⁻¹) завышает высокие частоты (≥1600 см⁻¹), значительно занижает низкие (≤300 см⁻¹) и систематически (на 100–200 см⁻¹) переоценивает остальные вследствие неучета электронной корреляции. Рассмотрение последней в рамках теории Меллера-Плессета второго порядка (MP2) незначительно улучшает ситуацию.

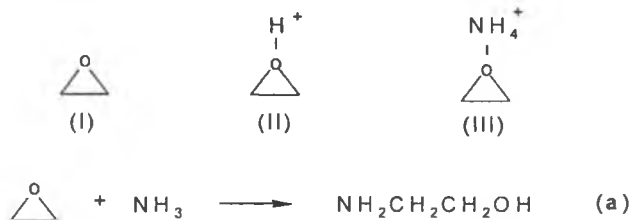
Существенно лучше передает названные величины широко применяемый эмпирический метод функционала плотности (DFT) с использованием обменно-корреляционного функционала B3LYP (программа GAMESS [169]).

Нами установлено (таблица 5), что значения колебательных частот конформеров ЭХГ, вычисленные этим методом, не зависят от использованного набора базисов 6-31Gdp и 6-311Gdp. При этом завышение высоких частот (≥1600 см⁻¹) по сравнению с данными эксперимента [2, 193] составляет 100 см⁻¹, средние значения завышаются на 10–30 см⁻¹, а низкие частоты колебания (≤300 см⁻¹) недооцениваются в большей степени.

Гибридный характер теории функционала плотности (наличие полумпирической составляющей) в ряде случаев приводит к большим ошибкам в области низких частот колебаний 50–150 см⁻¹. Поэтому в дальнейшем использовали другой метод функционала плотности – BВ95, результаты которого приведены в таблице 6, где наблюдаются наилучшие совпадения с экспериментальными значениями частот колебания ЭХГ, которые определены методами КР- и ИК-спектроскопии (таблица 30). Эти значения также хорошо согласуются с известными данными литературы [2, 47].

2.3. НЭМПИРИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ РЕАКЦИИ АМИНИРОВАНИЯ ЭТИЛЕНОКСИДА В ПРИСУТСТВИИ КАТИОНА АММОНИЯ

Реакция этиленоксида с нуклеофилами представляет собой модель широкого круга реакций эпоксидных соединений с молекулами аминов, воды, сероводорода и кислот, идущих, согласно литературным данным, по S_N2 механизму [1].



В то же время известно, что в присутствии воды подобные реакции протекают при значительно меньших активационных барьерах вследствие специфической сольватации [1, 2], что понижает прочность оксиранового цикла (I) и облегчает нуклеофильную атаку. В реакциях катализируемого кислотами аммонолиза основными реагирующими реагентами являются комплексы I – III. Однако расчеты, проведенные в минимальном базисе STO-3G, не могут служить основанием для заключения об отсутствии других стационарных и переходных состояний в газовой фазе. До настоящего времени экспериментальные и теоретические работы в этой области находятся на уровне качественных соображений и не был построен непрерывный путь реакции *a*, что не позволяло сделать однозначное заключение о механизме вышеуказанного процесса.

Учитывая большое теоретическое и практическое значение этих процессов, а также сложности экспериментального исследования их кинетики, в настоящей работе неэмпирическими методами HF/3-21G*, MP2/6-31G(d) и Aug-cc-pVDZ/6-31G(d) рассчитаны непрерывные энергетические пути присоединения этиленоксида к NH_3 при катализе ионом аммония. Одновременно оценена реакционная способность и определены термодинамические характеристики переходных состояний, высоколабильных интермедиатов и конечных продуктов.

Расчеты проводили по программе GAMESS в режиме изменения внутренних координат, в качестве которых были взяты расстояние между ядрами атома азота N и атакуемого атома C оксиранового цикла (CN), а также между ядрами атома H иона аммония и атакуемого атома кислорода (OH) или угол раскрытия оксиранового цикла (CCO). Переходные состояния локализовали путем сканирования поверхности потенциальной энергии (ППЭ) в окрестности наибольшего значения энергии системы по критерию нормы градиента по независимым геометрическим параметрам. Матрицу силовых постоянных на уровне SCF рассчитывали аналитически. Суперпозиционная ошибка при расчете энергии стабилизации комплексов не учитывалась.

Общепринято, что в условиях кислотного катализа на лимитирующей стадии в реакцию с аммиаком или аминами вступают протонированные формы эпоксидных соединений. Однако в водных растворах аминов, в которых обычно проводятся эти процессы, возможно образование целого ряда интермедиатов, включающих молекулы оксирана, катализатор и молекулы растворителя. Поскольку основности оксирана и воды близки, следует предположить, что в водно-аммиачном растворе концентрация катиона гидроксония и протонированного оксида этилена (II) пренебрежимо малы по сравнению с концентрацией иона аммония. Поэтому в реальных условиях одним из основных компонентов реакции *a* является комплекс этиленоксид-ион аммония-вода (III). Такие вычисления позволяют удовлетворительно описать стабилизацию высоколабильных интермедиатов за счет H-связи.

Анализ поверхности потенциальной энергии, полученной полужэмпирическим методом PM3 для молекулярных систем $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NH}_3\cdots\text{EO}\cdots\text{NH}_4$ и $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CH}_3\text{NH}_2\cdots\text{EO}\cdots\text{NH}_4$ показывает (рис. 8), что во

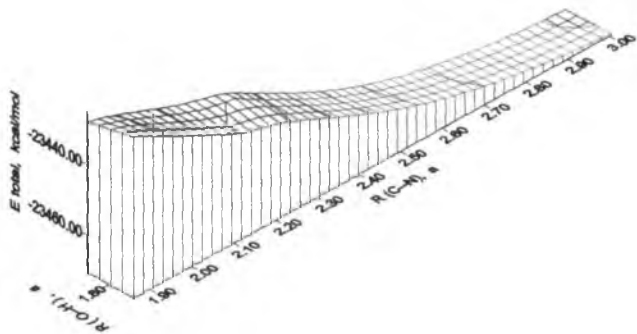
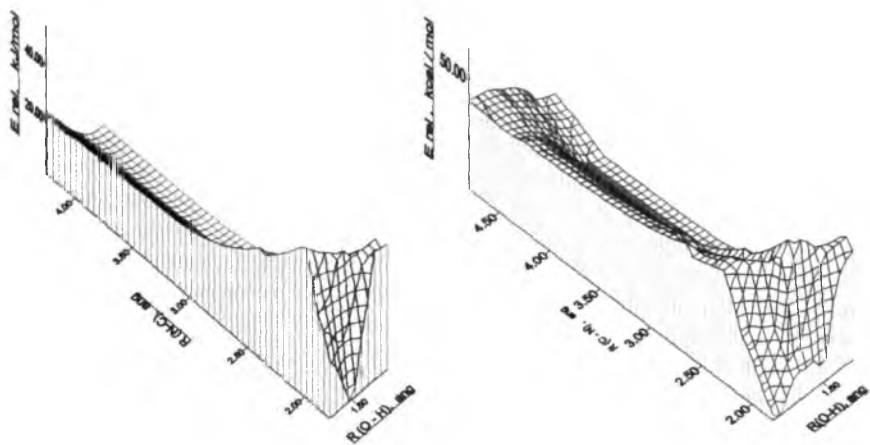


Рисунок 8 – РМЗ - расчет ППЭ реакционной системы
 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NH}_3\cdots\text{EO}\cdots\text{NH}_4$ (а),
 $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{CH}_3\text{NH}_2\cdots\text{EO}\cdots\text{NH}_4$ (б)
 и $\text{NH}_3\cdots\text{EO}\cdots\text{NH}_4$ (в)

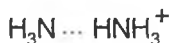
всех случаях неподделенная пара аммиака (а) или метиламина (б) атакует реакционный центр этиленоксида, не выходя из плоскости оксиранового цикла со стороны связи С-О. При этом угол между разрывающейся и образующейся связями не очень сильно отличается от 180° , что характерно для реакции, идущих по S_N2 механизму. Аналогичная картина наблюдается и в случае отсутствия молекулы воды (в).

Электронные структуры исходного комплекса, промежуточных интермедиатов и модельного продукта реакционной системы $NH_3 \cdots EO \cdots NH_4$ показаны на рисунке 12.

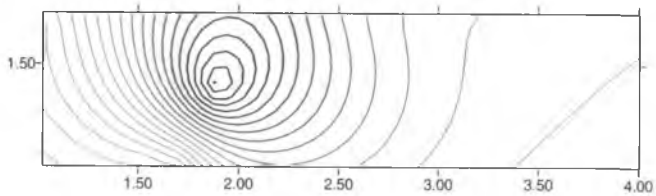
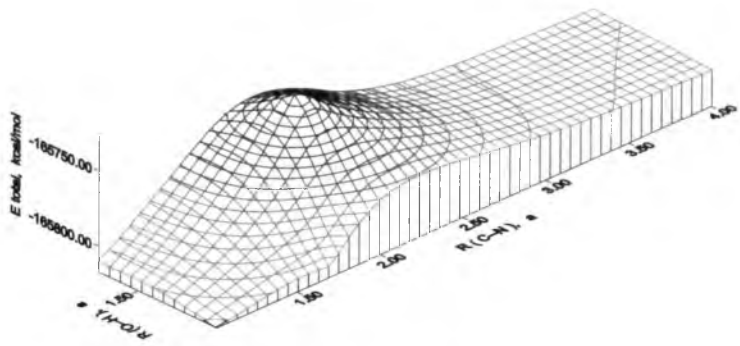
Таблица 7 – Полная энергия ($E_{tot}/a.e.$), нулевая колебательная энергия (ZPE/a.e.), число отрицательных собственных значений матрицы Гессе (λ) и вращательные константы (Rot.const./Ghz), рассчитанные на уровне 321G* для структур 1 – 7

| Параметры | Структуры | | | | | | |
|------------|-----------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| $-E_{tot}$ | 264,20 | 264,09 | 264,08 | 264,23 | 264,2437 | 264,2389 | 264,2434 |
| ZPE | 0,1606 | 0,1592 | 0,1596 | 0,1620 | 0,1605 | 0,1531 | 0,1593 |
| λ | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 | 1 | 0 |
| Rot.const. | – | 18,2196 9,15364 6,36260 | 19,3272 10,4494 7,53495 | 35,2372 6,18412 5,52971 | 38,3722 6,23494 5,62318 | 36,4263 6,61092 5,83714 | 37,7286 6,24757 5,63840 |

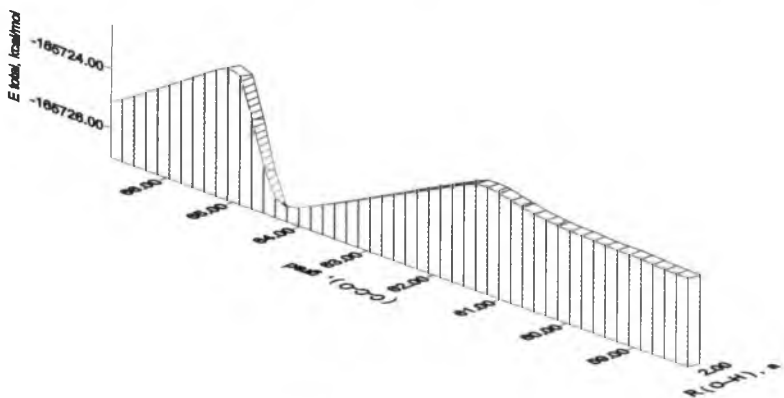
Рассмотрение реакции в газовой фазе позволяет сделать ряд выводов о характере кислотного катализа аминирования оксирана. В данном случае наиболее заметным может оказаться Н-связывание, приводящее к перераспределению заряда в системе реагенты–растворитель. Энергия связывания катиона аммония и аммиака в комплекс очень велика (24.8 ккал/моль [4]), поэтому при осуществлении фронтальной нуклеофильной атаки наблюдается постепенное разрушение прочного Н-связанного ассоциата



Построение ППЭ реакции $RHF/321G^*$ - расчета аммиака с этиленоксидом при катализе ионом аммония показали (рис. 8–10), что на начальном участке при $r = 1,93 \text{ \AA}$ существует очень высокий энергетический барьер в 75,30 ккал/моль, который соответствует образованию нестабильного интермедиата 3 (рис. 12, структура 3). Структура 2 обнаружена при поиске переходного состояния в области максимума методом следования собственного вектора гессиана полуэмпирическим методом PM3 и HF/3-21G*. В дальнейшем наблюдается резкое понижение полной энергии системы на 94,1264 ккал/моль. Стабилизация последней структуры обеспечивается образованием двух Н-связей и донорно-акцепторным взаимодействием $C_1 \cdots N$. Одновременно с

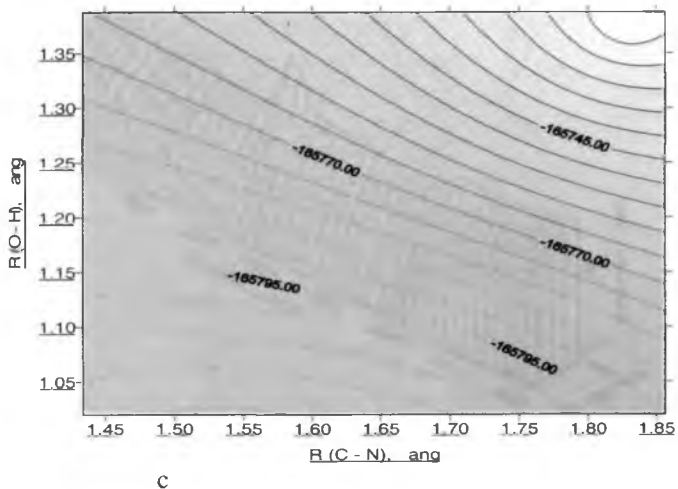
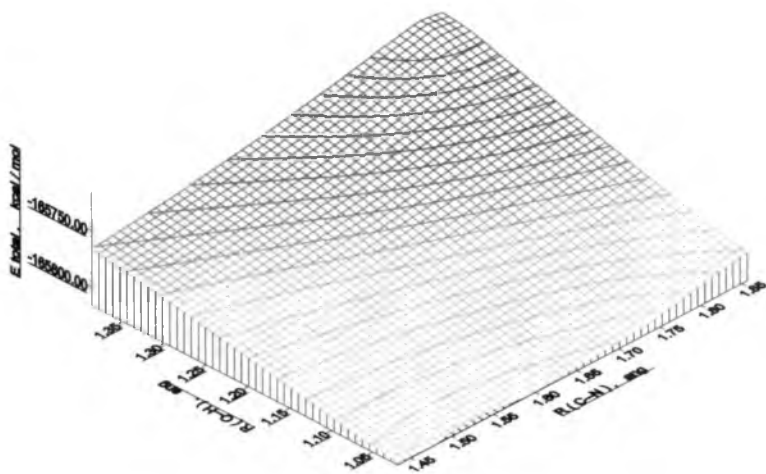


a



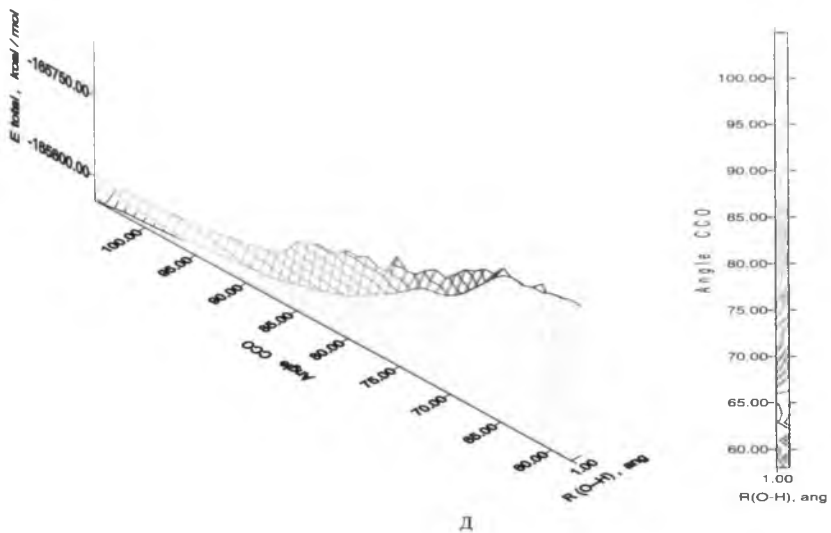
б

Рисунок 9 – HF/3-21G* - расчет ППЭ реакционной системы NH₃...EO...NH₄.
Образование предреакционного интермедиата с сохранением оксиранового цикла.



с

Рисунок 10 – HF/3-21G* - расчет ППЭ реакционной системы $\text{NH}_3 \cdots \text{EO} \cdots \text{NH}_4$.
Протонирование оксиранового цикла.



Д

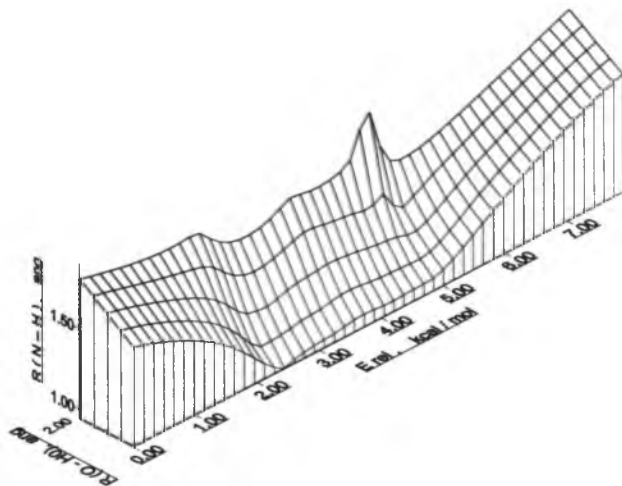


Рисунок 11 – HF/3-21G* - расчет ППЭ реакционной системы $\text{NH}_3 \cdots \text{EO} \cdots \text{NH}_4$. Перенос протона на стадий образования вращательного изомера аминокэтанола.

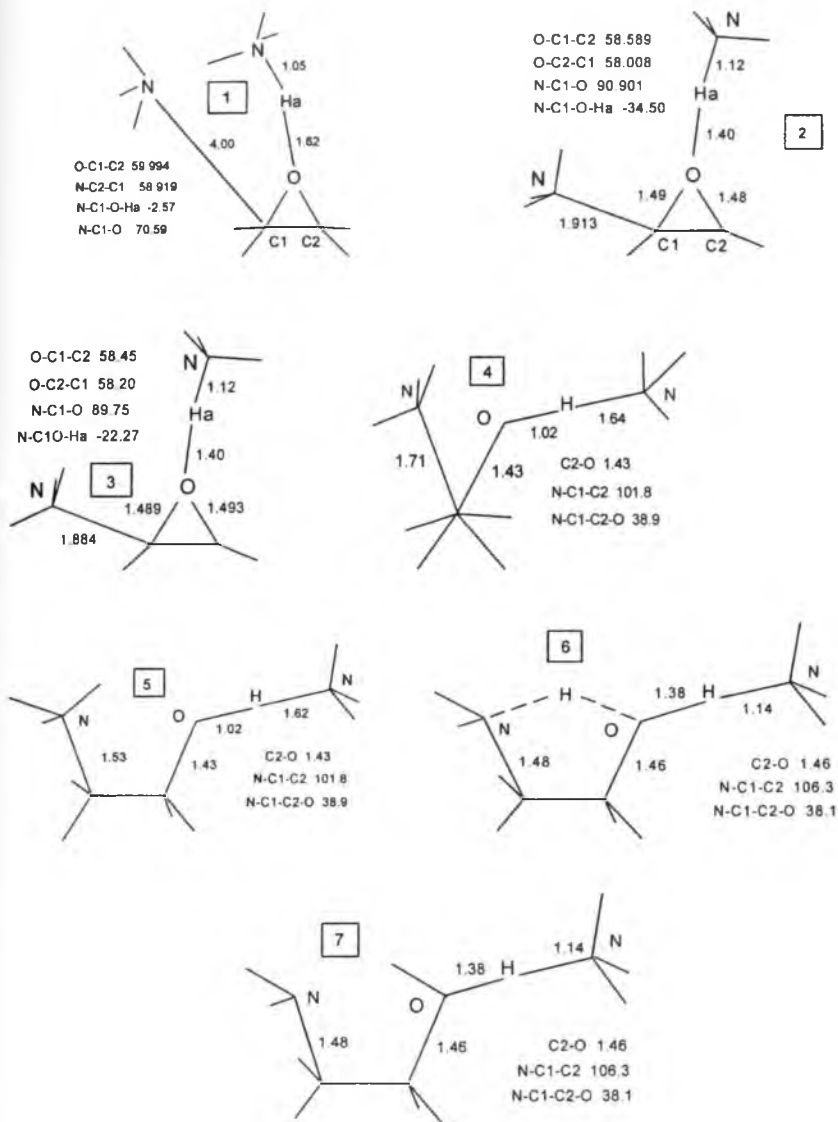


Рисунок 12 – Геометрические характеристики исходного комплекса (1), переходного (2, 4) и промежуточного (3) состояния, а также конечного продукта (5, 7) реакции этиленоксида и аммиака в присутствии катиона аммония, рассчитанные методами РМЗ и HF/321G*. Указаны длины связей (в Å), валентные и диэдральные углы по расчету HF/321G*.

Таблица 8 – Термодинамические характеристики (* – ккал/мол, ** – кал/мол) структур 2 – 7, рассчитанные на уровне базиса 321G*

| Компоненты | Термодинамические характеристики | | | | | |
|------------|----------------------------------|---------|---------|------------|------------|----------|
| | E_{tot}^* | H^* | G^* | C_v^{**} | C_p^{**} | S^{**} |
| 2 | | | | | | |
| Trans. | 0,889 | 1,481 | -10,152 | 2,981 | 4,968 | 39,018 |
| Rot. | 0,889 | 0,889 | -6,037 | 2,981 | 2,981 | 23,228 |
| Vibr. | 255,776 | 255,776 | 255,776 | 0,001 | 0,001 | 0,000 |
| Total | 257,554 | 258,146 | 239,587 | 5,963 | 7,950 | 62,247 |
| 3 | | | | | | |
| Trans. | 0,889 | 1,481 | -10,152 | 2,981 | 4,968 | 39,018 |
| Rot. | 0,889 | 0,889 | -5,930 | 2,981 | 2,981 | 22,870 |
| Vibr. | 255,310 | 255,310 | 255,310 | 0,005 | 0,005 | 0,000 |
| Total | 257,088 | 257,680 | 239,228 | 5,967 | 7,954 | 61,889 |
| 4 | | | | | | |
| Trans. | 0,889 | 1,481 | -10,152 | 2,981 | 4,968 | 39,018 |
| Rot. | 0,889 | 0,889 | -5,999 | 2,981 | 2,981 | 23,102 |
| Vibr. | 422,983 | 422,983 | 404,718 | 8,059 | 8,059 | 61,260 |
| Total | 424,760 | 425,353 | 388,567 | 14,020 | 16,007 | 123,380 |
| 5 | | | | | | |
| Trans. | 0,889 | 1,481 | -10,152 | 2,981 | 4,968 | 39,018 |
| Rot. | 0,889 | 0,889 | -5,966 | 2,981 | 2,981 | 22,992 |
| Vibr. | 256,721 | 256,721 | 256,721 | 0,007 | 0,007 | 0,001 |
| Total | 258,499 | 259,091 | 240,602 | 5,968 | 7,956 | 62,011 |
| 6 | | | | | | |
| Trans. | 0,889 | 1,481 | -10,152 | 2,981 | 4,968 | 39,018 |
| Rot. | 0,889 | 0,889 | -5,953 | 2,981 | 2,981 | 22,949 |
| Vibr. | 255,026 | 255,026 | 254,901 | 0,995 | 0,995 | 0,421 |
| Total | 256,803 | 257,396 | 238,795 | 6,957 | 8,944 | 62,388 |
| 7 | | | | | | |
| Trans. | 0,889 | 1,481 | -10,152 | 2,981 | 4,968 | 39,018 |
| Rot. | 0,889 | 0,889 | -5,970 | 2,981 | 2,981 | 23,004 |
| Vibr. | 255,084 | 255,084 | 255,082 | 0,043 | 0,043 | 0,006 |
| Total | 256,861 | 257,454 | 238,960 | 6,004 | 7,991 | 62,029 |

уменьшением расстояния $C_1 \cdots N$ наблюдается протонирование атома кислорода под действием иона аммония.

На ППЭ в ходе превращения 3→4→5 образуется седловая точка 4 и достигается распад оксиранового цикла, а дальнейшее сокращение расстояния C_1-N и выход связи C_2-O из плоскости оксиранового цикла происходят уже в долине продуктов. Энергия стабилизации интермедиата 5 по сравнению с предреакционным комплексом 1 равна 27,422 ккал/моль.

Превращения по схеме 5→6→7 осуществляется с энергетическим барьером 3,012 ккал/моль, где наблюдается образование комплекса 7

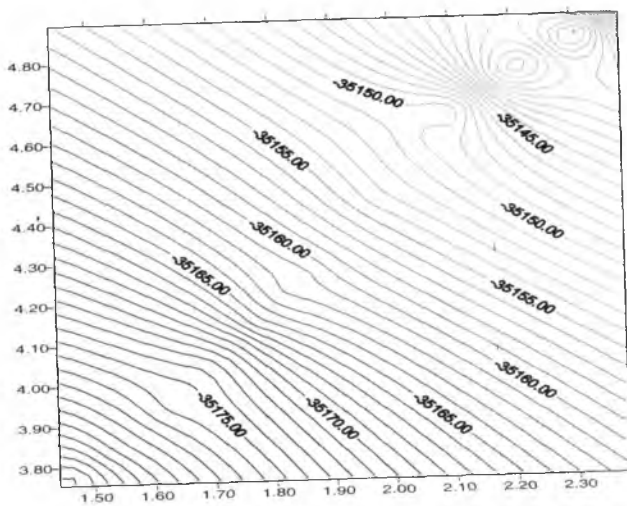
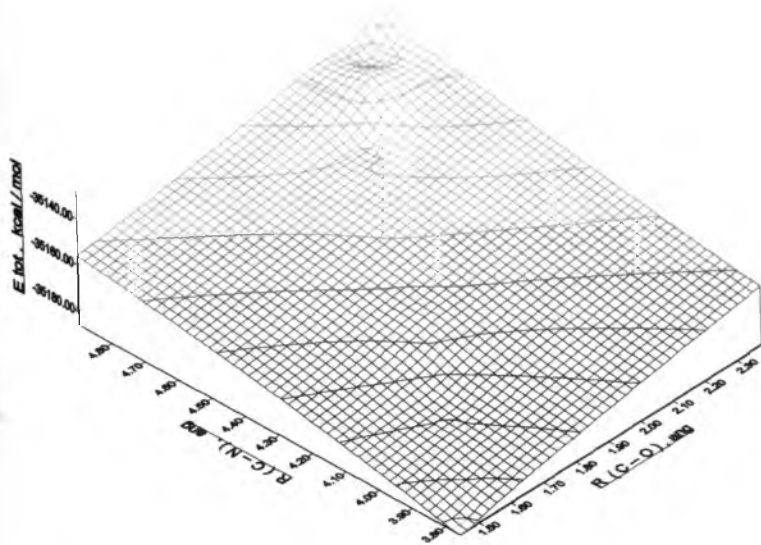


Рисунок 13 – РМЗ - расчет ППЭ реакционной системы $2NH_3:ДЭО:NH_4^+$

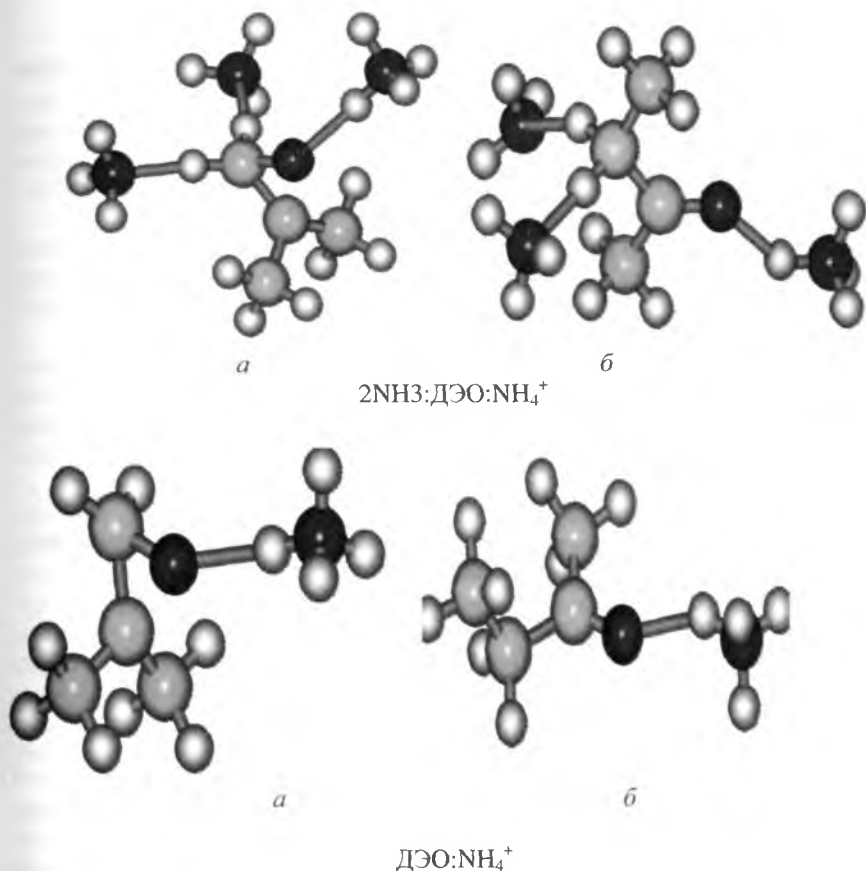


Рисунок 15 – Электронные структуры интермедиатов $2\text{NH}_3:\text{DZO}:\text{NH}_4^+$ и $\text{DZO}:\text{NH}_4^+$: а – предреакционный интермедиат, б – продукт реакций.

водородной связью. При этом внутримолекулярный перенос протона от атома N к атому O через переходное состояние б происходит свободно, что хорошо согласуется с величиной барьера в реакции переноса H_a от катиона аммония к аммиаку, определенного методом *ab initio* с учетом электронной корреляции [4].

Рассчитанные нами значения поступательных, колебательных и вращательных состояний структур 1–7 в базисе 3-21G* приведены в табл. 8.

Нами вычислено (табл. 9), что разрыв между критическими состояниями значительно сокращается в случае использования методов MP2/6-31G* и Aug-cc-pVDZ/6-31G*.

При раскрытии оксиранового цикла для молекулярной системы ДЭО: NH_4^+ также наблюдается образование альдегида (рис.13, рис. 15 а, б).

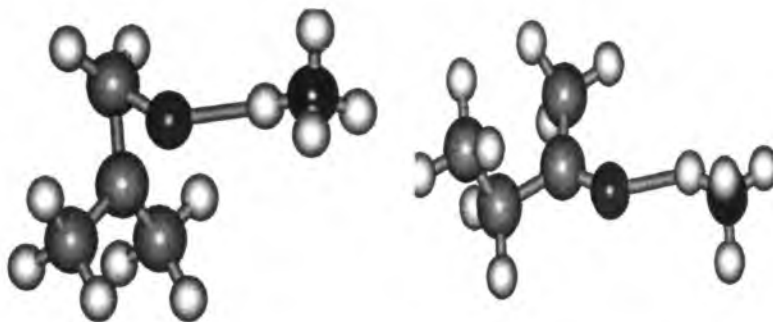
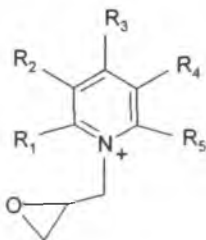


Рисунок 15 – Электронные структуры интермедиатов реакционной системы ДЭО: NH_4^+ : а – предреакционный интермедиат, б – продукт реакций.

2.4. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СТАДИЙ РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРИДРИНА С ПИРИДИНОМ

ЭХГ, как и другие оксираны, в зависимости от условий с пиридином реагируют тремя путями [190]. Два из них приводят к стабильным солям 1-циклимониио-2-хлор-2-пропанолов и 1,3-бициклимониио-2-пропанолов, третий – к нестабильным соединениям, которые способны к различным превращениям. Экспериментальные данные об устойчивых солях на основе ЭХГ и производных пиридина (пиколин, хинолин и изохинолин) отсутствуют, хотя аналогичные аммониевые соли стабильны и хорошо известны [10, 19].

Также известно [19, 190], что при взаимодействии ЭХГ с перхлоратами или трифторацетатами (но не хлоридами или бромидами) пиридиновых, содержащими небольшое количество свободного основания, образуются стабильные кристаллы N-глицидилпиридиновых солей (выход 35–95%):



Однако, для синтеза пиридинсодержащих полимеров применение таких солей производных пиридина, например, пиридинкарбоновых кислот или винилпиридинол практически невыгодно. Однако, ускорение процессов олигомеризации или полимеризации в присутствии галоид-ионов через стадию образования неустойчивых пиридиниевых солей дают возможность для разработки эффективных методов синтеза ионообменных полимеров.

Поэтому единственным методом исследования промежуточных стадий реакции ЭХГ с азинами является квантово-химические расчеты с помощью различных пакетов программ MOPAC, AIM200 [196-199], GAMESS или GAUSSIAN [200-206].

Основными задачами теоретического подхода к исследованию механизмов химических реакций являются: а) расчеты электронного строения исходных и промежуточных соединений; б) расчеты электронного строения различных переходных структур для наиболее важных стадий; в) анализ ППЭ для различных стадий реакции исследуемых реагентов.

Наиболее информативным и ценным в предсказательном отношении является неэмпирический расчет ППЭ, однако, его применение весьма ограничено для больших молекулярных систем. С целью теоретического анализа возможных направлений протекания промежуточной стадии реакции ЭХГ и пиридин, ЭХГ и ПКК проведены квантово-химические расчеты интермедиатов с полной оптимизацией геометрии по всем независимым параметрам и определением энергетических характеристик. Для интерпретации полученных результатов использовали рассчитанные значения теплот образования, полных энергий, атомных зарядов и парциальных электронных плотностей КМО исходных молекул и образующихся интермедиатов.

Многие методы получения анионообменных полимеров основаны на реакциях конденсации ЭХГ с алифатическими и гетероциклическими третичными аминами. В работах [38-51, 96-98, 207] показано, что взаимодействие пиридина, винилпиридина или его производных с ЭХГ протекает путем алкилирования третичного атома азота гетероцикла. С другой стороны, при взаимодействии эпоксидные соединения в отсутствие хлорметильной группы на первой стадии образует промежуточный комплекс между НП электронов атома азота и атомом углерода метиленовой группы эпоксицикла, который приводит к образованию промежуточного предреакционного комплекса [31, 208].

Полуэмпирический вариант расчета методами AM1 и PM3 [195, 209-211]. Полуэмпирическим квантово-химическим методом AM1 установили возможные пути превращения первичного промежуточного продукта взаимодействия ЭХГ с Ру в форме биполярного иона N-(2-окси-3-хлорпропил)-пиридиния (рисунок 16, реакция 1) с $E_{\text{полн}} = -1,98 \cdot 10^5$ кДж/моль.

Результаты расчета показывают возможность образования N-(2-гидрокси-3-хлорпропил)-пиридиния при наличии протонодонорного реагента (реакция 2) с $E_{\text{полн}} = -1,99 \cdot 10^5$ Дж/моль. При взаимодействии хлорметилированного соединения (продукт реакции 2) с первичными аминами образуется N-(2-окси-3-аминопропил)-пиридиний-ион (реакция 3) с полной энергией равной минус

$1,86 \cdot 10^5$ кДж/моль.

Отрицательно заряженный атом кислорода молекулы N-(2-окси-3-хлорпропил)-пиридиния может атаковать атом углерода метиленовой группы эпоксидного цикла второй молекулы ЭХГ, который может привести к образованию неустойчивого биполярного иона с двумя хлорметильными группами (реакция 4), который превращается в соединение по реакции 5 путем отрыва протона метиленовой группы, присоединенной к пиридиновому циклу отрицательно заряженным атомом кислорода с $E_{\text{полн.}} = -3,09 \cdot 10^5$ кДж/моль. Однако последнее соединение (продукт реакции 5) теряет ароматичность гетероцикла, образование которого в ИК-спектрах конечного продукта не наблюдается.

В случае отрыва хлора от соединения, полученного по реакции 4, образуется соединение с хлорметильной и эпоксидной группами (реакция 6) с $E_{\text{полн.}} = -2,73 \cdot 10^5$ кДж/моль. В работе [19] предположено, что аналогичные превращения могут наблюдаться при взаимодействии ЭХГ с имидазолами.

Нами установлено [210], что аналогичная реакция рециклизации может протекать и при отрыве атома хлора соединения N-(2-окси-3-хлорпропил)-пиридиний-иона с образованием N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона (реакция 7). По реакции 8 может образоваться N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-ион в присутствии протонодонорного растворителя с $E_{\text{полн.}} = -1,62 \cdot 10^5$ кДж/моль.

Дальнейшее направление реакции эпоксидной группы промежуточного соединения N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона зависит от многих факторов: полярности среды, природы и основности атакующего реагента и температуры. Модельный конечный продукт аминирования – N-(2-окси-3-аминопропил)-пиридиний-ион может образоваться также и в щелочной среде по реакции 9 (рисунок 10). N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-ион реагирует с аммиаком и алифатическими аминами по механизму S_N2 , при этом амины атакуют в эпоксиде более электронодефицитный атом углерода (реакция 10).

На основании квантово-химического расчета и ЯМР ^{13}C и ^1H [212] нами предложено два механизма образования модельного конечного продукта N-(2-окси-3-аминопропил)пиридиний-иона.

По первому варианту N-(2-окси-3-аминопропил)-пиридиний-ион может образоваться из N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона по механизму S_N2 .

Модельный промежуточный продукт – N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-ион может быть получен взаимодействием ЭХГ и Ru вступая в реакцию по хлорметильной группе (реакция Меншуткина) только при наличии модельного растворителя H^+ .

По второму пути образование конечного продукта N-(2-окси-3-аминопропил)-пиридиний-иона возможно и при взаимодействии по эпоксидной группе. Эпоксидная группа в свою очередь вступает во взаимодействие через стадию образования комплекса с переносом заряда с пиридином, приводящей к образованию N-(2-окси-3-хлорпропил)пиридиний-иона. Последний при взаимодействии с аминами приводит к конечному продукту.

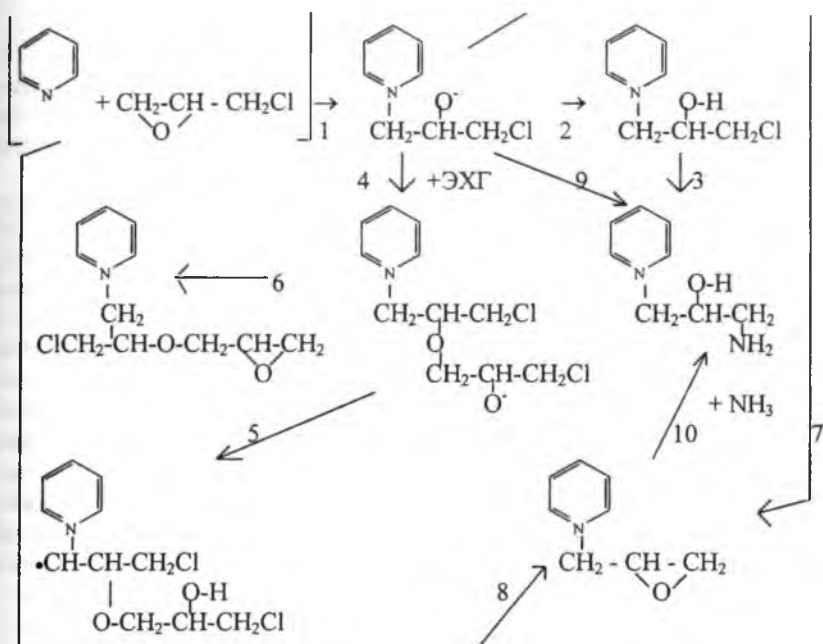


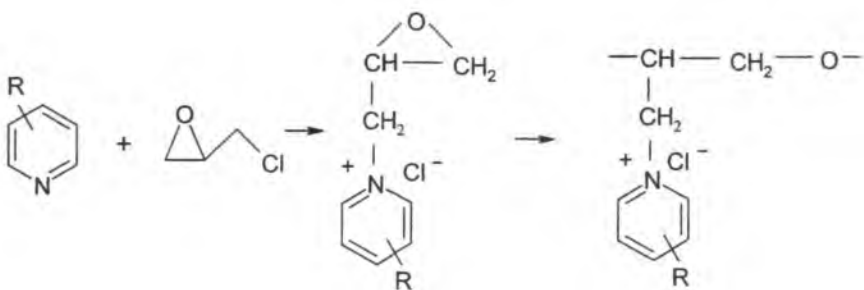
Рисунок 16 – Схема образования промежуточных и конечных модельных продуктов взаимодействия ЭХГ и пиридина

По результатам квантово-химического расчета в рамках полуэмпирического метода AM1 по двум предложенным путям наиболее энергетически выгодным является вариант первый: по хлорметильной группе в присутствии протондонорного растворителя с образованием конечного продукта N-(2-окси-3-аминопропил)-пиридиний-иона.

Для моделирования реакции ЭХГ и пиридина нами выбраны следующие молекулярные системы: 1-модель) ЭХГ и пиридин; 2-модель) катион ЭХГ и пиридин; 3, 4-модель) ЭХГ и протонированный пиридин в разных плоскостях взаимодействия; 5-модель) ЭХГ и пиридин в присутствии модельного растворителя H^+ .

Энергетический профиль реакций в данных модельных системах рассмотрен в виде энергетических изолиний в двумерном пространстве согласно однокоординатному методу [97, 98, 167, 213].

Согласно нашим исследованиям [212, 213-216], реакция ЭХГ с пиридинами и изомерами винилпиридинов протекает через промежуточную стадию образования неустойчивой промежуточной соли пиридиний-хлорида, способной к последующей полимеризации по оксиановым и винильным группам аналогично специфической полимеризации, протекающего при взаимодействии винилпиридинов с алкилгалогенидами:



Результаты квантово-химического расчета модельной реакции (1) ЭХГ-пиридин показывают, что образование N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона проходит через переходное состояние, преодолевая энергетический барьер в 149,57 кДж/моль (рисунок 17 а). Данная модельная реакция в отсутствие растворителя протекает без образования соответствующего промежуточного соединения N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона, т.к. хлорид-ион отщепляет атом водорода пиридинового кольца с образованием хлористого водорода. Этот модельный процесс наблюдается на практике при нагревании смеси оксида стирола или диглицидилового эфира этиленгликоля с 4-этилпиридином при 110°C [31, 208].

Модельная реакция катиона ЭХГ и пиридина протекает через энергетический барьер с энергией активации 238,15 кДж/моль на межатомном расстоянии N–C (r) равном 3,4 Å (рисунок 17 б).

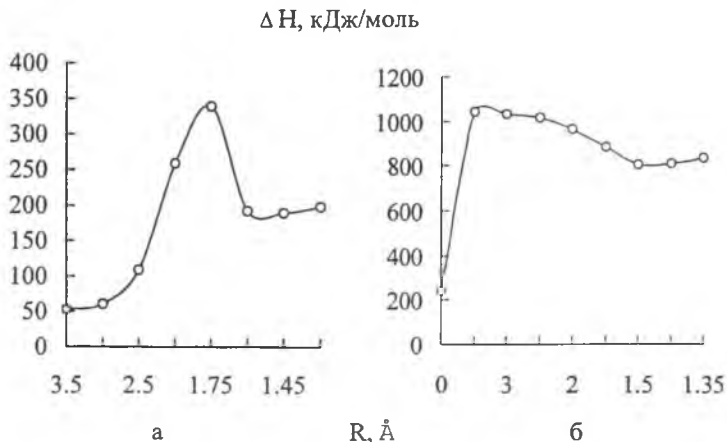


Рисунок 17 – Энергетический профиль реакций: а) ЭХГ и пиридин; б) катиона ЭХГ и пиридина

В отсутствие хлорид-иона у ЭХГ и без участия модельного растворителя H^+ в системе наблюдается повышение потенциального барьера процесса. Следовательно, необходимо рассмотреть другие варианты моделирования реакции ЭХГ и пиридина, способствующие энергетически более выгодным конфигурациям.

Модельную реакцию (3, 4) ЭХГ и протонированного пиридина рассматривали в разных плоскостях взаимодействующих молекул (рисунок 18): при моделировании процесса (3) ЭХГ атакует ион пиридиния под углом $120,00^{\circ}$ с энергетическим барьером реакции равным $197,69$ кДж/моль. В случае реакции (4) по сравнению с предыдущей моделью ЭХГ повернут вокруг оси $N-C(CH_2Cl)$ на 180° так, чтобы обеспечить благоприятное расположение взаимодействующих атомов $Cl \dots H^+ \dots N$, при этом начальное расстояние $N \dots C$ увеличено до $6,00 \text{ \AA}$ с целью максимального удаления атома хлора от пиридиния. При этом установлено, что вдоль координаты реакции в интервале расстояний $2,00-1,50 \text{ \AA}$ происходит отрыв молекулы водорода от хлорметильной группы ЭХГ, а протон – от пиридиний-иона переходит к атому хлора, при этом связь $C-Cl$ сохраняется. Данная модельная реакция протекает с явным энергетическим барьером $282,93$ кДж/моль. Следовательно, данная модель противоречит экспериментальным данным.

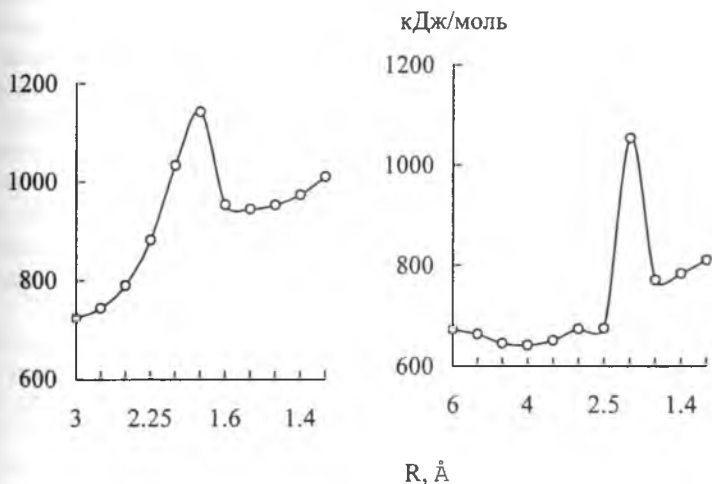


Рисунок 12 – Энергетический профиль реакций:
 а) пиридиний-иона и ЭХГ под углом взаимодействия 120° ;
 б) пиридиний-иона и ЭХГ под углом взаимодействия 180°

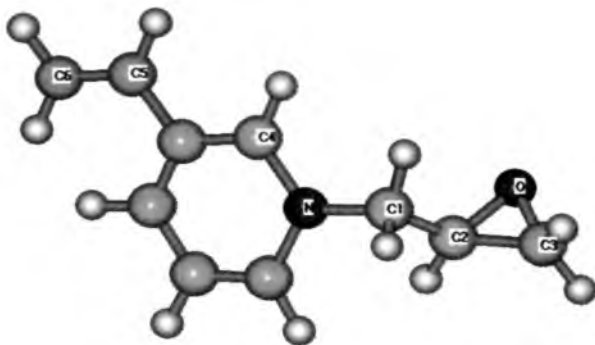


Рисунок 19 – нумерация атомов в молекулах N-глицидилпиридиний-иона

На основании проведенных результатов расчета модельных реакций (1-5) наиболее оптимальной по величине энергии активации является модельная молекулярная система (5), взаимодействие ЭХГ и пиридина в присутствии протона (рисунок 20), обладающего кислотными свойствами, в качестве модельного растворителя, удаленного от реагирующих молекул, с образованием N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона. В эпоксидной группе образовавшегося N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона происходит удлинение связи C_3O на $0,0021 \text{ \AA}$, при этом угол $C_3C_2O=58,72^{\circ}$, а связь C_2-O сокращается до $1,4368 \text{ \AA}$ и угол C_3C_2O незначительно увеличивается до $58,66^{\circ}$, что указывает на сохранение оксиранового цикла. Заряд на атоме кислорода глицидиловой группы пиридиний-иона равен $-0,2251$. Энергия активации данного процесса составляет $25,81 \text{ кДж/моль}$, что энергетически выгодно, с расстоянием взаимодействующих атомов в седловой точке $3,10 \text{ \AA}$. Промежуточные точки расчета реакции ЭХГ с пиридином при наличии H^+ в интервале от $2,9500 \text{ \AA}$ до $2,5050 \text{ \AA}$ представлены в таблице 11. Энергия активации данного процесса совпадает с энергией активации реакции бензилхлорида с производными пиридинкарбоновых кислот в интервале $26,70 - 36,30 \text{ кДж/моль}$.

Для дальнейшего квантово-химического исследования процесса взаимодействия ЭХГ и производных пиридина нами [209, 210, 212] выбраны следующие модели: 1-модель) катион ЭХГ и никотинамид; 2-модель) ЭХГ и ион-никотинамида; 3-модель) катион ЭХГ и изоникотинамид; 4-модель) ЭХГ и ион-изоникотинамида с образованием изомеров N-(2,3-эпоксипропил)карбомоилпиридиний-иона.

Путь модельной реакции (1) катиона ЭХГ и никотинамида представлен на рисунке 13 с энергетическим барьером равным $123,93 \text{ кДж/моль}$ и межатомным расстоянием $C \cdots N$ в образовавшемся продукте $1,46 \text{ \AA}$.

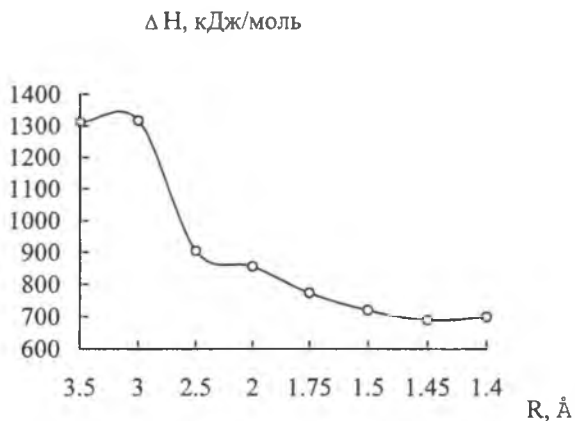


Рисунок 20 – Энергетический профиль реакции ЭХГ и Р_у в присутствии протона

Таблица 11 - Промежуточные точки расчета реакции ЭХГ и пиридина при наличии протона в интервале 2,9500 -2,5050 Å

| | | | | | |
|-----------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| R, Å | 2,9500 | 2,9000 | 2,8500 | 2,8000 | 2,7500 |
| ΔH , кДж/моль | 1318,2332 | 1320,1568 | 1322,5407 | 1323,8427 | 1327,0739 |
| R, Å | 2,7000 | 2,6500 | 2,6000 | 2,5800 | 2,5600 |
| ΔH , кДж/моль | 1330,6549 | 1335,1396 | 1339,3087 | 1341,3156 | 1343,6756 |
| R, Å | 2,5400 | 2,5200 | 2,5190 | 2,5180 | 2,5170 |
| ΔH , кДж/моль | 1346,1949 | 1348,8818 | 904,9762 | 904,5482 | 904,4763 |
| R, Å | 2,5160 | 2,5150 | 2,5100 | 2,5050 | |
| ΔH , кДж/моль | 904,5068 | 904,9290 | 904,8023 | 904,6761 | - |

Смоделировано взаимодействие ЭХГ и иона никотинамида (модель 2) с энергией активацией 264,71 кДж/моль (рисунок 21).

Взаимодействие ЭХГ и иона изоникотинамида (модель 4) преодолевает энергетический барьер равный 171,87 кДж/моль (рисунок 22).

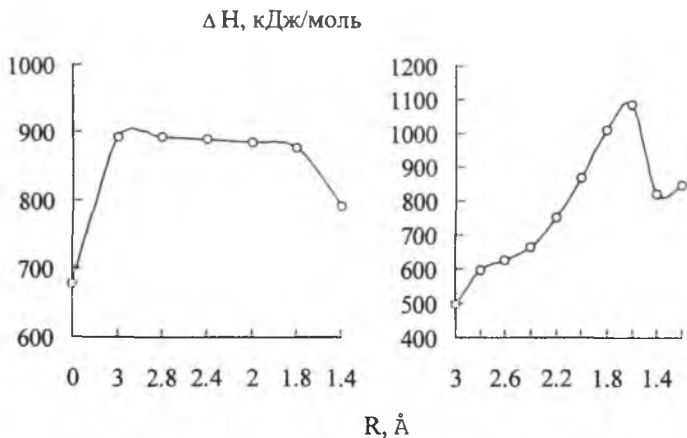


Рисунок 21 – Энергетический профиль реакции: а) катиона ЭХГ и никоти́намида б) ЭХГ и иона никоти́намида

Результаты расчета электронной структуры модельного соединения N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона показывают [209], что заряд атома азота гетероциклического кольца уменьшается до $-0,0268$, а длина связи между атомами азота пиридина и углерода хлорметильной группы становится равной нормальной длине связи C-N $1,468$ Å. В эпоксидной группе с образованием соединения N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона происходит удлинение связи C₃-O на $0,0021$ Å, при этом угол C₂C₃O= $58,72^{\circ}$, а связь C₂-O сокращается до $1,4368$ Å и угол C₃C₂O незначительно увеличивается до $58,66^{\circ}$, что указывает на сохранение оксиранового цикла. Заряд на атоме кислорода эпоксипропильной группы N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона равен $-0,2251$. Связь C₃-O в эпокси-группе является наиболее слабой.

С целью оценки влияния заместителей пиридинового цикла, проявляющих различные эффекты на распределение заряда, электронной плотности и длины связи рассмотрены изомеры N-(2,3-эпоксипропил)-карбомойлпиридиний-иона и N-(2,3-эпоксипропил)-винилпиридиний-иона (таблицы 12-14). В качестве сравнительной молекулярной системы выбрано модельное соединение N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-ион. Как видно из этих таблиц, заряды на атомах под влиянием заместителей меняются в широких пределах.

Отрицательный заряд на эпосикислороде при наличии винильной группы в пиридиновом кольце в α-, β- или γ-положении незначительно увеличивается от $-0,2169$ до $-0,2575$. А при введении амидной группы в гетероцикл заряд атома O оксиранового кольца уменьшается в последовательности α-, β-, γ-изомерах. Характер изменения заряда и электронной плотности объясняется конкурирующим влиянием атома азота пиридинового кольца и природой заместителя гетероцикла.

ΔH , кДж/моль

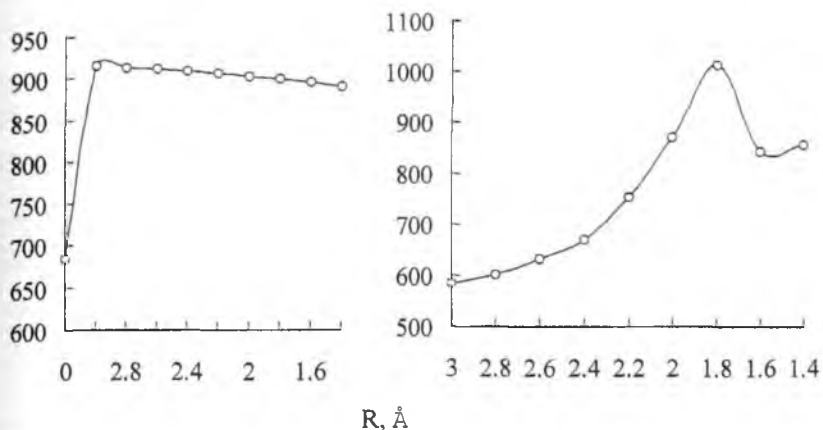


Рисунок 22 – Энергетический профиль реакций: а) катиона ЭХГ и изоникотинамида; б) ЭХГ и иона изоникотинамида

В изомерах N-(2,3-эпоксипропил)-винилпиридиний-иона независимо от природы заместителя увеличивается электронный заряд на атоме углерода C_1 глицидиловой группы от -0,0580 до -0,0691, к которому присоединен гетероцикл, что объясняется переходом электронной плотности от заместителей пиридинового кольца. Заряд на атоме углерода C_2 и C_3 окисного цикла меняется в зависимости от заместителя пиридинового кольца. В случае винильной группы в α - и β - положениях отрицательный заряд на атоме C_2 уменьшается, а при наличии заместителя в γ - положении наблюдается увеличение до - 0,1008. При введении заместителя амидной группы в пиридиновый цикл происходит иная картина. Заряд на атоме углерода C_2 при заместителе в α - положении уменьшается до - 0,0836, а β - и γ - изомерах наблюдается изменение до - 0,1023 и - 0,1079 соответственно. А отрицательный заряд на атоме углерода C_3 эпоксидной группы в производных N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона увеличивается по сравнению с молекулярной системой без заместителя гетероцикла.

Также наблюдается изменение электронного заряда на атоме азота пиридинового цикла при введении в качестве заместителя винильной группы. В случае γ -изомера отрицательный заряд на атоме значительно увеличивается до - 0,0515 и для α -изомера до - 0,0299, в β - положении значительно уменьшается до -0,0261.

Таблица 12 – Распределение заряда на атомах эпоксидной, винильной и амидной групп в модельных ионах N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиния (1), N-(2,3-эпоксипропил)-2-винилпиридиния (2), N-(2,3-эпоксипропил)-3-винилпиридиния (3), N-(2,3-эпоксипропил)-4-винилпиридиния (4) N-(2,3-эпоксипропил)-2-карбомилпиридиния (5), N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбомилпиридиния (6), N-(2,3-эпоксипропил)-4-карбомилпиридиния (7)

| Модель | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Атом | | | | | | | |
| C ₁ (C-N) | -0,0580 | -0,0598 | -0,0594 | -0,0621 | -0,0691 | -0,0631 | -0,0673 |
| C ₂ (cycle) | -0,1034 | -0,0811 | -0,0847 | -0,1008 | -0,0836 | -0,1023 | -0,1079 |
| C ₃ (cycle) | -0,0450 | -0,0715 | -0,0851 | -0,0738 | -0,0601 | -0,0733 | -0,0736 |
| O (cycle) | -0,2251 | -0,2552 | -0,2556 | -0,2122 | -0,2685 | -0,2160 | -0,2097 |
| N (Py) | -0,0268 | -0,0299 | -0,0261 | -0,0515 | -0,0109 | -0,0367 | -0,0246 |
| C ₅ (vinyl) | - | -0,2229 | -0,1860 | -0,2108 | - | - | - |
| C ₆ (vinyl) | - | -0,1024 | -0,1120 | -0,0774 | - | - | - |
| O (CONH ₂) | - | - | - | - | -0,3080 | -0,3396 | -0,2097 |
| N (CONH ₂) | - | - | - | - | -0,3963 | -0,3974 | -0,0246 |

Таблица 13 – Распределение электронной плотности на атомах эпоксидной, винильной и амидной групп в модельных молекулах ионах N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиния (1), N-(2,3-эпоксипропил)-2-винил-пиридиния (2), N-(2,3-эпоксипропил)-3-винилпиридиния (3), N-(2,3-эпоксипропил)-4-винил-пиридиния (4), N-(2,3-эпоксипропил)-2-карбомилпиридиния (5), N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбомилпиридиния (6), N-(2,3-эпоксипропил)-4-карбомил-пиридиния (7)

| Модель | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Атом | | | | | | | |
| C ₁ (C-N) | 4,0580 | 4,0598 | 4,0594 | 4,0621 | 4,0691 | 4,0631 | 4,0673 |
| C ₂ (cycle) | 4,1034 | 4,0811 | 4,0851 | 4,1008 | 4,0836 | 4,1023 | 4,1079 |
| C ₃ (cycle) | 4,0450 | 4,0715 | 4,0697 | 4,0738 | 4,0601 | 4,0733 | 4,0736 |
| O (cycle) | 6,2251 | 6,2552 | 6,2556 | 6,2122 | 6,2685 | 6,2160 | 6,2097 |
| N (Py) | 5,0268 | 5,0299 | 5,0261 | 5,0515 | 5,0109 | 5,0367 | 5,0246 |
| C ₅ (vinyl) | - | 4,2229 | 4,1860 | 4,2108 | - | - | - |
| C ₆ (vinyl) | - | 4,1024 | 4,1120 | 4,0774 | - | - | - |
| O (CONH ₂) | - | - | - | - | 6,3080 | 6,3396 | 6,2097 |
| N (CONH ₂) | - | - | - | - | 5,3963 | 5,3974 | 5,0246 |

При наличии амидной группы заряд на атоме увеличивается значительно в β - и γ -изомерах, а в α -случае уменьшение заряда до -0.0109 , что объясняется природой и положением заместителей.

Таким образом, электронное облако цикла N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона и его производных подвижно и чувствительно к заместителям пиридинового кольца.

При наличии винильной или амидной групп в гетероцикле в α -, β - или γ -положениях наблюдается незначительное увеличение или уменьшение заряда на атоме кислорода эпоксидного цикла.

Для выяснения относительной прочности связей в эпоксидном кольце при влиянии заместителей пиридинового цикла рассмотрены длины связей и порядок связи.

В молекуле N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона связь C_2-C_3 эпоксидного фрагмента равна $1,4920 \text{ \AA}$, а порядок связи $0,9744$, связь $C_2-O - 1,4365 \text{ \AA}$, $0,9681$, $C_3-O - 1,4359$, $0,9602$. Согласно [2], C_2-C_3 связь эпоксидной группы наименее прочная. Но в тех же работах показано, что в α -оксидах наиболее слабой связью является $C-O$, а не $C-C$ связь. В данных расчетах подтверждается гипотеза о первичности деструкции $C-O$ связи, а не $C-C$, что и соответствует экспериментальным данным.

При введении заместителя в гетероцикл наблюдается изменение длин связей и порядка связей. При наличии заместителя винильной группы в α -положении прочность связи C_2-C_3 уменьшается до $0,9648$, а длина связи незначительно изменяется $- 1,4867 \text{ \AA}$, а длина связи C_2-O сокращается до $1,4323$ и прочность связи немного увеличивается $0,9721$. Другая связь C_3-O по относительной прочности идентична связи в N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона $- 0,9603$, а межатомное расстояние увеличивается до $1,4402$, что говорит о небольшом влиянии винильной группы в α -положении на связи в эпоксидном цикле. В случае β -изомера прочность связи C_3-C_2 увеличивается до $0,9834$, а длина связи сокращается до $1,4864$. Длина связи C_2-O укорачивается, а C_3-O немного удлиняется по сравнению с молекулой без заместителя.

Прочность связи C_2-O и C_3-O незначительно повышается. В γ -изомере N-(2,3-эпоксипропил)винил-пиридиний-иона прослежено сокращение длин связей C_3-C_2 , C_2-O , C_3-O и прочность связей повышается. Повышение прочности связей, следовательно, и повышение электронной плотности на атомах согласуется с электронным распределением на атомах азота пиридинового цикла, углерода CH_2 эпоксипропильной группы и углерода CH_2 группы эпоксидного цикла в производных N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона в той или иной степени в зависимости от положения заместителя.

В модельных соединениях изомеров N-(2,3-эпоксипропил)-карбомил-пиридиний-иона наблюдается сокращение в длинах связей C_3-C_2 , C_2-O , C_3-O по сравнению с N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона. При этом порядок связей увеличивается, что объясняется наличием заместителя амидной группы в гетероцикле и сопряжением π -электронной плотности атомов азота, кислорода амидной группы и атома азота пиридинового цикла (передачей π -

электронной плотности атому азота). В этих соединениях при наличии заместителей в гетероциклах наиболее реакционноспособным является β -изомер. В данном случае в β -изомере N-(2,3-эпоксипропил)-карбомилпиридиний-иона наблюдается наиболее высокая степень прочности связей эпоксидного цикла. Аналогично рассмотрена степень связанности атомов углерода эпокси-группы и азота пиридинового цикла при образовании модельного соединения N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона и его производных.

Таблица 14 – Длины связей (Å) в фрагментах модельных молекул N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона (1), N-(2,3-эпоксипропил)-2-винилпиридиний-иона (2), N-(2,3-эпоксипропил)-3-винилпиридиний-иона (3), N-(2,3-эпоксипропил)-4-винилпиридиний-иона(4) и N-(2,3-эпоксипропил)-2-карбомил-пиридиний-иона(5), N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбомил-пиридиний-иона (6), N-(2,3-эпоксипропил)-4-карбомил-пиридиний-иона (7)

| Модель | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Связь | | | | | | | |
| C ₃ -C ₂ (cycle) | 1,4913 | 1,4867 | 1,4864 | 1,4904 | 1,4867 | 1,4865 | 1,4919 |
| C ₂ -O (cycle) | 1,4369 | 1,4323 | 1,4314 | 1,4339 | 1,4323 | 1,4314 | 1,4359 |
| C ₃ -O (cycle) | 1,4354 | 1,4402 | 1,4362 | 1,4343 | 1,4327 | 1,4362 | 1,4311 |
| C ₁ -N (Py) | 1,4688 | 1,3823 | 1,3696 | 1,3709 | 1,3823 | 1,3696 | 1,3697 |
| C ₆ =C ₅ (vinyl) | - | 1,3359 | 1,3345 | 1,3620 | - | - | - |
| C=O | - | - | - | - | 1,3380 | 1,2488 | 1,2468 |
| C-N (CONH ₂) | - | - | - | - | 1,3333 | 1,3621 | 1,3627 |

С целью выяснения влияния заместителей пиридинового цикла - винильной и амидной групп на изменение длины связи и порядка связи в эпоксидном цикле и в других фрагментах молекул показано в таблице 14. Так, при образовании N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона связь атома углерода ЭХГ и азота гетероцикла (C₁-N) равна 1,4688 Å, а порядок связи составляет 1,2787. При введении в качестве заместителя винильной группы межатомное расстояние C₁-N значительно сокращается, особенно, в β -изомере и соответственно прочность связи увеличивается. Влияние амидной группы на длину связи C₁-N показывает изменение в сторону сокращения данной связи, а порядок связи увеличивается. Т.е. заместитель пиридинового цикла влияет на прочность связи C₁-N, особенно в β -изомере.

Таким образом, введение заместителей пиридинового цикла как винильной так и амидной оказывает заметное влияние на электронную структуру эпоксидного цикла. При этом подтверждается возможность сохранения

эпоксидной группы в N-глицидилпиридиниевых интермедиагах.

Нами проведен [217] квантово-химический расчет молекул N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона, изомеров N-(2,3-эпоксипропил)-винилпиридиний-иона и N-(2,3-эпоксипропил)-карбомоилпиридиний-иона с целью выяснения распределения зарядов по атомным орбиталям центров или заселенности АО, что позволит судить о валентных состояниях атомов моделей при введении заместителя гетероцикла. Полученные результаты приведены в таблице 15.

В молекуле N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона вклад 2s АО в МО максимальный. При рассмотрении влияния винильной группы на заселенность АО центра азота наблюдается незначительное изменение, кроме γ -изомера N-(2,3-эпоксипропил)-винилпиридиний-иона, где происходит увеличение заселенности на $2p_x$ -АО. Заселенность АО центра кислорода эпоксидного цикла N-(2,3-эпоксипропил)пиридиния показывает о наибольшем вкладе на $2p_x$ АО, а при введении заместителя увеличиваются вклады на $2p_z$ -АО, особенно в пара-изомере и в β -положении на $2p_y$ АО.

Таблица 15 – Заселенность АО азота гетероцикла, кислорода эпоксидного цикла и углерода винильной группы в модельных молекулах N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона (1), N-(2,3-эпоксипропил)-2-винил-пиридиний-иона (2), N-(2,3-эпоксипропил)-3-винил-пиридиний-иона (3), N-(2,3-эпоксипропил)-4-винил-пиридиний-иона (4) и N-(2,3-эпоксипропил)-2-карбомоил-пиридиний-иона (5), N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбомоилпиридиний-иона (6), N-(2,3-эпоксипропил)-4-карбомоилпиридиний-иона (7)

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| АО | | | | | | | |
| 2s | 1,4587 | 1,4598 | 1,4544 | 1,4544 | 1,7153 | 1,4596 | 1,4602 |
| 2p _x | 1,4034 | 1,4079 | 1,4006 | 1,4296 | 1,0995 | 1,3979 | 1,3871 |
| 2p _y | 1,1115 | 1,1079 | 1,1082 | 1,1073 | 1,3371 | 1,1183 | 1,1172 |
| 2p _z | 1,0644 | 1,0552 | 1,0640 | 1,0603 | 0,9544 | 1,0595 | 1,0620 |
| 2s | 1,9215 | 1,9215 | 1,9219 | 1,9232 | 1,9229 | 1,9233 | 1,9233 |
| 2p _x | 1,9444 | 1,1967 | 1,3352 | 1,5453 | 1,1945 | 1,5343 | 1,3935 |
| 2p _y | 1,2484 | 1,0431 | 1,7859 | 1,0937 | 1,8654 | 1,4413 | 1,3499 |
| 2p _z | 1,1477 | 1,2975 | 1,2155 | 1,6499 | 1,2388 | 1,3166 | 1,5444 |
| 2s | - | 1,2169 | 1,2116 | 1,2169 | - | - | - |
| 2p _x | - | 1,0649 | 1,0832 | 1,0874 | - | - | - |
| | - | 1,0423 | 0,9677 | 0,8861 | - | - | - |
| 2p _z | - | 0,8981 | 0,9237 | 1,0202 | - | - | - |
| 2s | - | 1,2561 | 1,2538 | 1,2600 | - | - | - |
| 2p _x | - | 0,9104 | 0,8700 | 0,8275 | - | - | - |
| 2p _y | - | 0,9638 | 0,9381 | 1,0208 | - | - | - |
| 2p _z | - | 0,9631 | 1,0503 | 0,9691 | - | - | - |

Данные таблицы 15 также позволяют судить о валентных состояниях атомов углерода винильной группы в изомерах N-(2,3-эпоксипропил)-винилпиридиний-иона. При сравнении данных 3-ВП и N-(2,3-эпоксипропил)-3-винилпиридиний-иона наблюдается увеличение на $2p_x$ АО $C_5(C_5=C_6)$ от 1,0108 до 1,0832 при максимальном вкладе 1,2116 на $2s$ АО. На АО C_6 происходит иная картина, вклад $2p_z$ АО увеличивается от 1,0201 до 1,0503, что и подтверждает вклад $2p_z$ АО C_6 и в исходной модели.

Максимальный вклад составляет $2s$ АО C_6 от 1,2459 до 1,2538 соответственно. Подобная картина наблюдается и в других изомерах. Можно сделать вывод о распределении зарядов АО центров углерода винильной группы, заряд которых в основном распределен на $2s$ АО и незначительные изменения на $2p_x$ и $2p_z$ АО центров C_5 и C_6 . Валентное состояние АО центра азота существенно не изменяются при введении заместителя пиридинового цикла и наибольшее распределение заряда наблюдается на $2s$ и $2p_x$ АО. Валентное состояние АО центра кислорода при сравнении моделей без заместителя и изомерами N-(2,3-эпоксипропил)-винилпиридиний-иона основное распределение показано на АО $2s$ и изменения на $2p$ в зависимости от α -, β -, γ -изомера.

При сравнении данных таблицы 15 по модельным молекулам амидов N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона кислот приходим к выводу о не существенных изменениях по распределению зарядов на АО центра азота. На АО центра кислорода эпоксидного кольца происходит перераспределение зарядов в следующем порядке: на $2p_x$ АО с 1,9444 (1) до 1,1945 (5), 1,5343 (6), 1,3935 (7); $2p_y$ АО с 1,2484 (1) до 1,8654 (5), 1,4413 (6), 1,3499 (7); $2p_z$ АО увеличение с 1,1477 (1) до 1,2388 (5), 1,3166 (6), 1,5444 (7).

В таблице 16 и 17 приведены валентные углы и энергетические характеристики модельных молекул N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона и его производных.

Таблица 16 – Валентные углы эпоксидного фрагмента и связи C-N в N-(2,3-эпоксипропил)пиридиния (1), N-(2,3-эпоксипропил)-2-винилпиридиния (2), N-(2,3-эпоксипропил)-3-винилпиридиния (3), N-(2,3-эпоксипропил)-4-винилпиридиния (4) и N-(2,3-эпоксипропил)-2-карбомоил-пиридиния (5), N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбомоилпиридиния (6) и N-(2,3-эпоксипропил)-4-карбомоилпиридиния (7)

| Соединение | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Угол | | | | | | | |
| C_4NC_1 | 120,0255 | 118,0819 | 121,698 | 120,9617 | 119,651 | 119,337 | 118,951 |
| NC_1C_2 | 113,2051 | 120,4477 | 117,4374 | 113,6919 | 174,9886 | 115,0859 | 114,8385 |
| $C_1C_2C_3$ | 119,6878 | 126,1535 | 125,4787 | 121,3590 | 121,7566 | 124,0222 | 123,3242 |
| C_3OC_2 | 58,7690 | 58,5697 | 58,6197 | 58,6796 | 58,8048 | 58,7865 | 58,7838 |

Таблица 17 – Энергетические характеристики в модельных ионах N-(2,3-эпоксипропил)пиридиния (1), N-(2,3-эпоксипропил)-2-винил-пиридиния (2), N-(2,3-эпоксипропил)-3-винилпиридиния (3), N-(2,3-эпоксипропил)-4-винил-пиридиния (4), N-(2,3-эпоксипропил)-2-карбомоил-пиридиния (5), N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбомоил-пиридиния (6), N-(2,3-эпоксипропил)-4-карбомоилпиридиния (7)

| Соединение | ΔH , кДж/моль | E_a , кДж/моль | $E_{\text{полн}}$, кДж/моль | I , кДж/моль |
|------------|--------------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------|
| 1 | 757,4524 | 25,8115 | -162145,9419 | 1457,8476 |
| 2 | 909,7059 | - | -189343,0526 | 1360,5242 |
| 3 | 856,340 | - | -189426,5909 | 1341,0097 |
| 4 | 856,3339 | - | -189426,5426 | 1341,0150 |
| 5 | 699,9448 | - | -226644,3188 | 1388,0432 |
| 6 | 676,5268 | 123,9259 | -226667,7651 | 1377,9113 |
| 7 | 684,6793 | 26, 5452 | -226659,6023 | 1373,4835 |

При образовании модельных изомеров N-(2,3-эпоксипропил)-винилпиридиний-иона повышается устойчивость при наличии винильной группы в пиридиновом цикле, что связано с сопряжением π -электронной плотности заместителя и гетероцикла. Наиболее стабильная молекулярная система образуется при наличии амидной группы в цикле с полной энергией равной $-2,27 \cdot 10^5$ кДж/моль. Энергия активации образования N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона по расчетам составляет 25,81 кДж/моль.

Наиболее точный неэмпирический метод расчета состоит в решении одноэлектронных уравнений Хартри-Фока или Кона-Шэма с учетом электронной корреляции [119-130, 218-220]. С использованием базисных наборов STO-3G, 3-21Gd нами проведен RHF-расчет электронной структуры и геометрии модельной молекулы N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона.

Анализ расчета с базисной функцией 3-21Gd с учетом электронной корреляции по методу MP2 показал, что N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-ион образуется с полной энергией равной -561008,92 ккал/моль (-2348383,34 кДж/моль). Заряды на атомах азота пиридинового цикла, кислорода эпоксидного кольца, а также на и хлорид-ионах N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиния представлены в таблице 18.

Заряды на атомах азота гетероцикла и кислорода эпоксидного кольца N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона, вычисленные полуэмпирическими (AM1, PM3) и неэмпирическими (STO-3G, 3-21G) методами отличаются. Так, заряд на атоме N при применении линейной комбинации трех гауссовых функций увеличивается, а на атоме кислорода незначительно уменьшается по сравнению с расчетами в приближении PM3. Также наблюдается увеличение заряда на атомах азота, кислорода и хлора при использовании неэмпирического метода MP2/3-21Gd. При этом наблюдается максимальное удаление хлорид-иона от N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиния до 2,84 Å.

Таблица 18 – Энергетические и геометрические параметры N-глицидил-пиридиний-хлорида в основном состоянии, вычисленные методами РМЗ, MP2/STO-3G и MP2/3-21G*

| Параметры | РМЗ | MP2/STO-3G | MP2/3-21Gd |
|---|----------|------------|------------|
| $\phi(\text{Cl}-\text{C}-\text{C}-\text{O})$, град | -122,295 | -147,29 | -117,34 |
| Q(N) | 0,019 | -0,224 | -0,848 |
| Q(O) | -0,289 | -0,227 | -0,587 |
| Q(Cl) | -0,617 | -0,502 | -0,905 |
| R(C-Cl), Å | 2,1425 | 2,0407 | 2,8400 |
| R(N-C), Å | 1,8377 | 1,8636 | 1,7953 |

Примечание - где Q – маллиkenовские заряды на атомах.

Квантово-химические расчеты реакций атома С α -замещенных эпоксидных соединений с различными нуклеофилами на соответствующих ППЭ дают полную информацию необходимую для установления детального механизма всех протекающих в системе превращений, которую нельзя получить экспериментальными методами.

Среди эпоксидных соединений наиболее удобной и хорошо изученной модельной реакцией для вычисления ППЭ квантово-химическими методами является присоединение протона и воды к этилен- и пропиленоксиду [179-181]. Однако появление сильного электрофила, как атом Cl или пиридин, вместо одного атома водорода метильной группы пропиленоксида приводит к резкому осложнению картины на ППЭ молекулярной системы ЭХГ-пиридин.

Очевидно, что поиск переходных состояний для больших молекулярных систем с различными гетероциклами – задача намного более сложная, чем построение ППЭ конформационных превращений ЭХГ, причем экспериментальная проверка решения этой проблемы невозможна. Поэтому существуют несколько подходов, которые сильно различаются по степени строгости. Традиционный способ выявления электронной структуры переходного состояния, которым мы воспользовались для анализа структуры ЭХГ, состоит в расчете ППЭ по схеме «точка за точкой», требует огромного расхода машинного времени. Поэтому развито несколько эффективных методов прямой локализации переходных состояний, не требующих вычисления всей ППЭ [121]. Таким является метод седловой точки, который реализован в пакетах MOPAC6 и GAMESS.

Результаты полуэмпирических методов расчета позволяют сделать вывод об образовании нескольких промежуточных соединений и последующих их превращениях. Одним из них является комплекс с переносом заряда между неподделенной парой атома N гетероцикла и атомом H метиновой группы эпоксицикла.

Построение ППЭ превращения этого комплекса полуэмпирическим методом РМЗ показывает, что образование N-глицидил-пиридиний-хлорида проходит путем перестройки комплекса **a** через переходное состояние ($\lambda = 1$), преодолевая энергетический барьер в 100, 91 кДж/моль (рис. 22).

Неэпирический расчет MP2/631Gd реакций пиридина и протонированного ЭХГ. Поскольку водородные связи между нейтральными молекулами плохо воспроизводятся в полуэмпирических методах [126, 138, 221], необходимо было проводить MP2/631Gd-расчет реакций пиридина ЭХГ и его протонированной формой. Это позволяет корректно описать стабилизацию высоколабильных комплексов ЭХГ и пиридина с переносом заряда.

Анализ квантово-химического расчета MP2/631Gd реакции кватернизации пиридина по хлорметильной группе ЭХГ с локализацией переходного состояния ($\lambda = 1$) по схеме а→б (рис. 18, структуры а, б) показывает, что процесс протекает через энергетический барьер с энергией активации 50,41 кДж/моль. При этом в отличие от полуэмпирических методов AM1 и PM3, в расчетах ab initio в качестве продукта в основном состоянии образуется N-глицидилпиридиний-хлорид.

В присутствии протонсодержащего растворителя энергия активации реакции кватернизации пиридина по хлорметильной группе ЭХГ по схеме 1→3→6 (структуры 1, 3, 6) повышается до 61,26 кДж/моль. В данных условиях конечный продукт образуется путем разрыва H₂C–O-связи с последующим присоединением хлорид иона к метиленовому атому С оксиранового цикла. В случае разрыва связи со стороны замещенного атома С образуется другой конформер 7.

Нами установлено, что взаимодействие протонированного ЭХГ с пиридиновым циклом возможно и через атомов углерода эпоксидного кольца, которое приводит к нестабильным полупродуктам 8 и 9. Анализ расчета MP2/631Gd перестройки высоколабильного комплекса 1 в нестабильный полупродукт 8 показал, что в данном случае реакция вступает метиновый атом углерода С₂ молекулы ЭХГ. Процесс протекает через переходное состояние 4 с E_{акт} = 239,5 кДж/моль. Вторая СН₂-группа (атом С₃) оксиранового цикла ЭХГ в свою очередь вступает во взаимодействие через стадию образования другого комплекса 2 с переносом заряда с пиридином, приводящий к образованию нестабильного полупродукта 9 через переходное состояние 5. Энергия активации этой реакции равна 248,9 кДж/моль.

Более высокой реакционной способностью обладает метиленовый атом углерода хлорметильной группы (атом С₁; E_{акт} = 61,26 кДж/моль) по сравнению с метиновым (атом С₂; E_{акт} = 248,9) и метиленовым (атом С₃; E_{акт} = 239,5 кДж/моль) атомами оксиранового цикла.

По результатам расчета MP2/631Gd полупродукты реакций протонированного ЭХГ и пиридина (структуры 6, 7, и 8) по Больцману распределяются в следующей последовательности 6 (86,13%) > 7 (8,05%) > 8 (5,82%).

Таким образом, действительными участниками процесса синтеза ионообменных полимеров на основе ЭХГ, пиридина и алифатических аминов являются N-глицидилпиридиний-хлорид и его полупродукты изомеризации 6 – 9. При этом в полярных апротонных средах энергия активации реакции пиридина и ЭХГ должна заметно уменьшаться благодаря стабилизации растворителем высокополярного переходного состояния 3 – 5.

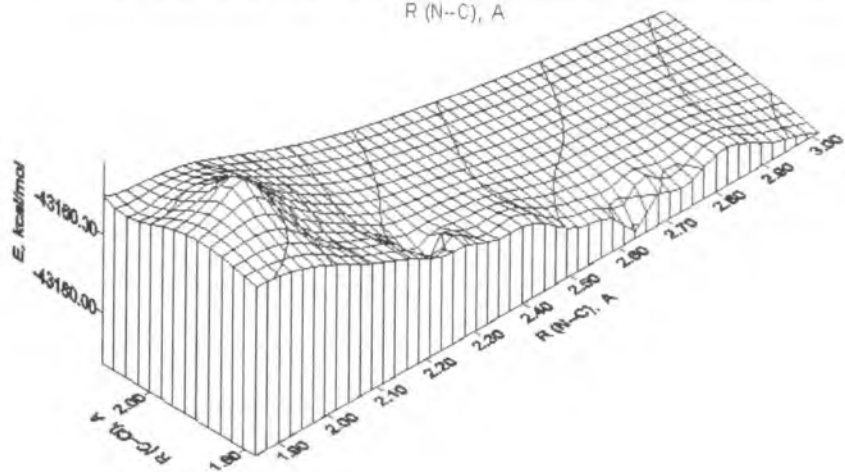
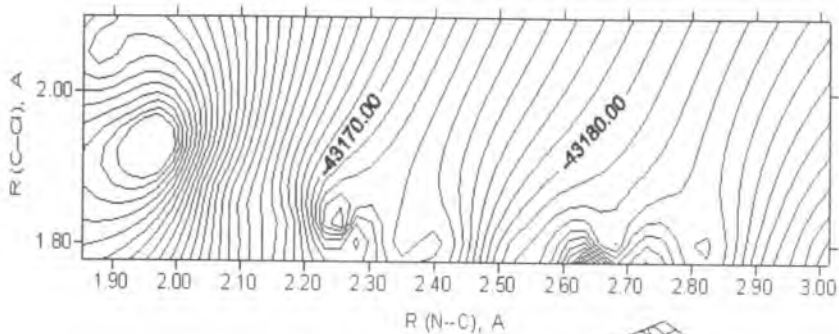


Рисунок 22 – ППЭ кватернизации пиридина молекулой ЭХГ с образованием N-глицидилпиридиний-хлорида по методу РМЗ

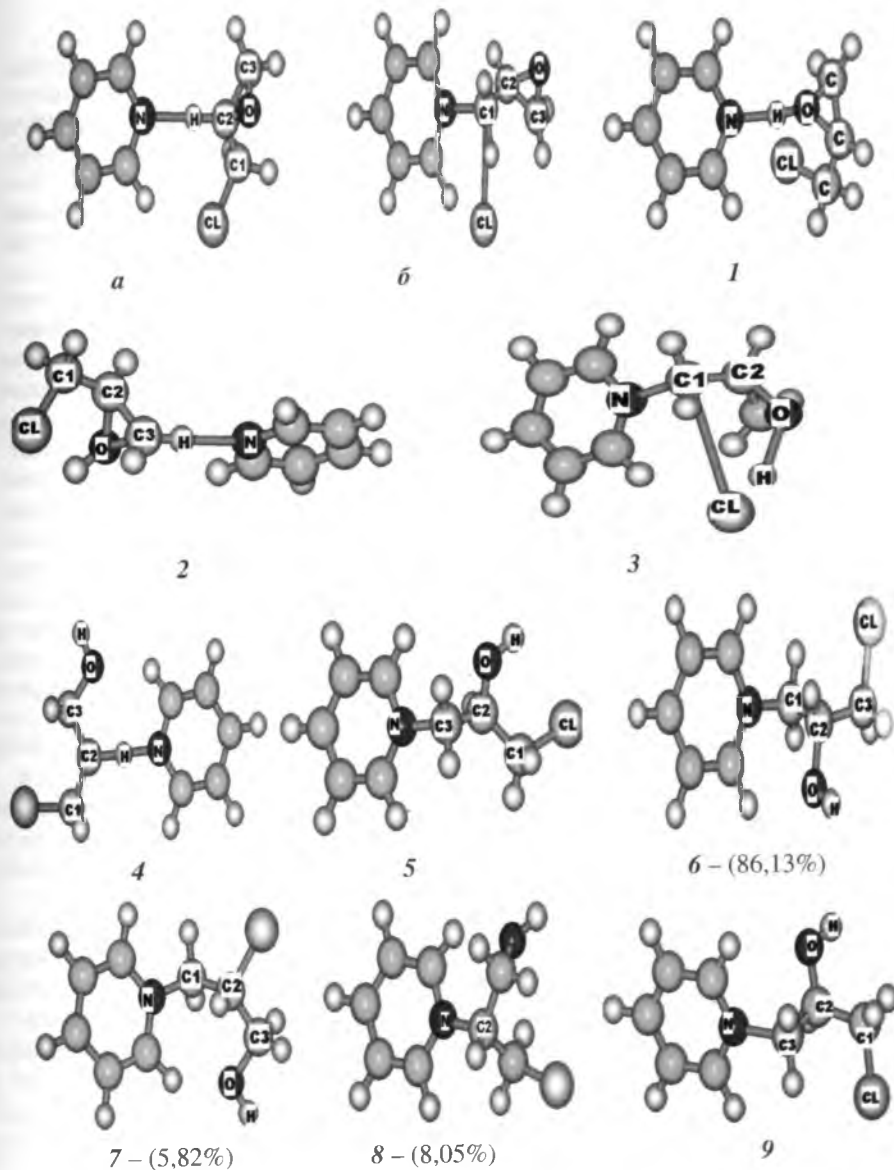


Рисунок 23 – MP2/631Gd - расчет реакций ЭХГ (*a*, *б*) и протонированного ЭХГ (1–9) с пиридином

2.5. КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОМЕЖУТОЧНЫХ СТАДИЙ РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРИДРИНА С ЦИАНПИРИДИНАМИ И ПИРИДИНКАРБОНОВЫМИ КИСЛОТАМИ: PM3-расчет

Основными задачами теоретического подхода к исследованию механизмов химических реакций являются: а) расчеты электронного строения исходных и промежуточных соединений; б) расчеты электронного строения различных переходных структур для наиболее важных стадий; в) анализ ППЭ для различных стадий реакции исследуемых реагентов. Наиболее информативным и ценным в предсказательном отношении является расчет ППЭ, однако, его применение весьма ограничено для больших молекулярных систем. С целью теоретического анализа возможных направлений протекания промежуточной стадии реакции ЭХГ и ЦП, ЭХГ и ПКК проведены квантово-химические расчеты интермедиатов с полной оптимизацией геометрии по всем независимым параметрам и определением энергетических характеристик. Для интерпретации полученных результатов использовались рассчитанные значения теплот образования, полных энергий, атомных зарядов и парциальных электронных плотностей КМО молекулярных систем.

На основании анализа литературных данных и известных к настоящему времени результатов квантово-химических расчетов предполагаемая схема взаимодействия ЭХГ с производными пиридинкарбонových кислот на примере ЗЦП представлена на рисунке 24.

3-ЦП является ароматическим соединением [73, 222, 223], в котором атом азота гетероцикла находится в sp^2 -гибризованном состоянии и вносит один электрон в систему из 6 π -электронов. При этом остается свободной пара электронов на атоме азота, расположенная на sp^2 -гибризованной орбитали, вследствие чего 3-цианпиридин является основанием. Основность 3-ЦП, значительно ниже основности алифатических аминов, что объясняется наличием кратных связей, которыми связаны гетероатом. Понижение основности объясняется тем, что по мере возрастания кратности связей у атома азота его неподеленная пара электронов располагается на орбитали все больше приближающейся по характеру к s-орбитали. Такая электронная пара смещается ближе к ядру атома азота, удерживается им более прочно, становится, поэтому менее доступной для образования связи с протоном, что приводит к снижению основности соединения. Наличие нитрильной группы, находящейся в сопряжении с ароматическим кольцом, способствует уменьшению основности пиридинового атома азота.

Результаты квантово-химических расчетов молекулярной системы ЗЦП-ЭХГ позволяют сделать вывод об образовании нескольких промежуточных соединений и последующих их химических превращениях. Первым промежуточным соединением является комплекс с переносом заряда между атомом углерода метиленовой группы эпоксицикла и неподеленной парой атома азота гетероцикла. Наличие в качестве заместителя нитрильной группы, находящейся в π -сопряжении с пиридиновым кольцом уменьшает

отрицательный заряд π -облака системы. Полученный комплекс переходит согласно теории активированного состояния Эйринга в N-(2-окси-3-хлор)-3-цианпиридиний-ион с полной энергией $-2,30 \cdot 10^5$ кДж/моль (реакция 2), образующийся при присоединении атома углерода эпоксидного цикла к гетероатому пиридинового кольца. Оксирановый цикл ЭХГ при этом взаимодействии раскрывается по связи $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$, что обусловлено присутствием в реакционной среде протонодонорного растворителя [82-85].

Для неустойчивого биполярного N-(2-окси-3-хлор)-3-цианпиридиний-иона возможны два пути стабилизации состояния: образование хлорида N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиния при отщеплении подвижного атома хлора хлорметильной группы с $E_{\text{полн.}} = -1,93 \cdot 10^5$ кДж/моль (реакция 3); образование положительно заряженного N-(2-гидрокси-3-хлор)-3-цианпиридиния при присоединении протона растворителя с $E_{\text{полн.}} = -2,31 \cdot 10^5$ кДж/моль (реакция 4).

Взаимодействие молекулы ЭХГ с пиридиновым циклом возможно и через хлорметильную группу, которое приводит к образованию N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиния (реакция 1). Возможен и третий путь химических превращений N-(2-окси-3-хлор)-3-цианпиридиний-иона, требующий определенных энергетических затрат. Отрицательно заряженный атом кислорода биполярного иона может являться инициатором продолжения роста цепи, атакуя метиленовый атом углерода оксиранового цикла второй молекулы ЭХГ. При этом образуется неустойчивое соединение (реакция 5), которое повышает свою стабильность отщеплением атома хлора присоединенного фрагмента ЭХГ с замыканием оксиранового цикла (реакция 6). Полная энергия указания реакции составляет $-3,04 \cdot 10^5$ кДж/моль.

Аналогичная полимеризация возможна и при взаимодействии N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиния с последующими молекулами ЭХГ. Ряд возможных последующих превращений зависят от нескольких условий проведения реакции ЭХГ с цианпиридинами.

На основании данных ЯМР-спектроскопии [98] для системы ЭХГ-пиридин можно предположить, что по реакции 7 возможно присоединение к N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридинийхлориду второго гетероцикла с образованием нестабильного бис-1,3 (3'-цианпиридинил)-2-оксипропана.

Стабилизация образовавшегося промежуточного биполярного иона возможна и за счет взаимодействия отрицательно заряженного иона кислорода с протоном растворителя (или его радикалом) и перехода его в устойчивый бис-1,3 (3'-цианпиридинил)-2-гидроксипропан протекает с полной энергией равной $-2,51 \cdot 10^5$ кДж/моль.

Реакции 10, 11 также свидетельствуют о возможности образования полимерных полупродуктов при присоединении последующих эпоксидных фрагментов. Конечный продукт из неустойчивого N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона образуется при взаимодействии с алифатическими аминами (реакция 8, 9). При этом возможны два направления реакции: с разрывом связи CH_2-O (реакция 9) либо связи $\text{CH}-\text{O}$ эпоксидного цикла (реакция 8), сопровождающиеся образованием аминоспиртов.

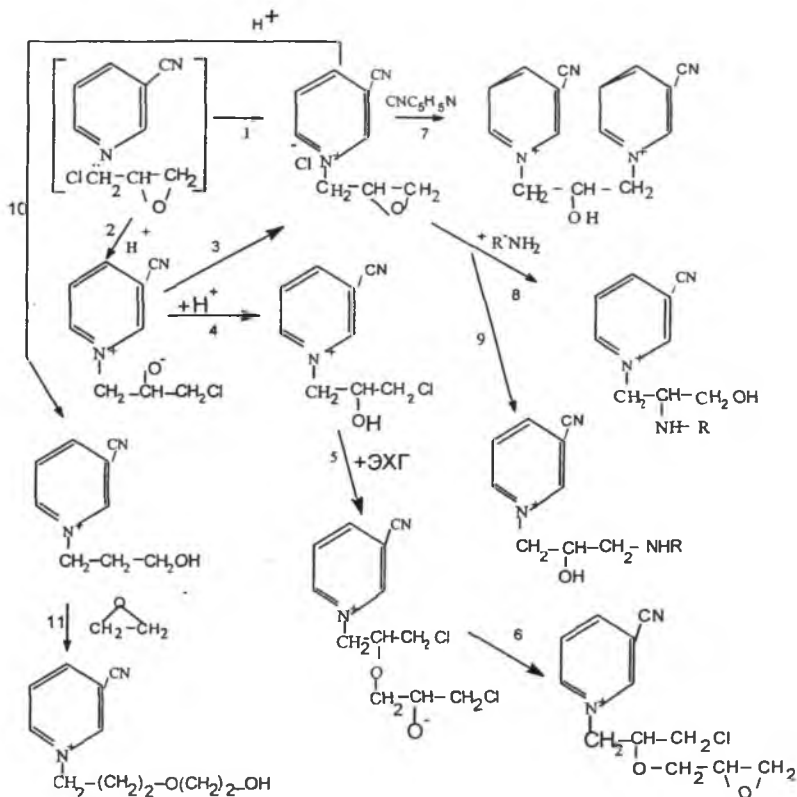


Рисунок 24 – Схема образования промежуточных и конечных продуктов взаимодействия ЭХГ и 3-цианпиридина

Согласно многочисленным литературным данным более вероятен первый вариант разрыва связи. Однако, необходимо подчеркнуть, что квантово-химические исследования показывают почти равную вероятность протекания химических превращений по обоим направлениям.

Известно [2, 223-225], что влияние заместителей на основность пиридинового атома в реакциях присоединения электрофильного реагента, ведущих к образованию четвертичных солей, значительно. Чувствительность реакции к воздействию заместителей объясняется тем, что реакционный атом

азота включен прямо в ядро.

Карбоксильная и нитрильная группы, являющиеся электронно-акцепторными группами с отрицательным индукционным эффектом также влияют на распределение электронной плотности в гетероцикле, следовательно и на реакционную способность пиридинового атома N [74, 75].

Индукционное воздействие, оказываемое функциональными группами не равнозначно: сила $-I$ -эффекта нитрильной группы превалирует над $-I$ -эффектом карбоксильной группы. Кроме того, каждая из функциональных групп, имея в составе ненасыщенную связь, возможно, усилит свое влияние на электронную плотность гетероцикла и за счет мезомерного эффекта [226]. Для выяснения деталей механизма реакции, а также для оценки интенсивности влияния различных функциональных групп рассмотрены изменения геометрических параметров, электронных зарядов и энергетических характеристик в зависимости от природы и положения заместителя в гетероцикле. Рассчитанные параметры сравнивали с модельным N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-ионом.

Влияние заместителей пиридинового цикла на прочность связей эпоксидного кольца представлено в таблице 19. В молекулах модельного N-(2,3-эпоксипропил)-2-цианпиридиний и орто-, мета- и пара-изомеров N-(2,3-эпоксипропил)карбоксихидридий -ионов наблюдается сокращение длины связей C-C, HC-O, H₂C-O и следовательно, упрочнение связей по сравнению с N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-ионом. В структурах N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиния и N-(2,3-эпоксипропил)-4-цианпиридиния длина связи C-C незначительно увеличена. Порядок связей C-C, HC-O, H₂C-O оксиранового цикла составляет 0,9744, 0,9681 и 0,9602 соответственно. В молекулах изомеров N-(2,3-эпоксипропил)-цианпиридиния порядок указанных связей уменьшается до 0,9722, 0,9591 и незначительно увеличивается для связи CH-O, что обусловлено наличием сопряжения между нитрильной группой и пиридиновым кольцом и смещением электронной плотности в образовавшейся связи C-N к атому азота пиридинового цикла.

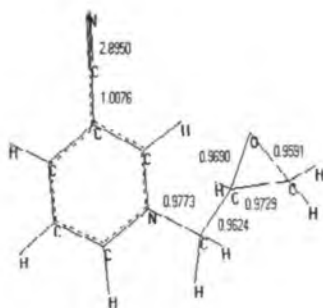
В модельных изомерах N-(2,3-эпоксипропил)-карбоксихидридий-ионов наблюдается иная картина и порядок связей C-C, HC-O, H₂C-O эпоксидного фрагмента увеличивается. Необходимо отметить, что для N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбоксихидридий-иона наблюдается наиболее высокая степень прочности связей эпоксидного цикла, что согласуется с его реакционной способностью.

Прочность связи C-N между углеродом хлорметильной группы ЭХГ и азотом пиридинового кольца в случае нитрильной группы уменьшается и расстояние увеличивается до 1,4717 Å, для карбоксильной группы изменения незначительны. Геометрия модельных N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона (А) и N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбоксихидридий-иона (В) приведена на рисунке 25.

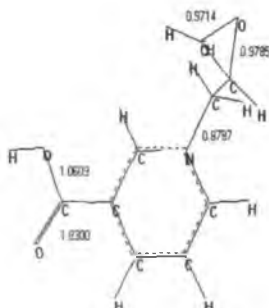
В молекулах дицианзамещенных соединений длина указанной связи увеличена вследствие действия двух электроноакцепторных заместителей, в

Таблица 19 – Длины связей (Å) во фрагментах модельных молекул N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона (1) и изомеров моно- (2, 3, 4) и дизамещенных (5, 6, 7) эпоксипиридиний-производных

| Модель | Монозамещенные | | | | Дизамещенные | | |
|--|----------------|--------|--------|--------|--------------|--------|--------|
| | орто- | мета- | пара- | 2,5- | 2,6- | 3,5- | |
| Связь | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| CN- группа | | | | | | | |
| C ₁ -C ₂ (cycle) | 1,4909 | 1,4905 | 1,4919 | 1,4916 | 1,4917 | 1,4913 | 1,4913 |
| C ₁ -O(cycle) | 1,4355 | 1,4357 | 1,4354 | 1,4357 | 1,4349 | 1,4353 | 1,4377 |
| C ₂ -O(cycle) | 1,4369 | 1,4350 | 1,4363 | 1,4363 | 1,4343 | 1,4343 | 1,4353 |
| C ₃ -N _{Py} | 1,4691 | 1,4712 | 1,4717 | 1,4702 | 1,4736 | 1,4729 | 1,4737 |
| CN (1) | - | 1,1629 | 1,1630 | 1,1635 | 1,1630 | 1,1630 | 1,1631 |
| CN (2) | - | - | - | - | 1,1632 | 1,1629 | 1,1631 |
| C-CN (1) | - | 1,4290 | 1,4178 | 1,4191 | 1,4282 | 1,4293 | 1,4179 |
| C-CN(2) | - | - | - | - | 1,4175 | 1,4299 | 1,4180 |
| COOH-группа | | | | | | | |
| C ₁₋₂ (cycle) | 1,4909 | 1,4923 | 1,4907 | 1,4907 | 1,4917 | 1,4906 | 1,4916 |
| C ₁ -O(cycle) | 1,4355 | 1,4346 | 1,4335 | 1,4341 | 1,4348 | 1,4356 | 1,4366 |
| C ₂ -O(cycle) | 1,4369 | 1,4367 | 1,4336 | 1,4334 | 1,4350 | 1,4351 | 1,4372 |
| C ₃ -N _{Py} | 1,4691 | 1,4726 | 1,4684 | 1,4681 | 1,4745 | 1,4773 | 1,4724 |
| C=O (1) | - | 1,2293 | 1,2290 | 1,2300 | 1,2289 | 1,2248 | 1,2242 |
| C=O (2) | - | - | - | - | 1,2256 | 1,2249 | 1,2255 |



A



B

Рисунок 25 – Геометрия модельного соединения N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона и N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбоксипиридиний-иона (цифры показывают значение коэффициента Виберга)

дикарбоксипроизводных наблюдается аналогичная картина.

Влияние двух заместителей на длины связей С-С, СН₂-О, СН-О в эпоксидной части молекулярных систем незначительны. Лишь в 3,5-изомерах обеих функциональных групп изменения составляют 0,004 – 0,022 Å.

Таким образом, различное расположение нитрильной или карбоксильной группы в пиридиновом цикле приводит к изменению электронной плотности на атомах эпоксидного и пиридинового циклов и влияет на прочность связей.

Для выяснения характера распределения электронной плотности в модельных соединениях были рассчитаны значения зарядов на атомах (таблица 20). Введение нитрильной группы в качестве заместителя пиридинового цикла уменьшает заряд на атоме кислорода эпоксидной группы интермедиатов по сравнению с N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-ионом. В случае N-(2,3-эпоксипропил)-2-цианпиридиний-иона уменьшение происходит на 0,0251, а для N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона и N-(2,3-эпоксипропил)-4-цианпиридиний-иона -0,0019 и -0,0003 соответственно кислорода эпоксидного кольца, что вероятно связано с усилением электроноакцепторного воздействия заместителей.

Наличие второй нитрильной группы в модельных соединениях приводит к более существенному уменьшению отрицательного заряда на атоме. Снижение величины электронного заряда на указанном атоме происходит на 0,0239 в N-(2,3-эпоксипропил)-2,5-дицианпиридиний, на 0,0213 N-(2,3-эпоксипропил)-2,6-дицианпиридиний и на 0,0137 в N-(2,3-эпоксипропил)-3,5-дицианпиридиний-ионах. Следовательно, происходит перераспределение электронной плотности и на атомах азота, кислорода функциональных групп. В молекуле N-(2,3-эпоксипропил)-2-карбоксипиридиний-иона на атомах связи СН₂-О сосредоточен почти вдвое меньший отрицательный заряд, что, по-видимому, связано с отсутствием сопряжения карбоксильной группы с π-системой гетероцикла, а также менее электроноакцепторным характером, и следовательно, меньшим оттягиванием электронной плотности. Анализ расчетных данных по распределению электронной плотности в молекулах дизамещенных карбоксипроизводных показал, что для 2,5- и 2,6-изомеров изменения несущественны, а для 3,5-изомера заряд на атомах углерода связей СН₂-О, СН-О составляет -0,3400 и -0,1108 соответственно.

Величина электронного заряда на атоме азота пиридинового цикла также изменяется в зависимости от числа и положения заместителей. При наличии нитрильной группы в мета- и пара-положении заряд на атоме азота увеличивается, а в орто-положении уменьшение заряда до -0,0213 объясняется близким расположением С≡N -группы к гетероатому. В 2,5-, 2,6-дизамещенных цианпроизводных изменения величины заряда пиридинового атома азота в сторону уменьшения по сравнению с модельным N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-ионом составляют 0,0177 и 0,0281 соответственно. Симметричность расположения и равноудаленность обеих нитрильных групп в 3,5-изомере не существенно отразилась на заряде указанного атома.

Таблица 20 – Распределение заряда на атомах эпоксидной, нитрильной и карбоксильной групп в модельных молекулах N-глицидилпиридиний-иона (1) и изомеров моно- (2,3,4) и дизамещенных (5,6,7) пиридинийпроизводных

| Модель Атом | Монозамещенные | | | | Дизамещенные | | |
|------------------------|----------------|---------|---------|---------|--------------|---------|---------|
| | | орто- | мета- | пара- | 2,5- | 2,6- | 3,5- |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| CN- группа | | | | | | | |
| N (Py) | - 0,0379 | -0,0213 | -0,0362 | -0,0323 | -0,0202 | -0,0098 | -0,0324 |
| C(C-N _{Py}) | -0,0581 | -0,0616 | -0,0580 | -0,0591 | -0,0605 | -0,0640 | -0,0581 |
| O(эпоxi) | -0,2625 | -0,2374 | -0,2606 | -0,2622 | 0,2386 | -0,2412 | -0,2488 |
| C ₁ (cycle) | -0,0467 | -0,0467 | -0,0408 | -0,0417 | -0,0432 | -0,0435 | -0,0434 |
| C ₂ (cycle) | -0,1034 | -0,1099 | -0,1078 | -0,1061 | -0,1126 | -0,1089 | -0,1112 |
| N(CN) ₁ | - | 0,1377 | 0,1040 | 0,1165 | 0,1139 | 0,1393 | 0,1146 |
| N(CN) ₂ | - | - | - | - | 0,1469 | 0,1476 | 0,1156 |
| COOH-группа | | | | | | | |
| N (Py) | -0,0379 | 0,0030 | -0,0408 | -0,0162 | -0,0113 | -0,0312 | -0,0411 |
| C(C-N _{Py}) | -0,0581 | -0,0587 | -0,0668 | -0,0702 | -0,0691 | -0,0740 | -0,0599 |
| O(эпоxi) | -0,2625 | -0,2576 | -0,2057 | -0,2056 | -0,2448 | -0,2518 | -0,2701 |
| C ₁ (cycle) | -0,0467 | -0,0374 | -0,0741 | -0,0759 | -0,0454 | -0,0468 | -0,0340 |
| C ₂ (cycle) | -0,1034 | -0,1146 | -0,1059 | -0,1042 | -0,1091 | -0,1030 | -0,1108 |
| O (C=O) ₁ | - | -0,2715 | -0,2842 | -0,2840 | -0,2499 | -0,2450 | -0,2146 |
| O (C=O) ₂ | - | - | - | - | -0,2811 | -0,2242 | -0,2048 |
| O(OH) ₁ | - | -0,3116 | -0,3132 | -0,2961 | -0,3048 | -0,3036 | -0,2375 |
| O(OH) ₂ | - | - | - | - | -0,3133 | -0,2238 | -0,2432 |

Примечание - * отмечены атомы углерода C₁- в связи CH₂-O; C₂- в связи CH-O эпоксидного цикла

Таблица 21 – Энергетические характеристики и распределение заряда на атомах азота и кислорода модельных изомеров орто-(1), мета-(2), пара-(3)- N-(2,3-эпоксипропил)-циан-5-винил-пиридиний-иона

| Соединение | E _{полн.} , кДж/моль | Δ H _f , кДж/моль | q(N _{Py}) | q(N _{CN}) | q(O) |
|------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------|---------------------|---------|
| 1 | -220312,51 | 1013,97 | -0,0041 | 0,1210 | -0,2376 |
| 2 | -220332,34 | 994,20 | -0,0215 | 0,0968 | -0,2478 |
| 3 | -220319,80 | 1006,93 | -0,0145 | 0,0922 | -0,2458 |

Таблица 22 – Энергетические характеристики и распределение зарядов на атомах азота и кислорода в молекулах N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона (1), изомеров N-(2,3-эпоксипропил)-цианпиридиний (орто-2, мета-3, пара-4), N-(2,3-эпоксипропил)карбокси-пиридиний (орто-5, мета-6, пара-7) и N-(2,3-эпоксипропил)циан-5-винилпиридиний-ионов (орто-8, мета- 9, пара-10)

| Соединение | $E_{\text{полн.}}$, кДж/моль | ΔH_f , кДж/моль | $q(N_{Py})$ | $q(O)$ | $q(N_{CN})$ |
|------------|----------------------------------|----------------------------|-------------|---------|-------------|
| 1 | $-1,62 \cdot 10^5$ | 759,23 | -0,0379 | -0,2625 | - |
| 2 | $-1,92 \cdot 10^5$ | 954,77 | -0,213 | -0,2374 | 0,1377 |
| 3 | $-1,93 \cdot 10^5$ | 929,21 | -0,362 | -0,2606 | 0,1040 |
| 4 | $-1,93 \cdot 10^5$ | 928,88 | -0,0323 | -0,2622 | 0,1165 |
| 5 | $-2,36 \cdot 10^5$ | 433,41 | 0,0030 | -0,2576 | - |
| 6 | $-2,37 \cdot 10^5$ | 430,10 | -0,0408 | -0,2057 | - |
| 7 | $-2,36 \cdot 10^5$ | 438,85 | -0,0162 | -0,2056 | - |
| 8 | $-2,20 \cdot 10^5$ | 1013,97 | -0,0041 | -0,2376 | 0,1210 |
| 9 | $-2,21 \cdot 10^5$ | 994,20 | -0,0215 | -0,2478 | 0,0968 |
| 10 | $-2,20 \cdot 10^5$ | 1006,93 | -0,0145 | -0,2458 | 0,0922 |

В молекулах производных монопиридинкарбоновых кислот наибольшие изменения претерпевает пара-изомер. Следует отметить, что в N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбоксипиридиний-ионе, как и в N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-ионе с другими изомерами, наибольшая электронная плотность сосредоточена на пиридиновом атоме азота, что согласуется с большей реакционной активностью мета-изомеров. Среди пиридиндикарбоновых производных наиболее значительный отрицательный заряд на гетероатоме сосредоточен в N-(2,3-эпоксипропил)-3,5-дикарбоксипиридиний-ионе.

Из изомеров модельного N-(2,3-эпоксипропил)-циан-5-винилпиридиний-иона энергетически наиболее стабильным является мета-изомер, что вероятно связано с более равномерным распределением электронного заряда на атомах данной молекулярной системы. Значения зарядов на атомах азота и кислорода во всех изомерах имеют меньшие значения по сравнению с модельным N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-ионом, что свидетельствует о суммарном воздействии индуктивного и мезомерного эффектов, оказываемых заместителями, на электронную плотность пиридинового кольца.

Таким образом, определение электронной структуры и геометрии исследуемых промежуточных соединений показывает, что перераспределение зарядов на атомах происходит за счет взаимодействия электронного облака пиридинового цикла и заместителей. Наиболее заметное влияние оказывает орто-изомер.

Таблица 23 – Параметры структуры метиламина, вычисленные методом AM1

| Параметр | Расчет [259] | Расчет | Эксперимент [260] |
|--------------------------------------|--------------|--------|-------------------|
| ΔH_f , кДж/моль | -30,60 | -30,92 | -23,05 |
| Потенциал ионизации, эВ | 9,75 | 9,75 | 9,02±0,02 |
| R (CN), Å | 1,4320 | 1,4322 | 1,4738 |
| R (NH), Å | 1,0002 | 1,0003 | 1,0114 |
| R (CH), Å | 1,1223 | 1,1222 | 1,0921 |
| R (CН), Å | 1,1260 | 1,1260 | 1,0928 |
| $\angle \text{NCH}$, ° | 109,03 | 109,08 | 110,27 |
| $\angle \text{NCH}$, ° ^t | 114,30 | 114,32 | 110,27 |
| $\angle \text{CNH}$, ° | 111,36 | 111,31 | 110,50 |
| $\angle \text{HNH}$, ° | 109,06 | 109,02 | 106,17 |

Примечание. Н^t – водород находится в транс-положении к *n*-паре атома азота

Из анализа распределения зарядов на атомах промежуточных интермедиатов можно предположить, что на последующих стадиях химических превращений наиболее реакционноспособным будет атом кислорода эпоксидной группы, что согласуется с предлагаемой нами схемой реакции. Следует отметить, что реакционная способность атома кислорода в ряду монозамещенных цианпроизводных: пара-, мета-, орто- падает, в монопиридинкарбоновых производных в указанной выше последовательности пара- и орто-изомеры меняются местами. В молекулах дициан- и дикарбоксипроизводных последовательность уменьшения локализации отрицательного заряда на атоме эпоксидного кислорода такова: 3,5-изомер > 2,6-изомер > 2,5-изомер.

Расчет энергетических характеристик неустойчивых интермедиатов показал, что наиболее устойчивой формой промежуточного соединения с нитрильной группой являются N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний и N-(2,3-эпоксипропил)-4-цианпиридиний-ионов, теплота образования которых составляет $-1,93 \cdot 10^5$ кДж/моль. Из изомеров N-(2,3-эпоксипропил)-карбоксипиридиний-иона устойчивым будет N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбоксипиридиний-ион с теплотой образования $-2,37 \cdot 10^5$ кДж/моль. Полные данные по энергетическим характеристикам и зарядам на отдельных атомах исследуемых модельных систем с различными типами заместителей приведены в таблицах 21–23.

Квантово-химическим неэмпирическим методом с базисными наборами RHF/STO-3G и RHF/3-21G проведен строгий расчет электронной структуры и геометрии модельной молекулы N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона. Анализ расчета модельного соединения с базисной функцией STO-3G показал, что N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-ион образуется с полной энергией равной $-1,37 \cdot 10^6$ кДж/моль. Заряды на атомах азота пиридинового цикла и

углерода, азота нитрильной группы, кислорода эпоксидного кольца N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона представлены в таблице 24. Квантово-химический расчет образования модельного соединения N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона неэмпирическим методом с базисной функцией RHF/3-21G показывает, что полная энергия уточнена по сравнению с RHF/STO-3G и составляет $-1,38 \cdot 10^6$ кДж/моль.

Таблица 24 – Распределение заряда на атомах модельного соединения N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона

| Атом | AM1 | STO-3G | 3-21G |
|-----------|---------|----------|----------|
| N (Py) | -0,0362 | - 0,1784 | - 0,9388 |
| C (CN) | - | 0,0765 | 0,3741 |
| N (CN) | 0,1040 | -0,1038 | - 0,4146 |
| O (cycle) | -0,2606 | - 0,2057 | - 0,5462 |

Заряды на атоме азота гетероцикла, углероде и атоме азота нитрильной группы и кислороде эпоксидного кольца N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона, вычисленные методом полуэмпирическим AM1 и неэмпирическими STO-3G, 3-21G отличаются. Заряд на атоме N при применении линейной комбинации трех гауссовых функций увеличивается до $-0,1784$, а на атоме кислорода уменьшается до $-0,2057$ по сравнению с результатом расчета в приближении AM1. Также наблюдается увеличение заряда на атоме азота до $-0,9388$ и кислорода до $-0,5462$ при использовании трех остовных орбиталей, двух валентных и одной гауссовых функций 3-21G.

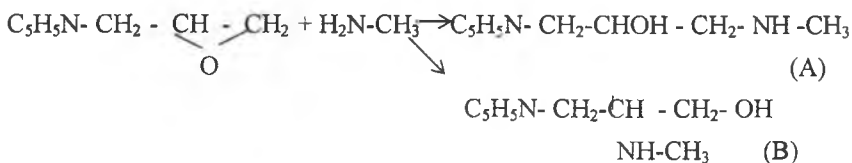
2.6. ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОДЕЛЬНЫХ ИНТЕРМЕДИАТОВ N-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)- ПИРИДИНИЙ-ИОНА С МЕТИЛАМИНОМ

Промежуточные полупродукты, образующиеся при взаимодействии пиридинкарбоновых кислот или их нитрилов с ЭХГ, обладают хорошей растворимостью, поэтому для получения прочных полиэлектролитов и увеличения их анионообменных свойств, указанные полупродукты сшивают алифатическими полиаминами. Известно, что эпоксидное кольцо N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона, как и в исходном α -оксиде этилена, легко раскрывается под действием аминов [93, 227, 228]. Направление раскрытия оксидного цикла в зависимости от основности аминов, природы и структуры радикала аминов и спиртов в присутствии щелочных и кислых катализаторов исследовано в работе [2].

Однако механизм стадии аминирования водорастворимых полупродуктов алифатическими аминами окончательно не выяснен. Анализ литературных данных свидетельствует об отсутствии результатов об электронном строении,

энергетических и геометрических параметрах конечных продуктов аминирования. В связи с этим расчет электронной структуры модельных аминспиртов с гетерорадикалом, содержащим различные по природе заместители, дополнит информацию о возможных нестабильных промежуточных продуктах и расширит теоретические познания в данной области.

Для исследования реакции взаимодействия интермедиата N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона и его производных с нитрильной, карбоксильной группами, проведен расчет методом РМ. В качестве модельной реакции выбрано взаимодействие N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона с метиламином:



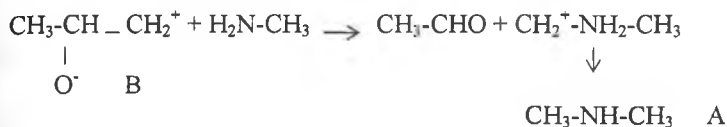
О возможности образования модельных конечных продуктов (A) и (B) свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные [1, 224]. Анализ литературных данных показывает также возможность протекания ряда побочных реакций, сопровождающихся разрывом C-C связи эпоксидного цикла [229].

Нами рассмотрены следующие этапы квантово-химического исследования механизма данной реакции:

- а) расчет модельной реакции оксида пропилена и метиламина с учетом и без учета протона;
- б) пропиленоксида с метиламином в присутствии модельного растворителя – воды;
- в) N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона и метиламина;
- г) учет влияния растворителя при взаимодействии модельного N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона с метиламином;
- д) расчет модельной реакции N-(2,3-эпоксипропил)циан-пиридиний-иона с метиламином в присутствии молекулы воды.

Нами установлено, что модельная реакция пропиленоксида с метиламином без учета влияния среды протекает с активационным барьером 225,76 кДж/моль (рисунок 26). Изменение величины межатомного расстояния между двумя фрагментами молекулярной системы: атомом азота метиламина и атомом углерода метиленовой группы эпоксидного цикла в интервале 1,8-1,74 Å сопровождается изменением длины связи H₂C-CH эпоксигруппы. При R=1,75 Å она составляет 1,5096 Å. Наибольшей энергетической нестабильностью отличается структура B. Последующее уменьшение расстояния до 1,73 Å

приводит в молекуле пропиленоксида к удлинению связи $\text{CH}_2\text{-CH}$ до $1,6170 \text{ \AA}$, что приводит к раскрытию эпоксидного цикла по связи $\text{CH}_2\text{-O}$ и образованию биполярного иона В, для которого в последующем продвижении по координате реакции возможен разрыв связи C-C , с отщеплением катиона CH_2^+ и присоединением последнего к метиламину. Неустойчивый катион $\text{CH}_2^+\text{-NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ может изомеризоваться в диметиламин. Оставшаяся часть биполярного иона, вероятнее всего изомеризуется в ацетальдегид.

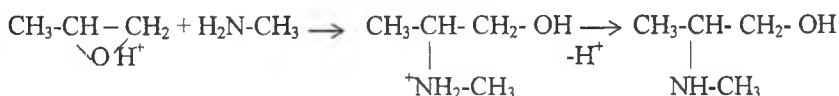


О корректности проводимых расчетов судили по результатам, полученным для метиламина и их сравнении с экспериментальными данными [159, 230, 231]. Следует отметить, что величины геометрических параметров метиламина (таблица 23), полученных в нашем случае, превосходят по точности значения, приведенные в работе [232].

По данным наших квантово-химических расчетов для протонированного пропиленоксида взаимодействие с модельным метиламином протекает с энергией активации, равной $31,76 \text{ кДж/моль}$. При сближении метиламина с пропиленоксидом по координате $\text{NH}_2\text{...CH}_2$ на расстоянии 3 \AA (рисунок 27, структура D), межатомное расстояние NH-CH (epoxi) составляет $2,6342 \text{ \AA}$, угол CCO равен $110,91^\circ$, что свидетельствует о раскрытии эпоксидного цикла по связи HC-O . В следующей точке координаты $2,6 \text{ \AA}$ образуется связь N-C (epoxi) с длиной $1,5473 \text{ \AA}$ (структура В).

Присоединение атома азота происходит с замещенной стороны α -оксидного цикла, что согласуется с одним из направлений нуклеофильной атаки эпоксидного кольца по бимолекулярному механизму $\text{S}_{\text{N}}2$.

При уменьшении межатомного расстояния до $1,45 \text{ \AA}$ наблюдается упрочнение связи CH-NH_2 , и образование нестабильного соединения (структура А), который при отщеплении катиона водорода превращается в $\text{N-метил-N-(2-гидрокси)-изопропиламин}$:



ΔH , кДж/моль

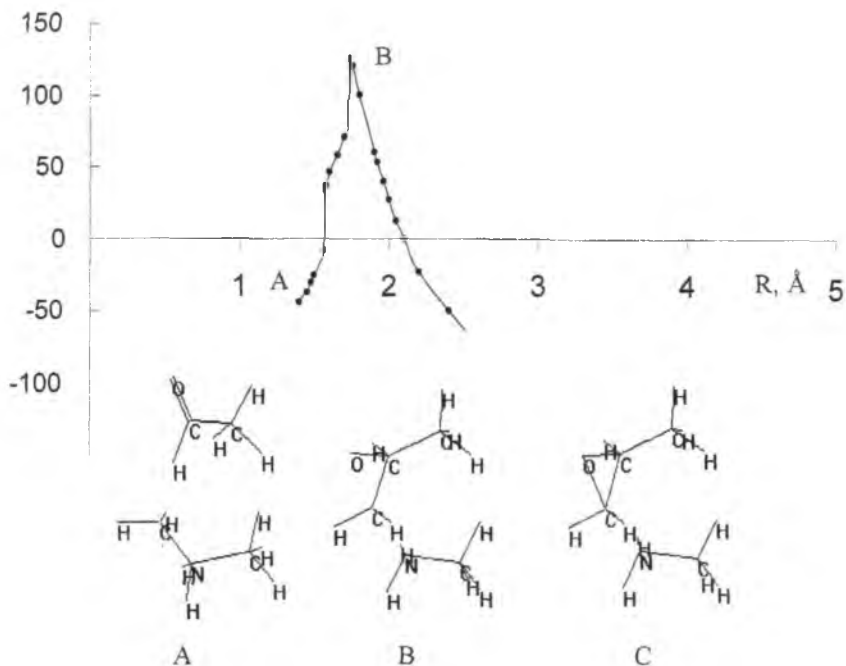
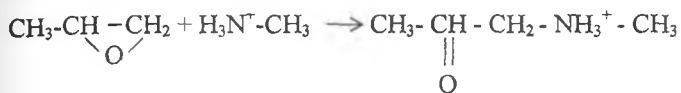


Рисунок 26 – Энергетический профиль реакции взаимодействия пропиленоксида с метиламином

Увеличение величины теплоты образования продукта по мере продвижения по координате реакции связано с приближением структуры к циклической аммонийной соли, что сопряжено с энергетическими затратами. Для учета влияния кислотности среды на механизм раскрытия эпоксидной группы пропиленоксида в качестве аминирующего агента выбран протонированный метиламин. При межатомном расстоянии $\text{H}_2\text{C}-\text{NH}_3^+$ 2,8 Å заряды на атомах кислорода и углерода метиновой, метиленовой групп эпоксидного цикла равны -0,3442, 0,1068, -0,0911 соответственно, а на атоме азота катиона метиламмония 0,7856.

Наибольшей энергетической нестабильностью обладает промежуточное состояние, с координатой 1,7 Å (рисунок 28, структура С). Длина связи эпоксидной С-С-связи увеличивается до 1,7102 Å. Наибольшее накопление

отрицательного заряда наблюдается на атомах кислорода (-0,1728) и углерода (-0,4558) метиленовой группы. В дальнейшем наблюдается явление бифуркации (структура В). Энергия активации данного процесса равна 509,88 кДж/моль. При сближении реагентов на расстояние 1,65 Å образуется аддукт следующего строения:



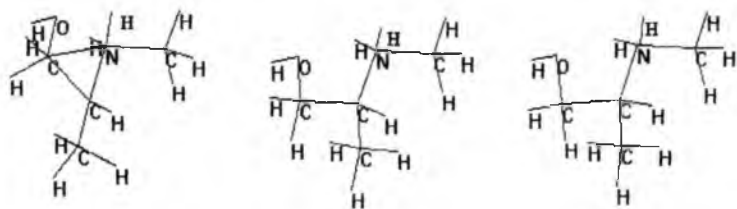
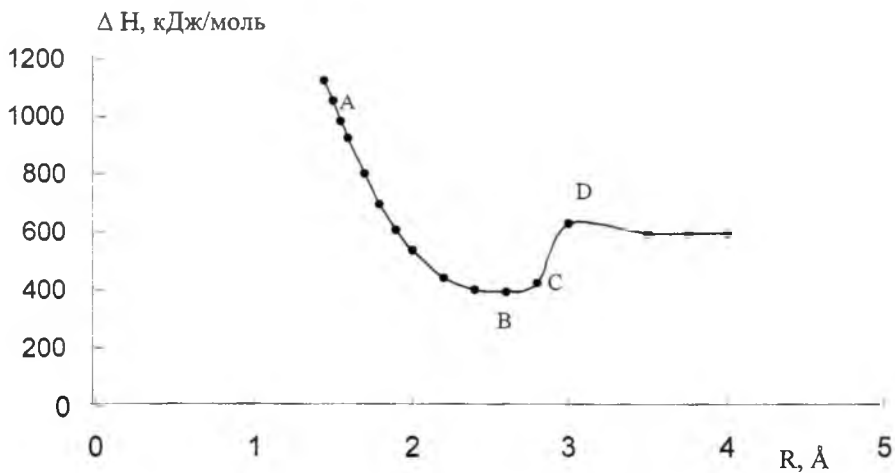
При последующем шаге по реакционной координате данный аддукт, возможно, изомеризуется в ацетальдегид и диметиламин.

Расчеты, проведенные с учетом влияния модельного растворителя-воды, для системы пропиленоксид-метиламин приводят к уменьшению полной энергии по всей координате реакции (рисунок 29). В интервале межатомных расстояний по координате реакции с 4,0 Å до 1,65 Å в пространственном расположении фрагментов молекулярной системы наблюдается лишь изменение расстояния между атомом кислорода эпоксидной группы и атомом азота. Расстояние сокращается с 3,43 Å до 2,44 Å (структура С). Протон молекулы воды от эпоксидного атома кислорода расположен на расстоянии 1,8150-1,7392 Å. Связь между атомом углерода CH₂-группы эпоксидного цикла и атомом азота метиламина образуется при координате реакции 1,625 Å (структура В). Энергия активации составляет 253,12 кДж/моль. Последующее продвижение по координате реакции с малым шагом 0,025 Å позволило обнаружить эффект бифуркации. В интервале 1,65-1,55 Å полная энергия системы уменьшается от -137095,18 до -137351,82 кДж/моль.

Таким образом, моделирование реакции пропиленоксида с метиламином в присутствии молекулы воды приводит к образованию аддукта А с образованием связи С-Н с незамещенной стороны α-оксидного цикла.

Одним из возможных продуктов изомеризации этого аддукта может являться N-метил-N-2-гидроксипропиламин. Вероятность образования указанного соединения подтверждается многочисленными экспериментальными данными [233-244].

Исследование молекулярной системы N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-ион-метиламин без учета растворителя показывает, что при движении по координате реакции в интервале R= 4,0-1,8 Å состояние молекулярной системы характеризуется повышенной неустойчивостью и достигает максимума в точке В (рисунок 30, структуры С, В). Дальнейшее уменьшение расстояния с малым шагом 0,05 Å приводит к бифуркации (структура А). При этом также наблюдается скачкообразное изменение геометрических параметров исследуемой системы, сопровождающееся структурной перестройкой и значение полной энергии уменьшается на 268,21 кДж/моль.



A

B

C

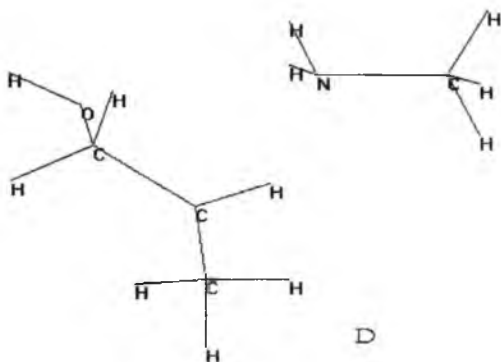


Рисунок 27 – Энергетический профиль реакции протонированного пропиленоксида с метиламином

ΔH , кДж/моль

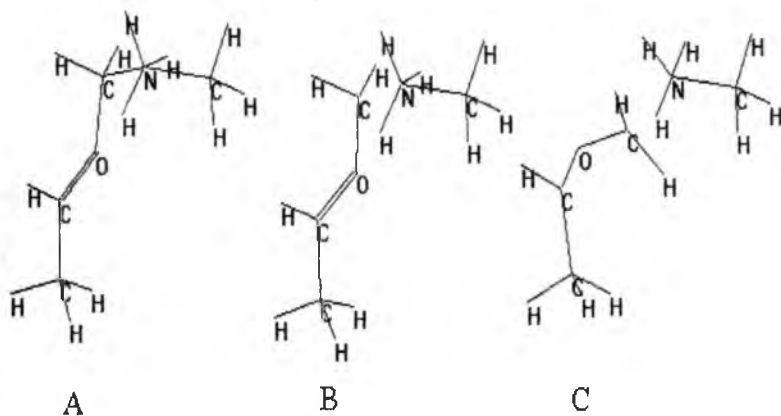
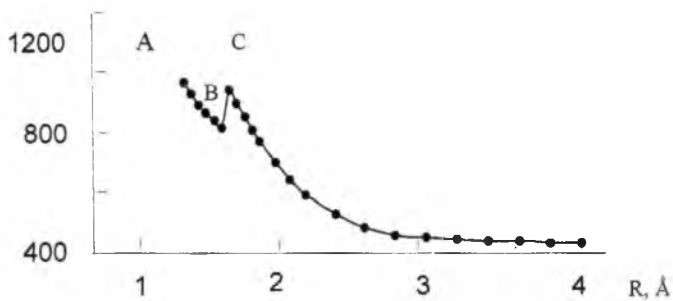


Рисунок 28 – Энергетический профиль реакции протонированного метиламина с пропиленоксидом

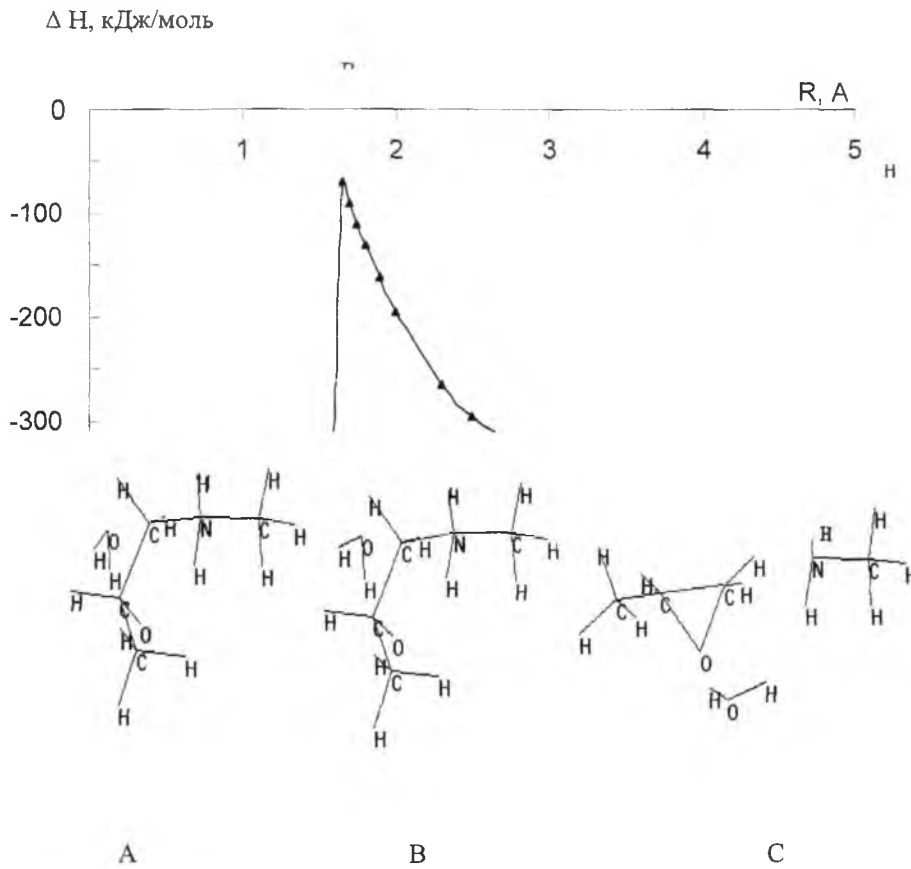
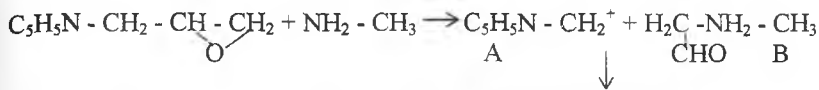
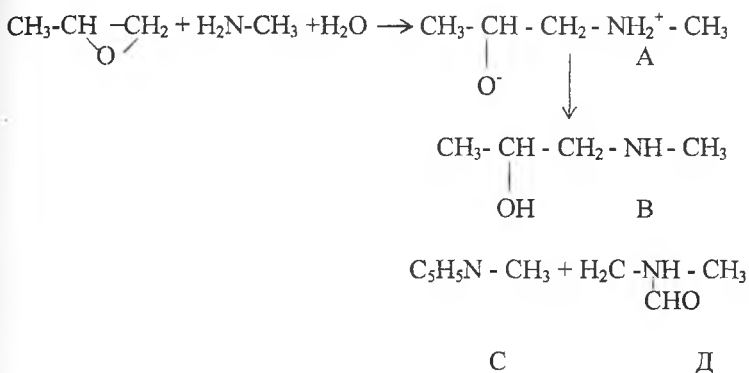


Рисунок 29 – Энергетический профиль реакции пропиленоксида с метиламином в присутствии воды

В пиридиновом фрагменте происходит разрыв связи между атомом углерода, связанного с эпоксидным циклом. Возможна миграция протона от метиленового фрагмента аддукта В к $[C_5H_5N-CH_2]^+$, что подтверждается наличием удлинённой связи ($1,201 \text{ \AA}$) между указанными атомами в нестабильном соединении А. Данные превращения являются одним из возможных вариантов протекания побочных процессов:



Схему реакции можно представить следующим образом:



Анализ вида энергетической изолинии реакции N-(2,3-эпоксипропил)-пиридилий-иона с метиламином в присутствии модельного растворителя -воды свидетельствует о наличии двух максимумов, соответствующих координатам 2,7 и $1,7 \text{ \AA}$ (рисунок 31, структуры В, D). При координате 2,8 и $2,7 \text{ \AA}$ следует отметить, что в эпоксидном цикле внутренние координаты не претерпевают существенных изменений.

Расстояние между атомами эпоксидного кислорода и азота метиламина составляет $3,0946 \text{ \AA}$, протоном молекулы воды и эпоксидным кислородом- $1,8348 \text{ \AA}$. Полная энергия системы при указанной координате равна $-215378,09 \text{ кДж/моль}$. В первом локальном минимуме образуется ($R=2,7 \text{ \AA}$) образуется комплекс между атомом азота метиламина и метиленовым атомом углерода эпоксидной группы. Энергия активации данного интермедиата составляет $38,96 \text{ кДж/моль}$. В точке максимума ($R=1,7 \text{ \AA}$) происходит удлинение связи С-С эпоксидного кольца ($2,3377 \text{ \AA}$), который может привести к разрыву данной связи.

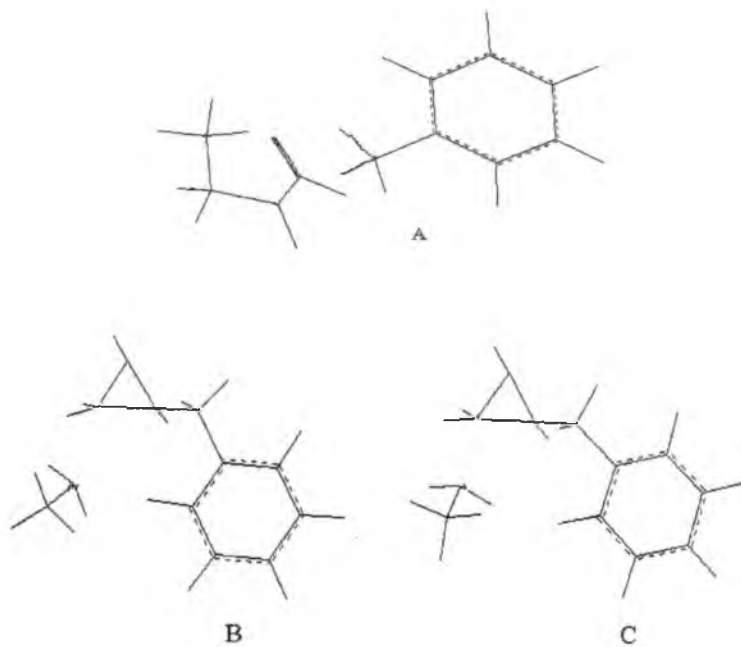
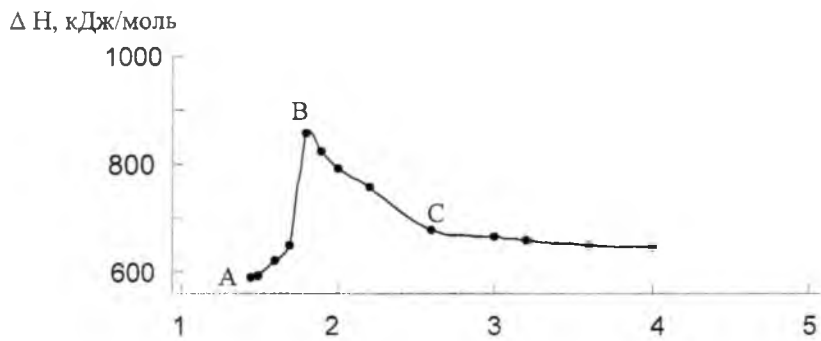


Рисунок 30 – Энергетический профиль реакции N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона с метиламином

ΔH , кДж/моль

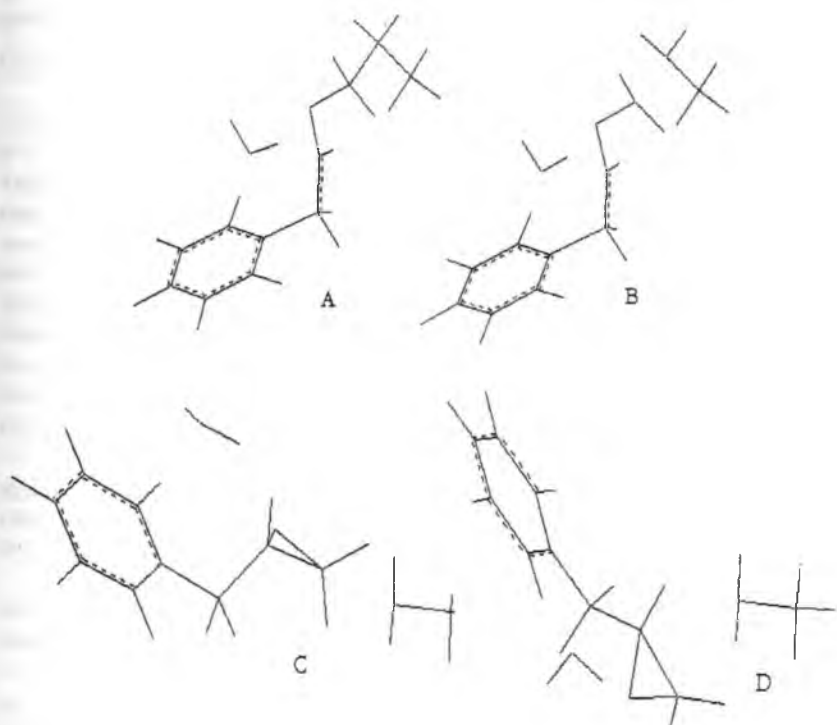
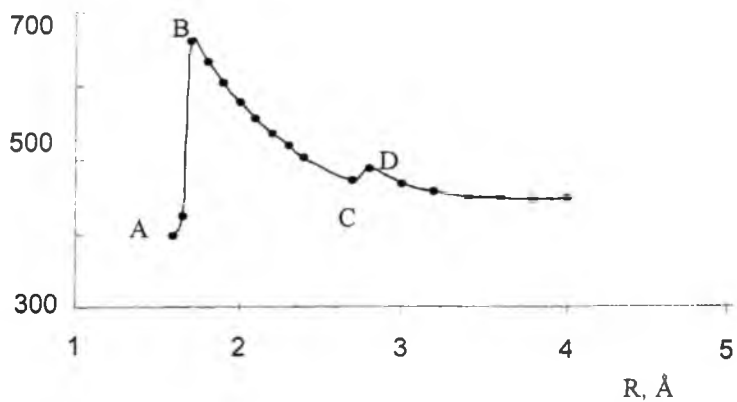


Рисунок 31 – Энергетический профиль взаимодействия N-(2,3-эпокси-пропил)- пиридиий-иона с метиламином в присутствии воды

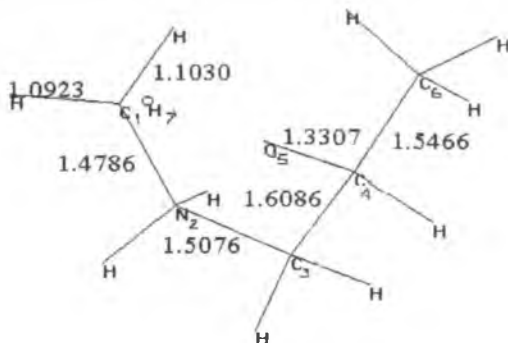


Рисунок 32 – Структура переходного состояния молекулярной системы пропиленоксид-метиламин

Такая реорганизация связей предположительно возможна и по литературным данным [229]. Но при дальнейшем продвижении по координате реакции при $R=1,62 \text{ \AA}$. происходит образование связи C-N между метиламином и атомом углерода метиленовой группы эпоксидного цикла.

По результатам исследования механизма взаимодействия промежуточных модельных молекул пропиленоксида, N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона и его производных с метиламином нами предложена два возможных варианта реакции. В отсутствие протона взаимодействие метиламина с пропиленоксидом приводит к образованию аниона 2-оксипропилметиламина, то есть разрыв связи C-O в эпоксидном цикле наблюдается с незамещенной стороны. Аналогично протекает процесс и в присутствии воды. Для N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона взаимодействие с метиламином в присутствии воды также подтверждает возможность образования связи C-N со стороны незамещенного эпоксидного атома углерода, однако в этом случае происходит значительное удлинение связи C-C цикла, что не исключает возможности разрыва данной связи и образование побочных продуктов.

Присутствие модельного растворителя (протона) для пропиленоксида обеспечивает раскрытие эпоксидного цикла с замещенной стороны с разрывом связи CН-O и протекает с энергией активации, равной 31,80 кДж/моль с образованием первичных аминспиртов.

Более точно переходное состояние для шести исследуемых систем определяли с использованием процедуры SADDLE в программном комплексе MORAC.

В результате локализации переходного состояния молекулярной системы пропиленоксид- метиламин была получена структура (рисунок 32), отвечающая переходному состоянию с единственной отрицательной силовой постоянной и следующими параметрами:

$$\varphi(C_1N_2C_3)=114,57^\circ; \varphi(N_2C_3C_4)=113,99^\circ; \varphi(C_3C_4C_6)=107,78^\circ; \varphi(C_3C_4O_5)=110,82^\circ; \text{ диэдральные углы } C_6C_4C_3N_2=-66,31^\circ; O_5C_4C_3N_2=59,53^\circ.$$

Длина связи C₁-N₇ составляет 1,2271 Å, что немного превышает стандартную длину, а расстояние между атомом кислорода и указанным атомом водорода равно 1,5814 Å. Геометрические параметры остальных связей указаны на рисунке 32.

Энергетический профиль данного переходного состояния показана на рисунке 33.

Энергетический активационный барьер составляет 369,12 кДж/моль. Следует отметить, что в полученной структуре (рисунок 25) образование связи N-C между исходными соединениями произошло с раскрытием эпоксидного цикла со стороны незамещенного атома углерода, что подтверждает теоретические выводы по координате реакции и согласуется с экспериментальными данными [224].

При поиске переходного состояния исследуемой молекулярной системы [CH₃-CH(O)H⁺-CH₂ + NH₂CH₃] путем расчета собственных значений матрицы вторых производных полной энергии по независимым координатам определена точка максимума. Зависимость теплоты образования системы протонированный пропиленоксид-метиламин от межатомного расстояния при поиске седловой точки представлена на рисунке 34. Точка максимума на потенциальной кривой соответствует аддукту В (ΔH_f = 624,94 кДж/моль, l (C-N) = 3,3662 Å). Активационный барьер равен 34,13 кДж/моль, что хорошо коррелирует с данными, полученными по реакционной координате (31,76 кДж/моль).

Аналогичные расчеты по локализации переходного состояния проведены для молекулярных систем [CH₃-CH₂-CH(O)-CH₂+NH₂CH₃+H₂O], энергия активации составляет 204,39 кДж/моль (рисунок 35); [C₂H₅N-CH₂-CH(O)-CH₂ + NH₂CH₃+H₂O], энергия активации равна 229,37 кДж/моль (рисунок 36), что также подтверждает результаты расчетов, полученные для этих исследуемых систем методом реакционной координаты. Величина энергетического барьера для системы [CN-C₂H₅N-CH₂-CH(O)-CH₂+NH₂CH₃+H₂O] составляет 231,40 кДж/моль (рисунок 37). Вид энергетических профилей поиска переходного состояния для последних трех указанных систем, характеризующийся наличием глубоких "впадин" позволяет предполагать, что истинная величина активационных барьеров будет значительно меньше.

Из анализа результатов квантово-химического моделирования реакции N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона, N-(2,3-эпоксипропил)3-цианпиридиний-иона с метиламином в присутствии воды следует, что данное взаимодействие приводит к образованию аддукта с образованием связи C-N с незамещенной стороны α-оксидного цикла. Одним из возможных продуктов изомеризации промежуточного аддукта может являться N-метил-N-(1-N-пиридиний)-2-гидроксипропиламин, N-метил-(1-N-3-цианпиридиний)2гидроксипропиламин. Вероятность образования указанного соединения подтверждается экспериментальными данными.

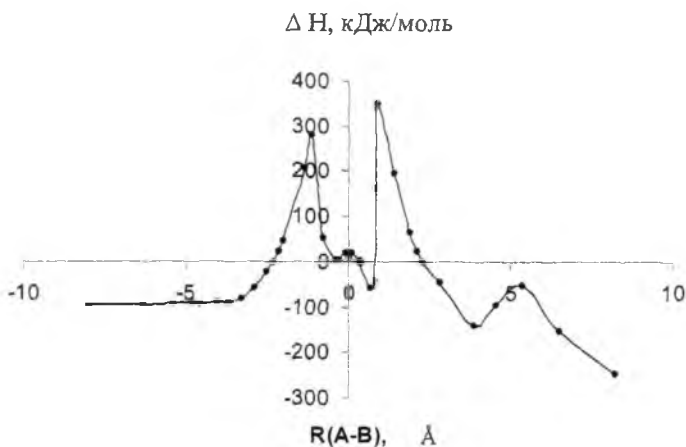


Рисунок 33 – Энергетический профиль переходного состояния молекулярной системы пропиленоксид-метиламин

Квантово-химическим методом расчета МО ССП ХФР в полуэмпирическом приближении AM1 с полной оптимизацией геометрии рассмотрены модельные продукты, образующиеся при взаимодействии N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона и его производных с аминорадикалом или метиламином. Для определения электронной структуры и геометрии молекулярных систем выбраны следующие модельные соединения (таблицы 25-27): N-(2-гидрокси-3-амино-пропил)пиридиний-ион (А), N-(2-гидрокси-3-метиламинопропил)-пиридиний-ион (Б), орто-, мета-, пара-изомеры N-(2-гидрокси-3-аминопропил)-цианпиридиний-иона (В), и изомеры N-(2-гидрокси-3-аминопропил)-карбоксихидропиридиний-иона (Г), а также орто-, мета-, пара-изомеры N-(2-гидрокси-3-метиламинопропил)-цианпиридиний-иона (Д) и аналогичные соединения N-(2-гидрокси-3-метиламинопропил)-карбоксихидропиридиний-иона (Е).

Расчеты, приведенные в таблице 25, подтверждают энергетическую устойчивость для мета-изомеров модельных соединений с нитрильной и карбоксильной группой.

Анализ изменения зарядов на атомах в зависимости от положения и природы заместителя гетерокольца показывает, что наибольшая электронная плотность сосредоточена на азоте аминогруппы, кислороде гидроксильной группы (таблица 26). С аминорадикалом наибольшие заряды атома азота аминогруппы наблюдаются для пара-изомеров соединений как с нитрильной, так и карбоксильной группами. По атому кислорода такая тенденция характерна для орто-изомеров. С метиламином наибольший отрицательный заряд на атоме азота аминогруппы сосредоточен в молекуле орто-изомера с нитрильной группой и в пара-изомера с карбоксильной группой.

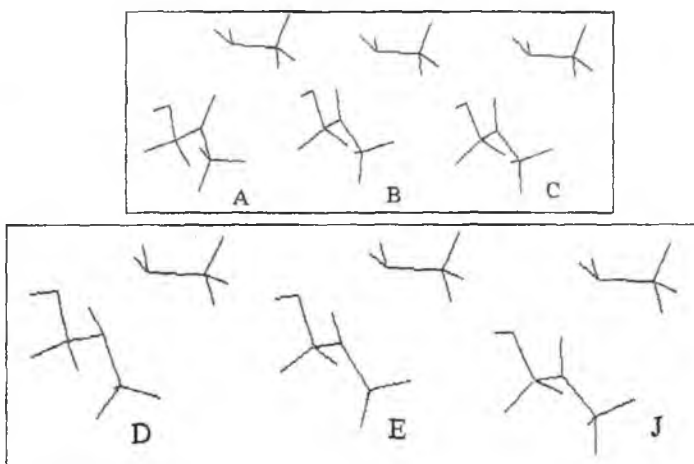
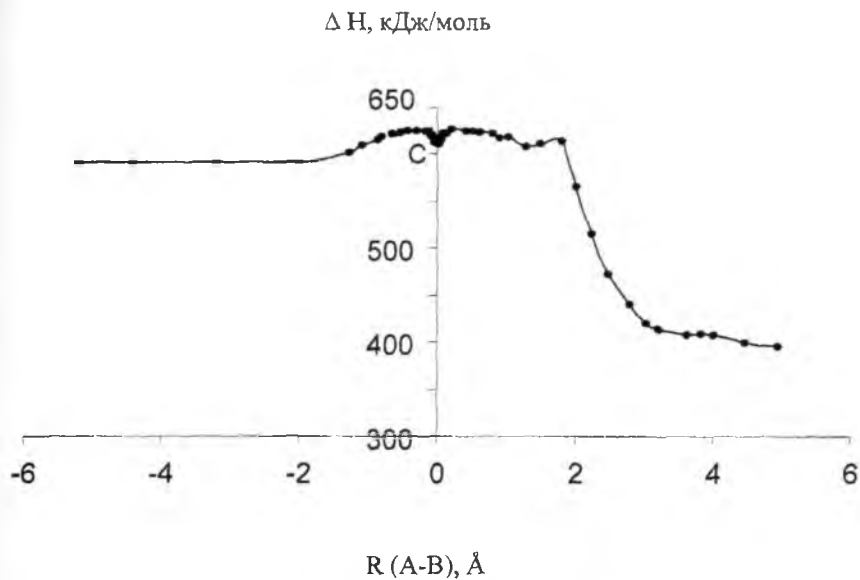


Рисунок 34 - Энергетический профиль локализации переходного состояния молекулярной системы $[\text{CH}_3\text{CH}(\text{O})\text{H}^+ - \text{CH}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_3]$

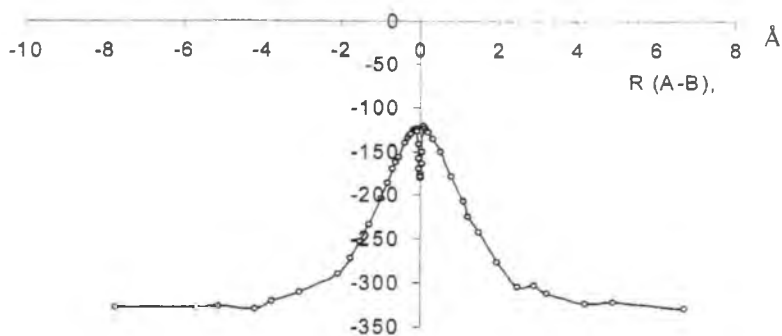


Рисунок 35 – Энергетический профиль локализации переходного состояния молекулярной системы $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(O)-CH}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

ΔH , кДж/моль

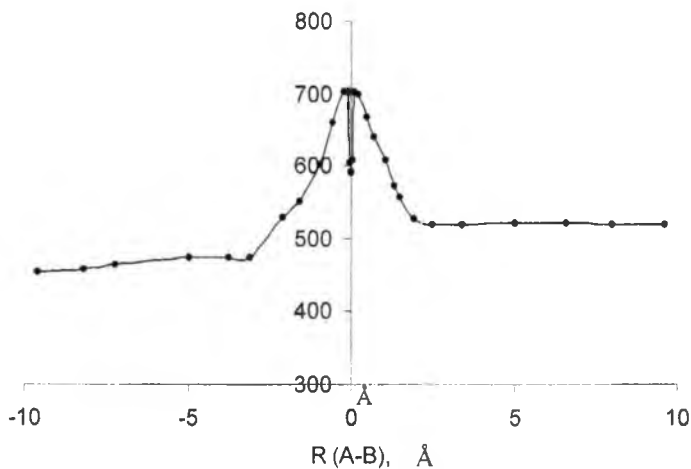


Рисунок 36 – Энергетический профиль локализации переходного состояния молекулярной системы $\text{C}_5\text{H}_5\text{N-CH}_2\text{-CH(O)-CH}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

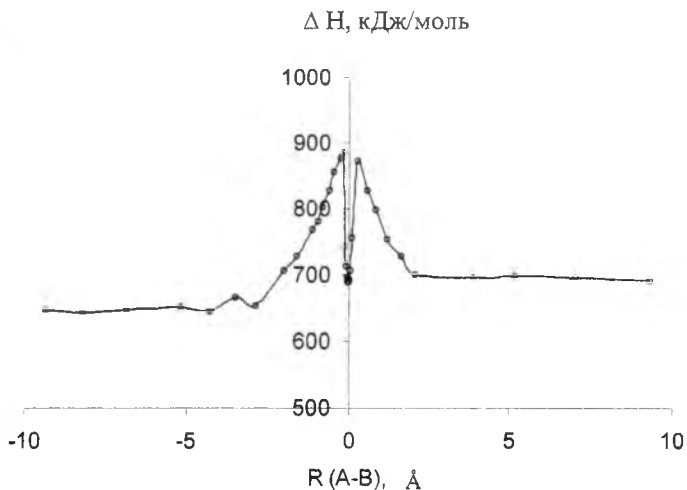


Рисунок 37 – Энергетический профиль по локализации переходного состояния молекулярной системы $\text{CN-C}_5\text{H}_5\text{N-CH}_2\text{-CH(O)-CH}_2 + \text{NH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Таблица 25 – Энергетические характеристики модельных соединений 1,4 (орто-); 2,5 (мета-); 3,6 (пара-) $\text{CN-C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \text{-CH}_2 \text{-CHON-CH}_2 \text{-NH}_2$; $\text{CN-C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \text{-CH}_2 \text{-CHON-CH}_2 \text{-NH-CH}_3$; 7, 8 (орто-); 9 (мета-); 10, 11 (пара-) $\text{HOOC-C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \text{-CH}_2 \text{-CHON-CH}_2 \text{-NH}_2$ и $\text{HOOC-C}_5\text{H}_5\text{N}^+ \text{-CH}_2 \text{-CHON-CH}_2 \text{-NH-CH}_3$

| Модель | ΔH , кДж/моль | E_{tot} , кДж/моль |
|-------------|-----------------------|-----------------------------|
| CN-группа | | |
| 1 | 719,38 | -217182,27 |
| 2 | 702,08 | -217200,60 |
| 3 | 705,34 | -217196,74 |
| 4 | 754,24 | -232154,03 |
| 5 | 739,87 | -232168,07 |
| 6 | 736,35 | -232172,37 |
| COOH-группа | | |
| 7 | 203,93 | -260506,61 |
| 8 | 185,11 | -260525,91 |
| 9 | 192,03 | -260518,19 |
| 10 | 218,59 | -275498,64 |
| 11 | 200,53 | -275516,00 |

Таблица 26 – Заряды на атомах азота, углерода и кислорода в молекулах

1 2 3 4 5 6
 модельных соединений $C_5H_5N^+-CH_2-CHOH-CH_2-NH_2^+$ (1); орто-(2), мета-(3),
 пара-(4) $CN-C_5H_5N^+-CH_2-CHOH-CH_2-NH_2$; $HOOC-C_5H_5N^+-CH_2-CHOH-CH_2-$
 NH_2 ; орто-(5); мета-(6), пара-(7) $CN-C_5H_5N^+-CH_2-CHOH-CH_2-NH-CH_3$;
 $HOOC-C_5H_5N^+-CH_2-CHOH-CH_2-NH-CH_3$

| Соед. | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------|--------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Атом | CN-группа | | | | | | |
| N _{Py} | - | -0,0166 | -0,0303 | -0,0256 | -0,0140 | -0,0247 | 0,0229 |
| C(CN) | - | -0,1660 | -0,1525 | -0,1621 | -0,1685 | -0,1551 | -0,1656 |
| N(CN) | - | 0,1202 | 0,0972 | 0,1109 | 0,1290 | 0,1037 | 0,1182 |
| N ₆ | - | -0,3735 | -0,3746 | -0,3778 | -0,3135 | -0,3123 | -0,3131 |
| O ₄ | - | -0,3661 | -0,3644 | -0,3635 | -0,3200 | -0,3151 | -0,3178 |
| C ₂ | - | -0,0804 | -0,0768 | -0,0763 | -0,0994 | -0,0855 | -0,0943 |
| C ₃ | - | 0,0219 | 0,0208 | 0,0143 | 0,0331 | 0,0188 | 0,0309 |
| C ₅ | - | -0,0973 | -0,0962 | -0,0896 | -0,1086 | -0,1111 | -0,1092 |
| C(CH ₃) | - | - | - | - | -0,1279 | -0,1305 | -0,1276 |
| | COOH- группа | | | | | | |
| N _{Py} | -0,0316 | 0,0015 | -0,0405 | -0,0154 | - | -0,0376 | -0,0157 |
| N ₆ ** | -0,3220 | -0,3716 | -0,3728 | -0,3746 | - | -0,3139 | -0,3298 |
| O ₄ | -0,3625 | -0,3695 | -0,3644 | -0,3642 | - | -0,3182 | -0,3642 |
| C ₂ | -0,0772 | -0,0862 | -0,0759 | -0,0789 | - | -0,0933 | -0,0788 |
| C ₃ | 0,0241 | 0,0246 | 0,0205 | 0,0212 | - | 0,0303 | 0,0214 |
| C ₅ | -0,1035 | -0,0991 | -0,0978 | -0,0964 | - | -0,1090 | -0,0976 |
| C(CH ₃) | -0,1266 | - | - | - | - | -0,1272 | -0,1250 |
| O(CO) | - | -0,2816 | -0,2896 | -0,2898 | - | -0,2858 | -0,2901 |
| O(OH) | - | -0,3049 | -0,3145 | -0,2964 | - | -0,3134 | -0,2965 |

Примечание - * нумерация атомов, указанная сверху, приведена для N-(2-гидрокси-3-амино-пропил)пиридиний-иона (соединение 1) и аналогична для изомеров 2-7; **-указан заряд атома азота в NH-группировке.

Таблица 27 – Длины связей (Å) в молекулах модельных соединений

1 2 3 4 5 6 7
 $C_5H_5N^+-CH_2-CHOH-CH_2-NH-CH_3$ (1); орто-(2), мета-(3), пара-(4)
 $CN-C_5H_5N^+-CH_2-CHOH-CH_2-NH_2$; $HOOC-C_5H_5N^+-CH_2-CHOH-CH_2-NH_2$
 орто-(5); мета-(6), пара-(7) $CN-C_5H_5N^+-CH_2-CHOH-CH_2-NH-CH_3$;
 $HOOC-C_5H_5N^+-CH_2-CHOH-CH_2-NH-CH_3$

| Модель Связь | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------------|-------------|--------|--------|---------|--------|--------|--------|
| | CN-группа | | | | | | |
| $N_{Py}-C_2$ | - | 1,4691 | 1,4692 | 1,4683 | 1,4663 | 1,4677 | 1,4647 |
| C_5-N_6 | - | 1,4369 | 1,4362 | 1,4360 | 1,4433 | 1,4460 | 1,4432 |
| N_6-C_7 | - | - | - | - | 1,4396 | 1,4407 | 1,4395 |
| $C\equiv N$ | - | 1,1630 | 1,1630 | 1,1634 | 1,1630 | 1,1630 | 1,1635 |
| C_2-C_3 | - | 1,5447 | 1,5441 | 1,5431 | 1,5379 | 1,5425 | 1,5504 |
| C_3-C_5 | - | 1,5470 | 1,5479 | 1,55509 | 1,5519 | 1,5420 | 1,5388 |
| | COOH-группа | | | | | | |
| $N_{Py}-C_2$ | 1,4671 | 1,4715 | 1,4681 | 1,4684 | - | 1,4654 | 1,4690 |
| C_5-N_6 | 1,4449 | 1,4379 | 1,4367 | 1,4362 | - | 1,4432 | 1,4430 |
| N_6-C_7 | 1,4396 | - | - | - | - | 1,4394 | 1,4393 |
| $C=O$ | - | 1,2304 | 1,2297 | 1,2304 | - | 1,2292 | 1,2305 |
| C_2-C_3 | 1,5443 | 1,5442 | 1,5445 | 1,5441 | - | 1,5499 | 1,5437 |
| C_3-C_5 | 1,5444 | 1,5462 | 1,5469 | 1,5477 | - | 1,5387 | 1,5482 |

В соединениях обоих типов заряд на атоме кислорода в большей степени локализован в молекулах орто-изомеров. Таким образом, дальнейший рост цепи при последующих химических превращениях будет происходить по этим двум реакционным центрам, что согласуется с литературными данными [12, 77-81].

Таким образом, в результате квантово-химического моделирования реакции N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона, а также N-(2,3-эпоксипропил)-3-циан-пиридиний-иона с метиламином в присутствии модельного растворителя установлено, что в обоих случаях, между исходными мономерами возможно образование связи C-N с незамещенной стороны α - оксидного цикла. Процесс изомеризации промежуточных аддуктов может привести к образованию N-метил- N-(1-N-пиридиний)-2-гидроксипропиламина, N-метил-N-(1-N-3-цианпиридиний)-2-гидрокси-пропиламина соответственно.

Вероятность образования указанного соединения подтверждается экспериментальными данными. Локализация переходного состояния дала положительный результат для системы пропиленоксид-метиламин.

Глава 3

МОЛЕКУЛЯРНО-ОРБИТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ N-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)-ПИРИДИНИЙ-ИОНА И ЕГО РАЗЛИЧНЫХ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ: РМЗ-расчет

При решении уравнений Рутана в приближении ССП МО ЛКАО, как известно, образуются делокализованные МО [121, 245]. Процессы химических превращений соединений представляются большей частью в терминах разрыва одних и формирования других химических связей. В связи с этим, исходные данные о делокализованных молекулярных орбиталях могут быть преобразованы в новую информацию, необходимую для описания электронной структуры соединений в терминах локализованных орбиталей. Понятие локализованных МО (ЛМО) приближает квантовомеханическое описание электронной структуры связей к интуитивным представлениям химиков о валентных парах и связывающих орбиталях. Концепция локализации основана на том, что решение уравнений Хартри-Фока для систем с закрытой оболочкой выполняется лишь при унитарном преобразовании занятых молекулярных орбиталей. По Леннард-Джонсу и Рюденбергу [130, 246] критерием максимальной локализации является условие минимального отталкивания всех электронных пар. Если при определенной симметрии молекулы ЛМО легко построить в виде эквивалентных орбиталей, то в отсутствие симметрии необходимо конкретное численное определение. В методах внутренней локализации пространственно хорошо локализованными являются два электрона на двух разных орбиталях. В методе максимального межэлектронного расстояния (по Бойсу) условием локализации МО является минимизация суммы:

$$\sum_i \langle u / r_{\mu\nu}^2 / u \rangle \quad (1)$$

где

$$\langle u / r_{\mu\nu}^2 / u \rangle = \int \varphi_i^*(\mu) \varphi_i^*(\nu) r(\mu, \nu) \varphi_i(\mu) \varphi_i(\nu) d\vartheta_\mu d\vartheta_\nu$$

Выражение (1) после математических преобразований приводит к максимизации величины

$$\sum_i \langle i / r_\mu / i \rangle \langle i / r_\nu / i \rangle.$$

В качестве других критериев степени локализации электронов могут быть использованы отдельные компоненты полной энергии, относящиеся к межэлектронному взаимодействию. Разбиение электронной энергии на составные компоненты и локализация на их основе рассматривается как метод максимальной энергии самовзаимодействия:

$$\sum_i \langle u | \frac{e^2}{r_{\mu\nu}} | u \rangle$$

В данном методе требуется вычисление N^4 интегралов двухэлектронного взаимодействия, вместо одноэлектронных интегралов в методе Бойса. Методов локализации много и они сходны по получаемым результатам.

Таким образом, локализация МО- это математический прием, унитарное преобразование матрицы канонических МО, позволяющее центрировать электронную плотность по отдельным связям, в отдельных областях пространства. В образовании двухцентровой ЛМО между соседними атомами участвует несколько различных АО, вклад которых определяет тип гибридной орбитали. Значительное концентрирование электронной плотности в определенном направлении позволяет объяснить реакционную активность центров и геометрическую ориентацию направлений связей.

Вычисления ЛМО проводили с использованием алгоритма Стюарта [247, 248], для установления структуры n-пар гетероатомов и распределения электронной плотности на связях H_2C-O и $HC-O$ эпоксидного пиридинового циклов, позволяющие определить направления протекания реакции на промежуточных стадиях, использована программа LOCAL, разработанной нами по схеме (рисунок 38, 39).

3.1. МОЛЕКУЛЯРНО-ОРБИТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПИРИДИНЗАМЕЩЕННЫХ МОНОМЕРОВ

2-цианпиридин [247]. При наличии нитрильной группы в α -положении степень локализации электронной плотности на связи между пиридиновым и эпоксидными фрагментами составляет соответственно 64,94% и 33,85% (критерий Бойса - 1,8645). Соотношение s- и p-вкладов в связевую ЛМО для атома азота равно 46,09% и 53,94%:

$$-0,5471 (2s) - 0,3036 (2p_x) - 0,5076 (2p_y) - 0,0183 (2p_z).$$

Для атома углерода вклад p-орбиталей в связь N-C составляет 81,8%:

$$-0,2483 (2s) + 0,2786 (2p_x) + 0,4460 (2p_y) + 0,0249 (2p_z).$$

3-цианпиридин [247]. Из анализа ЛМО исходного 3-цианпиридина свидетельствует, что в молекуле имеются две неподделенные электронные пары: у пиридинового атома азота и атома азота нитрильной группы. n-Пара пиридинового атома азота имеет следующий атомно-орбитальный состав МО:

$$0,8348 (2s) + 0,2744 (2p_x) + 0,4619 (2p_y),$$

что говорит о неравноценном вкладе s- и p- орбиталей в МО. Степень локализации электронной плотности n-пары составляет 98,56%, критерий Бойса равен 1,0293.

Вклад s-орбиталей в ГО составляет 70,71%, p-вклад - 29,29% подтверждая тем самым, что n-пара пиридинового атома азота имеет больше s-характер и гибридизация соответствует смешанному $s^{7/10}p^{3/10}$ типу.

Атом азота нитрильной группы, образующий две взаимно перпендикулярные π -связи и одну σ -связь с атомом углерода имеет p-электронную пару с более преимущественным s-характером в сравнении с пиридиновым атомом азота. Доля s-вклада составляет 84,27%, p-вклада - 15,73%. Гибридизация смешанного типа соответствует $s^{8/10}p^{2/10}$. Критерий Бойса по максимальному межэлектронному расстоянию равен 1,0090, что соответствует 99,55% локализации электронной плотности n-пары на данном атоме и ЛМО имеет орбитальный состав:

$$0,9160 (2s) - 0,3953 (2p_x) + 0,0166 (2p_y) + 0,0007 (2p_z).$$

3,5-дицианпиридин [247]. Введение второй нитрильной группы в качестве заместителя в положение 5 гетероцикла на 0,11% уменьшает степень локализации n-пары на пиридиновом атоме азота и не изменяет центрирования электронной плотности n-пары на нитрильном атоме азота (99,54%).

Одинаковые значения критерия Бойса - 1,0093 подтверждают равноценность положений 3 и 5 пиридинового кольца в отношении распределения электронной плотности в нитрильных группах. В атомно-орбитальном составе ЛМО n-пар атомов азота нитрильных групп в положении 3 и 5 пиридинового кольца перераспределение электронной плотности происходит лишь в пределах p-орбиталей, что в целом подтверждает вышесказанное:

$$(\text{положение 3}) \quad 0,9163 (2s) - 0,3943 (2p_x) + 0,0159 (2p_y) - 0,0012 (2p_z)$$

$$(\text{положение 5}) \quad 0,9163 (2s) + 0,2015 (2p_x) - 0,3393 (2p_y) - 0,0004 (2p_z)$$

4-цианпиридин [247]. В молекуле 4-цианпиридина, стерически более выгодного для взаимодействия с ЭХГ, степень локализации электронной плотности n-пары на атоме азота гетероцикла равна 98,63% (критерий Бойса - 1,0278), на атоме азота нитрильной группы 99,55% (критерий - 1,0090). Доля s-вклада для пиридинового атома азота в ГО составляет 70,48%, p-вклада - 29,52%, тип гибридизации смешанный- $s^{7/10}p^{3/10}$. Орбитальный состав ЛМО характеризует полную локализацию электронной плотности n-пар на соответствующих атомах:

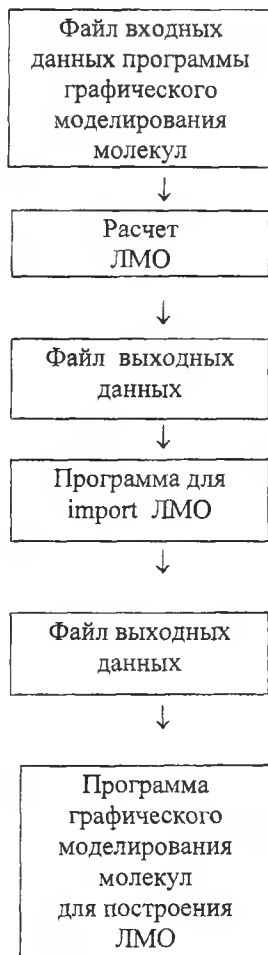


Рисунок 38 – Схема работы программы «LOCAL»

$$(N_{Py}) -0,8338 (2s) - 0,2737 (2p_x) - 0,4650 (2p_y) \\ (N_{CN}) - 0,9158 (2s) - 0,2009 (2p_x) - 0,3413 (2p_y) - 0,0003 (2p_z)$$

По результатам расчета, локализация электронной плотности на связи N-C имеет следующий состав: C- 34,32%, N- 64,46% и критерий равен 1,8751. Преобладание доли р-орбиталей обоих атомов в формировании состава ЛМО очевидно.

Никотиновая кислота [247]. При наличии в качестве заместителя карбоксильной группы в молекуле исходной никотиновой кислоты присутствуют две п-пары атомов кислорода карбонильной и гидроксильных групп. Электронная плотность локализована в них соответственно на 99,86% и 99,77% (критерии Бойса - 1,0028 и 1,0046).

Степень локализации электронной плотности п-пары на пиридиновом атоме азота равна 98,58% (критерий - 1,0290). Доля s-вклада составляет 70,80%, р-вклада - 29,20%, что показывает незначительное влияние природы заместителя на валентное состояние п-пары атома азота гетероцикла. Следует отметить, что атомно-орбитальный состав ЛМО п-пар атомов кислорода карбонильной и гидроксильных групп характеризуется отсутствием электронной плотности на $2p_z$ -орбиталях:

$$(O_{C=O}) -0,9556 (2s) + 0,1618 (2p_x) - 0,2435 (2p_y) \\ (O_{OH}) - 0,8999 (2s) - 0,2013 (2p_x) + 0,3838 (2p_y)$$

Пиридин-3,5-дикарбоновая кислота [247]. В случае пиридин-дикарбоновых кислот при симметричном 3,5- расположении функциональных групп состав ЛМО п-пары атома азота гетероцикла характеризуется также преобладающим вкладом s-орбиталей (71,03%) и меньшим вкладом р-орбиталей (28,97%):

$$(N_{Py}) 0,8364 (2s) + 0,2739 (2p_x) + 0,4586 (2p_y)$$

Таким образом, анализ атомно-орбитального состава локализованных МО исходных моно- и дизамещенных пиридин-производных показал, что п-пара пиридинового атома азота с преобладающим s-характером практически полностью центрирована на данном атоме и наличие заместителей в гетероцикле существенно не изменяет валентного состояния п-пары.

Для определения типа гибридизации и пространственной направленности неподеленной электронной пары у атомов азота в модельных исходных соединениях и α -, β -, γ -изомерах N-(2,3-эпоксипропил)-циан- и N-(2,3-эпоксипропил)-карбоксопиридиний-ионов, некоторых их дизамещенных производных квантово-химическим полумпирическим методом проводили расчеты ЛМО и гибридных орбиталей (ГО) с использованием критерия максимального межэлектронного расстояния по Бойсу [229, 273].

В связи с циклической природой эпоксидного кольца и наличием неподеленной электронной пары у атома кислорода в N-(2,3-

эпоксипропил)пиридиний-ионе и его производных для определения направления распространения электронных орбиталей и типа гибридизации квантово-химическим полуэмпирическим методом проводили расчеты ЛМО и ГО. Следовательно, проводили определение направления химической связи при перекрывании электронных орбиталей, образующих связь атомов.

3.2. ГИБРИДИЗАЦИЯ И ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ОРБИТАЛИ ИНТЕРМЕДИАТА N-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)-ПИРИДИНИЙ-ИОНА И ЕГО РАЗЛИЧНЫХ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-ион [247, 248]. Анализ ЛМО показали, что атом кислорода эпоксидного цикла в молекуле N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона имеет две НП. Атомно-орбитальный состав МО двух НП атома кислорода в модельном соединении имеет следующий состав:

$$\begin{aligned} L_1 & 0,9713 (2s) + 0,0970 (2p_x) - 0,1965 (2p_y) - 0,0911 (2p_z) \\ L_2 & -0,1252 (2s) + 0,2528 (2p_x) + 0,7161 (2p_y) + 0,0584 (2p_z) \end{aligned}$$

Атомно-орбитальный состав НП атома кислорода в молекуле N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона говорит о неравноценном характере s- и p-вкладах в МО. Степень локализации электронной плотности одной n-пары составляет 99,98 %, другая n-пара -98,53 %, критерий которого равен 1,00 и 1,03.

По программе, разработанной нами, установили, что ЛМО двух НП эпоксидного кольца почти полностью центрируются на атоме кислорода в соответствие с рассчитанной степенью локализации. При этом они не участвуют в π -сопряжении пиридинового цикла, о чем и свидетельствует распределение электронной плотности. Одна из НП L_1 атома кислорода по отношению к плоскости эпоксидного цикла располагается под углом $90,35^\circ$, а вторая n-пара L_2 образует угол равный 180° , согласно схеме построения ЛМО по программе LOCAL (рисунок 39), а угол между ними равен $89,65^\circ$.

Также рассчитана гибридизация орбиталей двух НП атома кислорода цикла в N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-ионе. При гибридизации одной из n-пар L_1 атома кислорода получили ГО смешанного типа $s^{3/10}p^{1/10}$, т.е. s-вклад составляет 75,36 %, а p-вклад 24,64 %. Другая n-пара L_2 атома кислорода при гибридизации образует ГО смешанного типа соответствующая $s^{3/10}p^{4/10}$, s-доля равна 44,88 %, p- 55,12 %.

При введении амидного или винильного заместителя в гетероцикл на двух НП атома кислорода происходит изменение распределения локализованной электронной плотности и соответственно угла между плоскостью эпоксидного кольца и двух n-пар.

N-(2,3-эпоксипропил)-карбомоилпиридиний-ионы [248]. В модельной молекуле N-(2,3-эпоксипропил)-2-карбомоилпиридиний-ионе степень

локализации электронной плотности одной НП атома кислорода составляет 99,99 % (критерий Бойса – 1,00), а вторая НП – 98,61 % (критерий Бойса – 1,03), что доказывает полную локализацию двух n-пар на атоме. Наличие амидного заместителя в α -положении показывает сокращение угла между двумя n-парами атома кислорода до $17,59^\circ$. По данным программы LOCAL, НП с орбитальным составом L_1

$$0,9706 (2s) - 0,1863 (2p_x) + 0,0805 (2p_y) - 0,1283 (2p_z)$$

к плоскости эпоксидного цикла расположена под углом $86,63^\circ$. НП L_2 состава

$$-0,1269 (2s) - 0,3318 (2p_x) + 0,6887 (2p_y) - 0,0458 (2p_z)$$

образует угол с плоскостью эпоксидного кольца $104,23^\circ$.

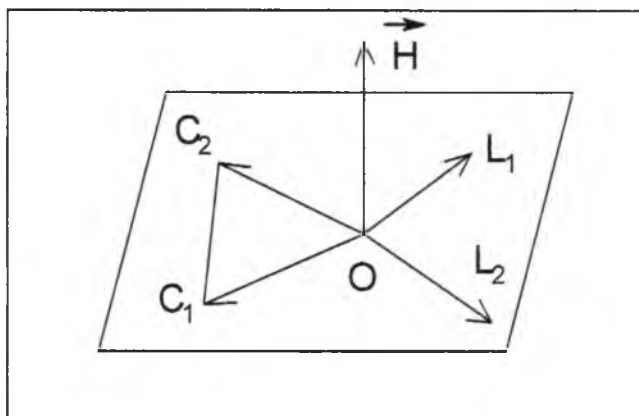


Рисунок 39 – Схема построения ЛМО двух НП атома кислорода эпоксидного цикла модельных молекул по программе LOCAL

Введение заместителя в β -положение свидетельствует о полной локализации двух НП атома кислорода на 99,99 % и 98,57 % соответственно. Критерий Бойса подтверждает локализацию электронной плотности на атоме равный 1,00 и 1,02. Значение угла между НП увеличивается до $153,03^\circ$. Плоскость эпоксидного цикла образует угол $13,66^\circ$ с L_1 – состава

$$-0,9711 (2s) - 0,0727 (2p_x) + 0,2048 (2p_y) - 0,0972 (2p_z).$$

В случае n-пары L_2 с орбитальным составом

$$-0,0085 (2s) - 0,3114 (2p_x) - 0,2768 (2p_y) - 0,9011 (2p_z)$$

образуемый угол с плоскостью эпокси-цикла равен $166,69^{\circ}$.

При наличии амидной группы в γ -положении степень локализации электронной плотности n -пар наблюдается на $99,99\%$ и $98,59\%$ на атоме кислорода и критерий Бойса составляет $1,00$ и $1,03$. Заметное изменение угла между НП атома кислорода оксиранового кольца **N-(2,3-эпоксипропил)-4-карбомоилпиридиний-ионе** не наблюдается и составляет $153,06^{\circ}$. НП с орбитальным составом L_1

$$0,9709(2s) - 0,0631(2p_x) + 0,2037(2p_y) + 0,1079(2p_z)$$

составляет угол с плоскостью оксиранового цикла $13,29^{\circ}$, а L_2 состава

$$-0,0078(2s) + 0,4151(2p_x) - 0,2875(2p_y) + 0,8549(2p_z)$$

образует угол равный $166,36^{\circ}$.

N-(2,3-эпоксипропил)-винилпиридиний-ионы [248]. При наличии в качестве заместителя пиридинового цикла винильной группы в β -положении в молекуле **N-(2,3-эпоксипропил)-3-винилпиридиний-ионе** наблюдается полная локализация двух n -пар атома кислорода по критерию Бойса равна $1,00$ ($99,95\%$) и $1,04$ ($97,82\%$) соответственно. Величина угла между НП атома кислорода равна $133,67^{\circ}$. При этом НП с орбитальным составом L_1

$$0,9585(2s) - 0,0840(2p_x) + 0,2661(2p_y) + 0,0533(2p_z)$$

к плоскости эпоксидного цикла расположена под углом $43,19^{\circ}$, а вторая n -пара L_2 образует угол $-176,86^{\circ}$:

$$0,2136(2s) + 0,1542(2p_x) + 0,1644(2p_y) - 0,9627(2p_z)$$

При введении винильной группы в γ -положении пиридинового цикла локализация НП по критерию Бойса показывает, что происходит почти полное центрирование на атоме кислорода $1,00$ ($99,98\%$) и $1,04$ ($97,80\%$). Между НП атома кислорода эпоксидного кольца угол составляет $41,04^{\circ}$. Угол между n -парой L_1

$$-0,9596(2s) + 0,1097(2p_x) - 0,2342(2p_y) - 0,1093(2p_z)$$

и плоскостью эпоксидного кольца равен $89,48^{\circ}$. Другая n -пара L_2

$$-0,1354(2s) - 0,6589(2p_x) + 0,1042(2p_y) + 0,3024(2p_z)$$

образует угол равный $130,52^{\circ}$.

Следовательно, проявление стерического эффекта зависит от положения и природы заместителя в пиридиновом кольце.

Для модельных молекул при наличии амидного или винильного заместителя

пиридинового цикла определен тип гибридизации НП атома кислорода эпоксидного цикла.

N-(2,3-эпоксипропил)-2-карбомилпиридиний-ион. G_1 - n-пары атома кислорода оксиранового кольца имеет состав, где s- вклад составляет 51,57%, p- вклад 48,43%. Тип гибридизации соответствует $s^{3/10} p^{3/10}$. G_2 - s-66,03 % и p-33,97%, а по типу гибридизации соответствует $s^{6/10} p^{3/10}$. Данный анализ гибридизации свидетельствует о смешанном характере и с преобладанием s-вклада в G_1 и G_2 НП атома кислорода.

При амидном заместителе в β -положении пиридинового цикла наблюдается вклад s-орбитали равный 48,33 %, p- вклад 51,67 %. По типу гибридизации G_1 соответствует $s^{1/2} p^{1/2}$, а G_2 - s- 46,68 % и p- 53,32 % и тип гибридизации - $s^{1/2} p^{1/2}$.

В γ -положении s- вклад G_1 составляет 46,72 %, p- вклад 53,28 %. Вторая ГО состава 48,24 % - s и 51,75 % p- вклад НП атома кислорода эпоксидного цикла. Определен тип гибридизации G_1 и G_2 $s^{1/2} p^{1/2}$, $s^{1/2} p^{1/2}$ соответственно.

N-(2,3-эпоксипропил)-винилпиридиний-ионы. При наличии в качестве заместителя пиридинового цикла винильной группы в β -положении молекулы N-(2,3-эпоксипропил)-3-винилпиридиний-иона образуются две орбитали НП атома кислорода после гибридизации следующего состава: s-вклад – 48,56 %, p-вклад 51,44 % и по типу гибридизации соответствует $s^{1/2} p^{1/2}$.

В модельной молекуле N-(2,3-эпоксипропил)-4-винилпиридиний-ионе при образовании G_1 тип гибридизации смешанного характера - $s^{5/10} p^{2/10}$ с преобладанием s-вклада – 77,11 % и p- 22,88 %. G_2 по типу гибридизации соответствует $s^{3/10} p^{4/10}$ и s-доля составляет 43,53 %, а p- 56,47 %.

При гибридизации двух НП атома кислорода в модельных молекулах при наличии заместителя наблюдаются ГО смешанного типа, что подтверждает природу двух НП атома кислорода, имеющих в составе как s- так и p- характер. Т.е. направление образования химической связи концентрируется на центрах вышеуказанных орбиталей со своими характеристиками по ЛМО и ГО. Также играет роль и природа заместителя при разных положениях с точки зрения стерических факторов.

3.3. ЛОКАЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ НА СВЯЗЯХ C–O ЭПОКСИДНОГО ФРАГМЕНТА В ИНТЕРМЕДИАТАХ N-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)-ПИРИДИНИЙ-ИОНА

В молекуле N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-ионе на связи HC-O локализована электронная плотность на двух центрах C – 43,72 %, O – 55,19 %, а на связи H₂C-O составляет C- 39,84%, O – 59,57 %. Критерий Бойса для указанных связей равны 2,02 и 1,95 соответственно. Атомно-орбитальный анализ данной связи показывает о преобладающем вкладе p-орбитали. Следовательно, разрыв C-O связи может произойти со стороны CH₂ группы трехчленного цикла. Однако, в зависимости от стерических факторов реакция может протекать по той или иной связи C-O, т.к. имеют близкие значения локализации электронной плотности.

В модельной молекуле N-(2,3-эпоксипропил)-2-карбомоил-пиридиний-ионе на связи HC-O электронная плотность локализована на C- 42,61 %, O – 56,24 % с критерием по Бойсу равным 2,00 и связь H₂C-O составляет C – 39,17 % и O – 60,25 % и критерий – 1,93.

В модельной молекуле N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбомоил-пиридиний-ионе в присутствии амидной группы в β-положении локализация электронной плотности на связи HC-O в эпоксидном цикле показывает, что доля атома C в данной связи составляет 43,53 % и O – 55,31 %. Связь H₂C-O : C- 39,31 %, O – 60,14 %.

В γ- положении амидной группы, как показывает расчет, локализация на связи HC-O имеет следующий состав: C – 43,29 %, O – 55,55 % и критерий равен 2,01. Связь H₂C-O локализована на двух центрах в соотношении C – 39,21 %, O – 60,23 % с критерием 1,93.

При введении винильной группы в гетероцикл - пиридина в модельной молекуле N-(2,3-эпоксипропил)-3-винилпиридиний-иона локализация электронной плотности на связи HC-O представлена [248] двумя центрами: C – 43,09 % и O 55,91 % с критерием по Бойсу равным 2,00 и другая связь H₂C-O составляет C- 40,28 % и O – 59,14 % соответственно.

В соединении N-(2,3-эпоксипропил)-4-винилпиридиний-иона локализация на связи HC-O двухцентровая с составом C – 43,60 % и O – 55,49 % по критерию 2,00. Связь H₂C-O локализована на атомах C – 40,75 % и O – 58,70 % и величина критерия составляет 1,95.

Во всех производных N-(2,3-эпоксипропил)-карбомоилпиридиний-иона и N-(2,3-эпоксипропил)-винилпиридиний-иона по значениям локализации на связях C-O оксиранового цикла наблюдается наибольший вклад со стороны атома кислорода с преобладанием р-вклада, особенно связи H₂C-O, что свидетельствует о предпочтительном распаде связи со стороны H₂C-O при дальнейшем химическом превращении.

По анализу данных квантово-химического расчета ЛМО и ГО можно сделать заключение об устойчивости состояния эпокси-группы к влиянию рассмотренных заместителей пиридинового цикла и предпочтительному пути разрыва H₂C-O связи и образования направления химической связи с НП атома кислорода при дальнейшем взаимодействии в модельных молекулах N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона и его производных.

В модельных промежуточных N-(2,3-эпоксипропил)-циан- и карбокси-пиридиний-ионах при реализации n-пары пиридинового атома азота в донорно-акцепторном связывании с атомом углерода метиленовой группы ЭХГ нами рассмотрена [248] связевая локализация электронной плотности. В N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-ионе локализация на двухцентральной связи N-C составляет 64,63% и 34,14% (критерий - 1,8716) для атомов азота и углерода соответственно. Анализ орбитального состава ЛМО атома азота указанной связи показали преобладание р-характера:

$$0,5418 (2s) - 0,3031 (2p_x) + 0,5107 (2p_y) - 0,0063 (2p_z).$$

Для ЛМО атома углерода метиленовой группы вклад s-орбиталей значительно меньше вклада p-орбиталей в связевую локализацию:

$$0,2499 (2s) + 0,2568 (2p_x) - 0,4604 (2p_y) - 0,0329 (2p_z).$$

Локализация на связи N-C для N-(2,3-эпоксипропил)-3,5-дицианпиридиний-иона, как показывает расчет [247, 248], имеет следующий состав: N - 65,25%, C - 33,51%, с критерием Бойса - 1,8583. Вклад p-орбиталей пиридинового атома азота в связевую ЛМО (53,73%) превышает вклад s-орбиталей (46,25%). Наличие второй нитрильной группы, вследствие эффекта сопряжения, оттягивает электронную плотность из пиридинового кольца и участие атома азота в связевой локализации незначительно возрастает.

В состав промежуточных интермедиатов N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона входит эпоксидное кольцо, содержащее атом кислорода с двумя n-парами, направленность и локализация которых обуславливает образование химической связи на последующих стадиях реакции.

3.4. ПРОСТРАНСТВЕННАЯ ОРИЕНТАЦИЯ n-ПАР И ТИП ГИБРИДИЗАЦИИ В МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ИНТЕРМЕДИАТАХ N-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)-ПИРИДИНИЙ-ИОНА

Уточнение пространственной ориентации n-пар и типа гибридизации атома кислорода проведено с целью выяснения роли нитрильной группы как заместителя и определения раскрытия оксиранового цикла со стороны связи C-O в молекулах дицианзамещенных производных.

В случае N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона оценка локализации электронных n-пар атома кислорода составляет [247] 99,95% и 97,81%. Центрирование электронной плотности n-пар на атоме кислорода, согласно критерия Бойса 1,0011 и происходит полностью без остаточных явлений на соседних атомах. Две n-пары атома кислорода состава

$$\begin{aligned} L_1 & 0,9586 (2s) - 0,0992 (2p_x) - 0,2652 (2p_y) - 0,0216 (2p_z) \\ L_2 & 0,0197 (2s) + 0,1852 (2p_x) - 0,0769 (2p_y) + 0,9682 (2p_z) \end{aligned}$$

показывают преобладающую долю s-вклада (91,93%) для первой и p-вклада (97,77%) для второй n-пары и соответственно $s^{9/10} p^{1/10}$, $s^{1/10} p^{9/10}$ смешанный тип гибридизации. Расчет углов, образуемых n-парами атома O с плоскостью оксиранового цикла, составляет 163,39° для L_1 и 15,36° L_2 , следовательно, n-пары не находятся в одной плоскости с H₂C-O и HC-O связями (рисунок 40).

По данным программы LOCAL, угол между направлениями обеих n-пар равен 148,04° и присоединение последующих молекулярных фрагментов будет происходить в соответствии с направленностью гибридных орбиталей. Наличие второй нитрильной группы в молекулах N-(2,3-эпоксипропил)-3,5-дицианпиридиний-иона не влияет на степень локализации n-пар атома O (99,98% и 97,79%), критерии Бойса равны 1,0004 и 1,0456 соответственно.

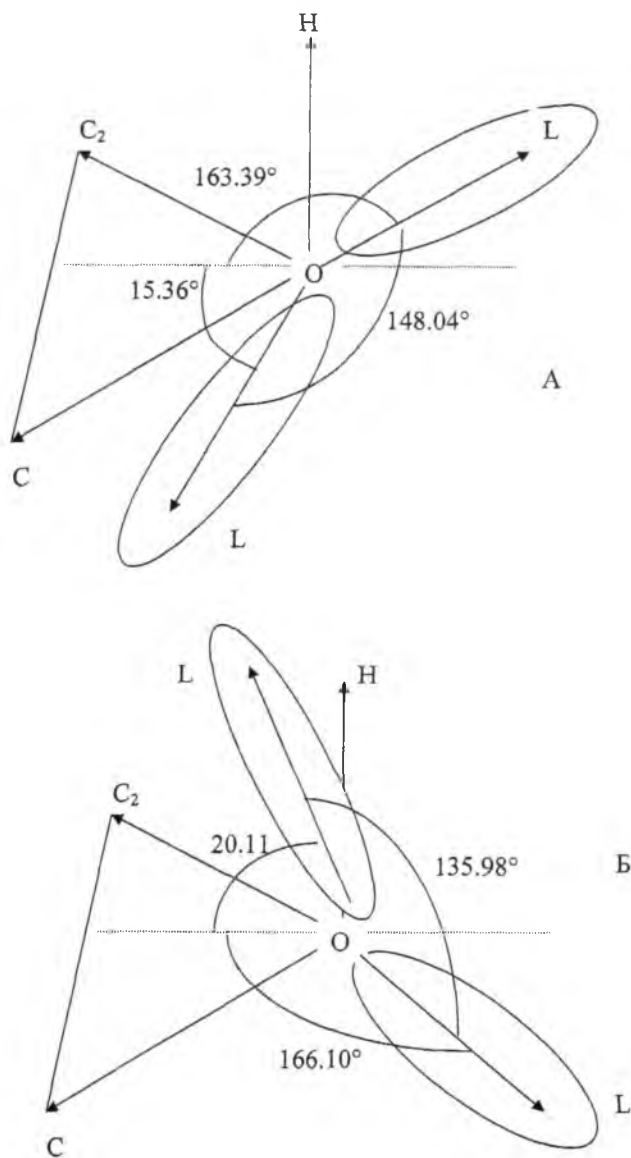


Рисунок 40 – Направленность ЛМО неподеленных пар атома кислорода в промежуточном N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-ионе (А), N-(2,3-эпоксипропил)-2-циан-5-винилпиридиний-ионе (Б).

Состав LMO двух n-пар свидетельствует, что тип гибридизации остается смешанным:

$$\begin{aligned} L_1 & 0,9596 (2s) - 0,2559 (2p_x) - 0,0465 (2p_y) - 0,1063 (2p_z) \\ L_2 & 0,0062 (2s) - 0,3735 (2p_x) + 0,1052 (2p_y) + 0,9096 (2p_z) \end{aligned}$$

В молекуле N-(2,3-эпоксипропил)-2-циан-5-винилпиридиний-иона [247] степень концентрации электронных n-пар атома O составляет 97,74% и 99,98%, критерий Бойса – 1,0467 и 1,0004 соответственно. Состав n-пар атома O также подтверждает большой s-вклад в ГО для первой n-пары и p-вклад для второй n-пары, тип гибридизации соответствует $s^{9/10} p^{1/10}$ и обратное соотношение для L₂:

$$\begin{aligned} L_1 & -0,9597 (2s) - 0,1972 (2p_x) + 0,1028 (2p_y) - 0,1715 (2p_z) \\ L_2 & -0,0041 (2s) - 0,6883 (2p_x) - 0,2520 (2p_y) + 0,6634 (2p_z). \end{aligned}$$

Угол L₁ и L₂ с плоскостью эпоксидного цикла составляет 20,11° и 166,10° соответственно. Величина угла между направлениями обеих n-пар атома кислорода равна 135,98°.

На основании вычисленных углов и уточнения пространственной ориентации электронных n-пар атома O в промежуточных соединениях следует, что в соответствии с определенными параметрами и направленностью наиболее вероятно взаимодействие на следующем этапе химических превращений.

Таблица 28 – Энергетические характеристики фронтальных орбиталей и теплоты образования моно - и дизамещенных N-(2,3-эпоксипропил)-цианпиридиния, N-(2,3-эпоксипропил)-карбоксихпиридиния

| Параметр | Монозамещенные | | | Дизамещенные | | |
|-----------------------------|----------------|----------|----------|--------------|----------|----------|
| | орто- | мета- | Пара- | 2,5- | 2,6- | 3,5- |
| CN-группа | | | | | | |
| ΔH _f кДж/моль | 954,77 | 929,21 | 928,88 | 1126,02 | 1145,17 | 1105,36 |
| E _{взмо} , кДж | -1451,06 | -1447,20 | -1468,43 | -1455,88 | -1455,87 | -1464,57 |
| E _{нсмо} , кДж | -574,06 | -558,62 | -5,9677 | -575,98 | -610,72 | -589,49 |
| COOH-группа | | | | | | |
| ΔH _f кДж/моль | 433,41 | 430,10 | 438,85 | 96,49 | 149,25 | 158,00 |
| E _{взмо} , кДж | -1462,64 | -1507,54 | -1453,95 | -1459,74 | -1432,73 | -1474,21 |
| E _{нсмо} , кДж | -564,41 | -567,30 | -590,46 | -584,67 | -605,89 | -603,96 |

Как известно [121], в результате решения уравнений Хартри-Фока определяют систему делокализованных молекулярных орбиталей. Количественная оценка электронодонорных и электроноакцепторных свойств соединений с различными заместителями сводится к определению

энергетических характеристик МО. Однако из всех КМО исследуемых систем, наибольший интерес в этом отношении представляют ВЗМО и НСМО.

Установлено [223], что при введении в π -систему электроноакцепторных заместителей энергия всех МО понижается. При этом влияние заместителей проявляется в уменьшении π -донорных и увеличении π -акцепторных свойств соединений. Так как гетероатом пиридинового типа обладает определенной π -недостаточностью, то логично предположить, что промежуточные продукты, образующиеся при взаимодействии ЭХГ с моно- и дизамещенными пиридинпроизводными также будут обладать определенными донорными или акцепторными свойствами.

Приведенные в таблице 28 данные показывают, что молекулы модельных продуктов имеют более низколежащие граничные орбитали по сравнению с модельным N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-ионом.

Анализ энергии верхней занятой молекулярной орбитали показывает [247], что $E_{ВЗМО}$ возрастает при переходе от N-(2,3-эпоксипропил)-4-цианпиридиния к промежуточному N-(2,3-эпоксипропил)-2-цианпиридиний-иону. В дизамещенных цианпиридиний-производных $E_{ВЗМО}$ максимальна для 3,5-изомера и существенно различается для других изомеров. При переходе к монозамещенным пиридинкарбонovým производным значения $E_{ВЗМО}$ изменяются в следующей последовательности: пара- > мета - > орто-.

Энергия НСМО ароматических гетероциклов понижается по мере увеличения числа атомов азота в составе молекулярной системы. Такая тенденция наблюдается в продуктах взаимодействия ЭХГ с пиридинпроизводными при переходе от моно- к дизамещенным цианпиридинам. Разность $E_{НСМО}$ составляет 35,08 кДж. Для данного ряда дизамещенных модельных цианпиридин-производных изменение значений энергии НСМО (кДж) выглядит следующим образом:

| | | |
|---------|---------|---------|
| 2,6- | 2,5- | 3,5- |
| -610,72 | -606,85 | -589,49 |

Наибольшей электроноакцепторностью характеризуется молекула N-(2',3'-эпоксипропил)-2,6-диганпиридиния. Среди моно-цианзамещенных модельных соединений акцепторные свойства N-(2,3-эпоксипропил)-4-цианпиридиний-иона незначительно превышают свойства N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона. В ряду промежуточных продуктов ЭХГ и пиридинмонокарбонových кислот электроноакцепторные свойства выше других у N-(2,3-эпоксипропил)-4-карбоксихиридиния. Среди пиридиндикарбонových производных значение $E_{НСМО}$ максимально, и следовательно, электроноакцепторные свойства наибольшие, у 3,5- изомера.

Относительно высокое расположение по значениям энергии НСМО в монозамещенных производных по сравнению с дизамещенными позволяет предположить, что в первом случае образующиеся σ - комплексы будут более стабильными и прочными. Следовательно, в моно- и дизамещенных

интермедиатах ЭХГ и производных пиридина путем локализации электронной плотности методом Бойса по связи С-О эпоксидного цикла установлено преобладание р-вклада орбиталей со стороны атома кислорода.

Таким образом, анализ расчета ЛМО по программе LOCAL еще раз подтверждает возможность сохранения эпоксидных групп в N-глицидил-пиридиний-хлоридных интермедиатах, а также свидетельствует о наибольшей вероятности распада их со стороны незамещенного атома углерода $\text{CH}_2\text{-O}$ связи, что согласуется с экспериментальными данными.

Результаты квантово-химических расчетов реакций ЭХГ и производных пиридина внедрены в учебный процесс в качестве нового курса «Компьютерная химия» для студентов химического факультета КазНУ имени аль-Фараби.

Глава 4

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИНТЕРМЕДИАТОВ ПИРИДИНА И ЭПИХЛОРИДИНА МЕТОДАМИ ПМР, ИК И УФ – СПЕКТРОСКОПИИ

4.1. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПИХЛОРИДИНА И 3-ЦИАНПИРИДИНА МЕТОДОМ ПМР

В связи с исследованием структуры промежуточного продукта взаимодействия эпихлоридрина с третичными аминами - пиридина и его производных с помощью экспериментальных резонансных методов, нами определена направленность химического превращения. В данной работе использовали [212] метод ЯМР ^{13}C и ^1H для модельной системы эпихлоридрин-пиридин во времени. Записаны спектры двойной смеси эпихлоридрин-пиридин через различные промежутки времени после смешивания реагентов. Для смеси эпихлоридрин- пиридин записаны:

а) спектры ЯМР ^1H - 9 спектров с интервалами 12 - 15 мин и 1 спектр через 68 ч. 40 мин; б) спектры ЯМР ^{13}C - 3 спектра с интервалами 30 - 45 мин и 1 спектр через 68 ч. 40 мин.

Прежде, чем дать оценку происходящим во времени изменениям смеси интерпретировали спектры каждого компонента. Так как в первые часы после смешения компонентов никаких изменений в спектрах не происходит, то они представляют спектры чистых исходных компонентов.

Интерпретация спектров пиридина не представляет затруднений, так как пиридин используют в спектроскопии ЯМР в качестве растворителя, химические сдвиги его С- и Н- атомов имеются в справочниках и руководствах по ЯМР [249-253]. Спектр ЯМР ^1H пиридина - химические сдвиги α , β и γ атомов Н соответственно: 8,50; 7,07; 7,46 [254]; 8,50; 7,10; 7,50 [249]; раствор в CCl_4 - 8,60; 7,00; 7,60 [255]; раствор в DMSO - 8,29; 6,77; 7,15 м.д.[255]. Константы спин-спинового взаимодействия (КССВ): $J_{\alpha/\beta}$ -4,88; $J_{\alpha/\gamma}$ -1,24; $J_{\beta/\gamma}$ -7,67 Гц [249]. Хотя химические сдвиги зависят от его растворителя, но зависимость эта, как правило, невелика (исключением являются случаи

образования прочных комплексов и водородных связей). Таким образом, в смеси пиридина с ЭХГ отнесение сигнала резонансов протонов пиридина не представляет затруднений: сигнал с химическим сдвигом 8,54 м.д. относится к двум α -атомам водорода, сигнал с химическим сдвигом 7,23 м.д. - двум β -атомам водорода и однопротонный сигнал с химическим сдвигом 7,62 м.д. - γ -протону водорода. В спектре проявляются только большие КССВ - взаимодействие β, γ - протонов - 7,20 Гц и α и β - протонов - $\approx 5,00$ Гц.

По литературным данным химические сдвиги α , β , γ атомов углерода в спектре ЯМР ^{13}C пиридина равны соответственно 149,70; 123,60; 135,50 [249]; 150,6; 124,50; 136,40 [249]. В смеси пиридина с ЭХГ химические сдвиги α, β, γ атомов С составляют соответственно 149,80 (C_2 и C_6), 123,80 (C_3 и C_5) и 135,90 м.д. (C_4). Кроме того, в этой же области имеется сигнал дейтеробензола - триплет с химическим сдвигом 127,80 м.д.

Отнесение резонансных сигналов ЭХГ сделали на основании расчетных спектров и анализа констант спин-спинового взаимодействия протонов. Для расчета химических сдвигов протонов имеется значительное число методов. Эти методы не претендуют на высокую точность, но позволяют оценить порядок величины химических сдвигов протонов.

Расчеты спектров ЯМР ^1H эпихлоргидрина проводили для большей надежности по целому ряду методов - а) Джефрейса, б) Примаса, в) Арндта, Эрнста и Боммера, в) Штрелова, г) Шулеры, описание которых приводятся в монографиях по ЯМР спектроскопии [250-253], а также на основании спектра близкого к ЭХГ модельного соединения - α -оксида пропилена. В приведенной литературе [81] спектры ЯМР ^1H α -оксида пропилена имеются сигналы с химическими сдвигами 1,24 (дублет, J₆, 3H), 2,80 (мультиплет, 1H), 2,59 (дублет дублетов J₆ и 5,00 Гц, 1H) и 2,23 м.д. (дублет триплетов). Таким образом, трехпротонный сигнал 1,24 м.д. относится к метильной группе, мультиплет 2,80 м.д. - к метинному водороду при C_2 , а два оставшихся - к двум магнитно-неэквивалентным протонам метиленовой группы оксиранового цикла.

Известно, что у производных оксида этилена все протоны имеют химический сдвиг 2,54 м.д. [249, 251], константа взаимодействия геминальных протонов равна 4,00 - 6,30 Гц [249], константа взаимодействия цис-протонов - 2,00 - 3,50 Гц, транс-протонов 3,00 - 5,00 Гц [249]. Таким образом, протон метиленовой группы α -оксида пропилена с химическим сдвигом 2,59 м.д. (КССВ 5,00 Гц) расположен в транс- положении (H_b) к метинному протону (H_c), а протон с химическим сдвигом 2,23 м.д. (КССВ 2,50 Гц) - в цис-положении (H_a).

Согласно литературным данным [252] вклад дезэкранирования атомом хлора α - метиленовой группы составляет $2,30 \pm 0,08$ м.д., β -группы - $0,53 \pm 0,08$ м.д. Таким образом, расчет ЯМР ^1H спектра эпихлоргидрина, исходя из спектра α -оксида пропилена и инкрементов атома хлора, дает для метиленовой группы рядом с хлором 3,54 м.д., для метинного протона 3,33 м.д. и для метиленовой группы оксиранового цикла остается соответственно 2,59 и 2,23

м.д. (таблица 29).

В реальном спектре ЭХГ [211] (в смеси с пиридином) имеются сигналы с химическими сдвигами 3,70 (J 11,80; 3,70 Гц), 3,44 (J 11,80; 6,60 Гц), 3,16 (J 6,60; 4,50; 3,70; 8,40 Гц), 2,77 (J 4,50; 4,50 Гц) и 2,59 м.д. (J 4,50 и 2,40 Гц).

Таким образом, все протоны эпихлоргидрина магнитно-неэквивалентны. Н_c вызывает сомнения, что мультиплет с химическим сдвигом 3,16 м.д. относится к протону при С₂ (Н_c), сигнал которого расщеплен четырьмя протонами. Теперь остается определить принадлежность высокопольных и низкопольных сигналов.

Анализ приведенных в таблице 29 расчетов спектра ЯМР ¹Н ЭХГ показали, что методы 1, 3, 4 и 5 не позволяют надежно дифференцировать протоны хлорметильной группы и метиленовой группы оксиранового цикла. Среди них только метод 2 и «полурачетный» метод 6 (расчет исходя из близкого по структуре модельного соединения - α-оксида пропилена) позволяют сделать вывод, что низкопольные сигналы 3,70 и 3,44 м.д. принадлежат хлорметильной группе, а высокопольные 2,77 и 2,59 м.д. - метиленовой группе оксиранового цикла. Аналогичный вывод, но с меньшей надежностью можно сделать и на основании комбинации методов 3, 4, 5 с методом 2.

Таблица 29 – Расчет химических сдвигов спектров ЯМР ¹Н ЭХГ различными методами (м.д.) [236, 252]

| № | Метод расчета | Химические сдвиги протонов при атомах углерода, | | |
|---|---------------------------------------|---|---|--|
| | | м.д. | | |
| | | 1 | 2 | 3 |
| | | $\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{Cl} \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array}$ | | |
| | | 1 | 2 | 3 |
| 1 | Шулери [250] | 3,25 | - | 3,43 |
| 2 | Джефрейс [251] | 2,90 | 3,40 | 3,60 |
| 3 | Примас, Арндт, Эрнст, Боммер [252] | 3,54 (2,84) | 3,97 (3,27) | 3,17 |
| 4 | Штрелов [250] | 3,51 (2,81) | 3,77 (3,07) | 3,28 |
| 5 | Метод 5 [252] | 3,70 (3,00) | 3,73 (3,03) | 3,65 |
| 6 | Метод 6 [81] | 2,59 (2,23) | 3,33 | 3,5 |
| 7 | Наши экспериментальные значения [211] | 3,70 (J11,80; 3,70 Гц) 3,44 (J11,80; 6,90 Гц) | 3,16 (J9,90; 4,50; 3,70; 2,40 Гц) | 2,77 (J4,50; 4,50 Гц) 2,59 (J4,50; 2,40 Гц) |

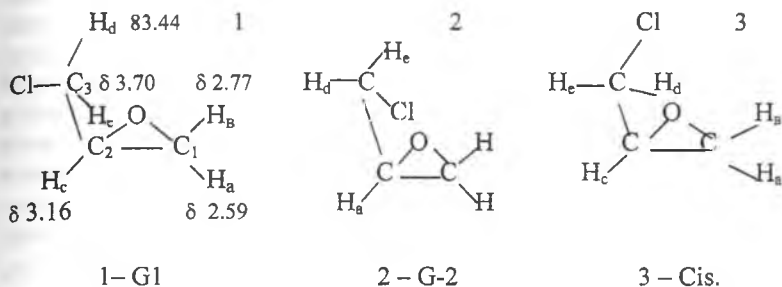


Рисунок 41 – Структура конформеров ЭХГ по данным ПМР

Анализ констант спин-спинового взаимодействия (J) подтверждает, что оба низкопольных сигнала принадлежат одной метиленовой группе (общая геминальная константа 11,80 Гц), а оба высокопольных - к другой метиленовой группе (общая геминальная константа 4,50 Гц).

С другой стороны известно [249], что КССВ геминальных протонов метиленовой группы оксиранового цикла существенно меньше (4,00 - 6,30 Гц), чем КССВ геминальных протонов метиленовой группы нециклических или ненапряженных циклических соединений 10,00 - 15,00 Гц). Отсюда возникает еще одно независимое и надежное доказательство того, что высокопольные сигналы 2,77 и 2,59 м.д. (КССВ 4,50 Гц) относятся к метиленовой группе оксиранового цикла, а низкопольные сигналы 3,70 и 3,44 м.д. (КССВ 11,80) - к метиленовой группе, соединенной с атомом хлора. Известно, что в системе оксиранового цикла КССВ цис- протонов равна 2,00 - 3,50 Гц, а КССВ транс- протонов - 3,00 - 5,00 Гц [249]. На этом основании можно сделать вывод, что протон метиленовой группы с химическим сдвигом 2,59 м.д. (КССВ 4,50 и 2,40 Гц) находится в цис- положении на к метинному протону Hc, а протон с химическим сдвигом 2,77 м.д. (КССВ 4,50 Гц) - в транс-положении Hb (аналогично у α -оксида пропилена цис-протон Ha имеет химический сдвиг 2.23 м.д. и КССВ 6,00 и 2,50 Гц, а транс-протон Hb - химический сдвиг 2,59 м.д. и КССВ 5,00 и 6,00 Гц).

Для отнесения сигналов хлорметильной группы ClCH_2 - рассмотрим возможные конформации ЭХГ.

По данным неэмпирических расчетов, проведенные нами в [194], ЭХГ может существовать в виде трех конформеров - 1 (G1), 2 (G2) и 3 (Cis) (рисунок 41). В конформации 1 атом хлора находится в транс-положении по отношению к атому углерода C_1 , атом водорода (H_e) при C_3 проектируется в створ диэдрального угла $\text{H}_e - \text{C}_2 - \text{C}_1$, а атом водорода (H_d) проектируется на атом кислорода, так как углы в оксирановом цикле в среднем равны 60° ($\angle \text{COC} = 61^\circ$, $\angle \text{CCO} = 59^\circ$).

В конформации 2 атом хлора проектируется в створ угла $\text{H}_c - \text{C}_{(2)} - \text{C}_{(1)}$, а в

конформации 3 он проектируется на атом кислорода.

Конформация 3 вследствие сильного отталкивающего взаимодействия трех несвязанных электронных пар атома хлора и двух несвязанных электронных пар кислорода оксиранового цикла будет иметь большую внутреннюю энергию, чем конформации 1 и 2. Поэтому конформация 3 практически не может реализовываться. Из трех конформеров энергетически наиболее выгодной является конформация 1(G1), в которой атом хлора имеет минимальные стерические затруднения, при этом электроотрицательные атомы хлора и кислорода в наибольшей степени будут удалены друг от друга. Хотя наблюдается образование конформации 2, доля ее будет существенно меньше, так как атом хлора, проектирующийся в диэдральный угол $H_c-C_{(2)}-C_{(1)}$, будет испытывать повышенное отталкивающее взаимодействие с находящимся в цис-положении атомом углерода $C_{(1)}$. Возможно, что вследствие особенности геометрии оксиранового цикла наиболее стабильная каноническая конформация 1 реально будет несколько искажена: вследствие отталкивания сильно сближенных атомов водорода H_d и кислорода произойдет некоторый поворот хлорметильной группы вокруг связи $C_{(3)}-C_{(2)}$. Таким образом, атом водорода H_e сдвинется в проекции диэдрального угла $H_c-C_{(2)}-C_{(1)}$ в сторону атома углерода $C_{(1)}$, при этом атом хлора займет положение, близкое к трансoidalному, относительно биссектрисы угла $C_{(1)}C_{(2)}O$.

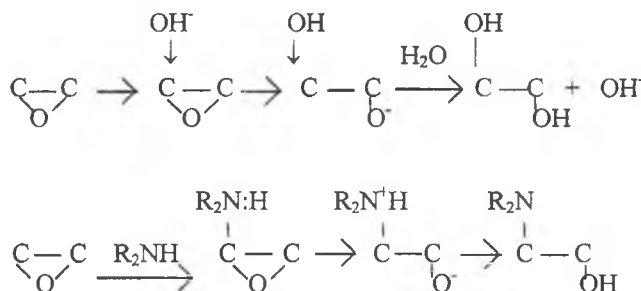
Поскольку молекула эпихлоргидрина будет существовать в предпочтительной конформации 1, и, возможно, в небольшой доле в конформации 2, атомы H_e и H_d , занимая разные положения относительно атомов кислорода и водорода H_c , будут иметь разные константы спин-спинового взаимодействия с атомом H_c . При этом атом водорода (H_d), находящийся в транс-положении к атому H_c , должен иметь большую КССВ, а атом водорода (H_e), находящийся в цис-положении, - меньшую. На этом основании сигнал с химическим сдвигом 3,40 м.д. и КССВ 11,80 и 6,90 Гц принадлежит атому водорода H_d , а сигнал с химическим сдвигом 3,70 м.д. и КССВ 11,80 и 3,70 Гц - атому водорода (H_e). Это отношение согласуется с предположением, что атом водорода (H_d), находящийся вблизи атома кислорода, вследствие экранирующего эффекта кислорода будет иметь меньший химический сдвиг (83,44 м.д.), чем удаленный от кислорода атом водорода (H_e) (δ , 3,70 м.д.).

Таким образом, на основании расчетов, корреляций химических сдвигов и констант спин-спинового взаимодействия проведено полное отнесение сигналов в спектре ЯМР 1H эпихлоргидрина с пространственной структурой и определено его конформационный состав.

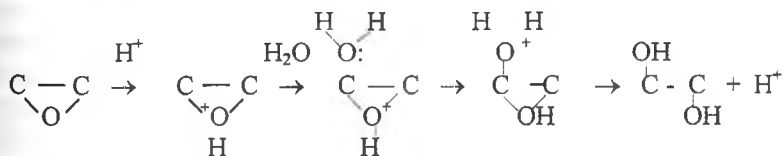
В работах [188, 256] сообщалось об исследовании конформационных особенностей ряда глицидных производных методом ЯМР высокого разрешения. В ряде соединений с общей формулой $R-CH_2N_B - EP$ ($EP = -C^*H'CH_2O$ - эпоксидный цикл) проведен анализ температурной зависимости химических сдвигов протонов H_A и H_B и представлены результаты анализа температурной зависимости КССВ.

α -Оксиды по характеру связей формально являются простыми циклическими

эфирами. Однако по химическим свойствам они резко отличаются от типичных как нециклических, так и таких ненапряженных циклических эфиров, как тетрагидрофуран и тетрагидропиран. Причина этого отличия - очень сильное напряжение в трехчленном кислородном цикле: углы в цикле равны примерно 60° [194, 210], в то время как угол C-O-C в не напряженных простых эфирах равен 110° [249]. При этом оксирановый цикл сильно поляризован - отрицательный заряд сосредоточен на атоме кислорода, а положительный - на атомах углерода.



Прочность C-O связи сильно ослаблена, о чем свидетельствует, например, легкая рацемизация оптических антиподов эпихлоргидрина при простой перегонке при атмосферном давлении. Следствием этого является легкое раскрытие цикла с присоединением полярных радикалов. Так, при действии HCl, воды, спиртов и аминов на замещенные α -оксиды этилена легко образуются соответствующие замещенные этиленхлоргидрина, гликоля, эфиры гликолей и аминоспирты. Эти реакции катализируются кислотами и основаниями. Механизм их заключается в присоединении частицы со свободной парой -



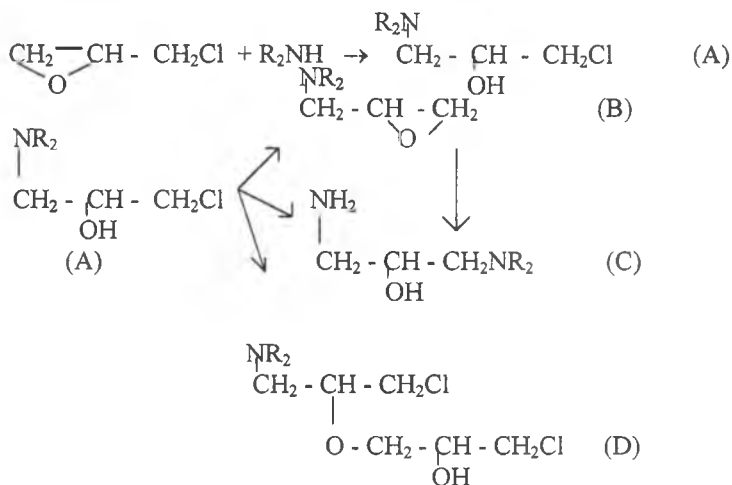
аниона основания к положительному концу диполя - атому углерода, с одновременным разрывом цикла или первоначальному присоединению положительного иона или кислоты Льюиса к отрицательному концу диполя - атому кислорода. После чего облегчается присоединение частицы, несущей электронную пару к положительному концу диполя - атому углерода, с одновременным разрывом цикла.

В случае основного катализа частица присоединяется предпочтительно к менее затрудненному, более гидрогенизованному углеродному атому, в случае кислотного катализа - наоборот, к менее гидрогенизованному, в меньших

пространственных затруднениях более гидрогенизованного атома и в более слабой связи кислорода с менее гидрогенизованным атомом углерода [257].

В ЭХГ имеется еще один реакционный центр – атом хлора хлорметильной группы, по химическому поведению сходный с окисью этилена [258]. Как показывает эксперимент, при действии первичных аминов, легко реагирующих с галоидалкилами, в первую очередь амин все же реагирует с оксирановым циклом.

Этот первичный продукт реакции А в зависимости от условий может отщеплять HCl с восстановлением оксиранового цикла В. Эта реакция легче идет при низкой температуре при действии оснований или избытка амина, либо реагирует со второй молекулой амина. Кроме того, указанный реагент вступает в реакцию как галоидалкил с образованием диаминопропанола С, этот же диаминоспирт может образоваться и на холоду через аминопропиленоксид В.



Первичный продукт – 3-хлор-1-амино-пропанол-2, имея еще одну реакционную группу-гидроксильную, может присоединяться ко второй молекуле ЭХГ с образованием соответствующего простого эфира Д. Таким образом, первичный продукт – 3-хлор-1-амино-пропанол-2 в зависимости от условий может претерпевать различные превращения:

- 1) OH-группа реагирует с атомом Cl с образованием α-оксида;
- 2) атом Cl реагирует со второй молекулой амина с образованием диамина;
- 3) OH-группа реагирует со второй молекулой этиленгликоля с образованием простого эфира.

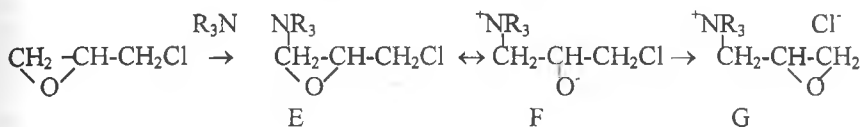
Следовательно, в зависимости от условий (степень замещения амина, соотношения реагентов, температуры, растворителя) могут образоваться как простые низкомолекулярные, так и очень сложные, высокомолекулярные соединения [65, 224, 259].

Рассмотрим механизм реакции ЭХГ с третичными аминами более

подробно. При взаимодействии ЭХГ с третичными аминами образуются соли соответствующих четвертичных глицидиламинов.

Учитывая, сказанное выше о реакционной способности ЭХГ предполагаем, что третичные амины реагируют с ним по единой общей схеме. Первичным продуктом реакции является его комплекс с третичным амином за счет свободной электронной пары амина.

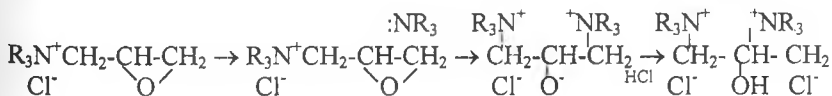
Раскрытие оксиранового цикла в комплексе приводит к образованию биполярного иона (возможно, что эти два продукта находятся в определенном равновесии). В случае вторичного амина протон присоединяется к отрицательно заряженному атому кислорода, в результате чего образуется



устойчивое соединение - третичные амины. В случае третичного амина происходит взаимодействие отрицательно заряженного кислорода с CH_2Cl - группой, при этом восстанавливается оксирановый цикл, а хлор превращается в хлорид-ион с образованием хлорида четвертичного соединения - триалкил-глицидил-аммоний - хлорида.

При присоединении второй молекулы третичного амина к оксирановому циклу образующееся диаммонийное соединение существует в бионной форме и переходит в дихлорид четвертичного диаммониевого производного только при действии HCl .

Как видно из спектров смесей ЭХГ с пиридином (рассчитанное по интенсивностям сигналов исходное соотношение ЭХГ:пиридин равно 1,0:0,4, но к концу опыта количество пиридина в растворе существенно уменьшается), в смесях не наблюдается образования новых соединений. Спектры, записанные через 12, 85 и 115 мин после смешения практически идентичны. Слабый сигнал при δ 3,75 м.д. первоначально имевшейся примеси, интенсивность которого примерно в 50 раз меньше интенсивности сигналов ЭХГ сдвигается в сторону

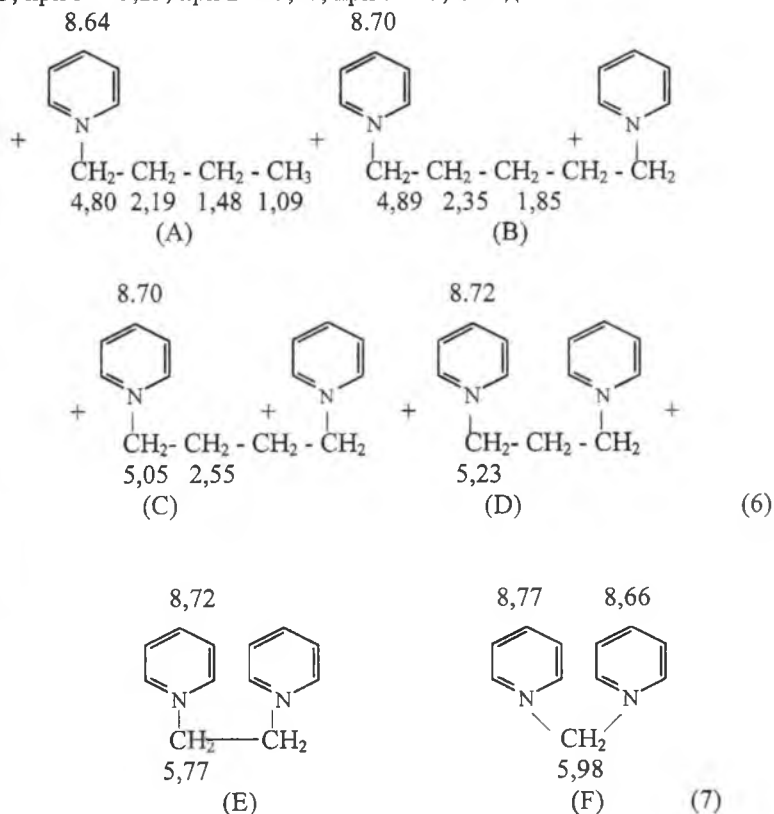


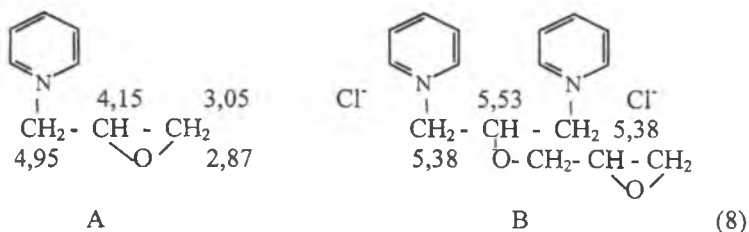
сильного поля, под сигнал водорода ЭХГ с химическим сдвигом 3,70 м.д. В спектре, записанном после смешения при комнатной температуре через трое суток (68 ч 40 мин) появляется две группы сигналов в низкочастотной области пиридина и высокочастотной области ЭХГ, причем обе группы сигналов сдвинуты в сторону более слабого поля, что говорит об образовании соединений с очень сильно дезэкранирующими заместителями. Химические сдвиги пиридиновой группы сигналов свидетельствуют о том, что появившиеся соединения являются солями замещенных пиридиния. Таким образом,

Для проверки следует сравнить химические сдвиги появившихся в спектре ЯМР ^1H сигналов с химическими сдвигами протонов, рассчитанными для ожидаемых соединений. Однако расчеты эти невозможны, так как ни в одном из описанных методов расчета нет инкрементов радикала пиридиния.

В литературе [254] ряд замещенных пиридиниевых соединений, которые дают возможность оценить дезэранирующий эффект пиридиниевого радикала, могут служить модельными соединениями для расчета спектров ЯМР ^1H предполагаемых продуктов реакции ЭХГ с пиридином.

Из пиридиниевых катионов, химический сдвиг протонов на конце цепочки, замещенной пиридиниевым радикалом, составляет 4,80 м.д. (7A), в то время, как химический сдвиг протонов на незамещенном конце, удаленном на четыре углеродных атома, равен всего 1,09 м.д. Почти такой же химический сдвиг при двух пиридиниевых радикалах, разделенных пятью углеродными атомами – 4,89 м.д. (7B). При сближении пиридиниевых радикалов химический сдвиг α -углеродных атомов увеличивается: при 5 углеродных атомах – 4,89, при 4 – 5,05, при 3 – 5,23, при 2 – 5,77, при 1 – 5,89 м.д.



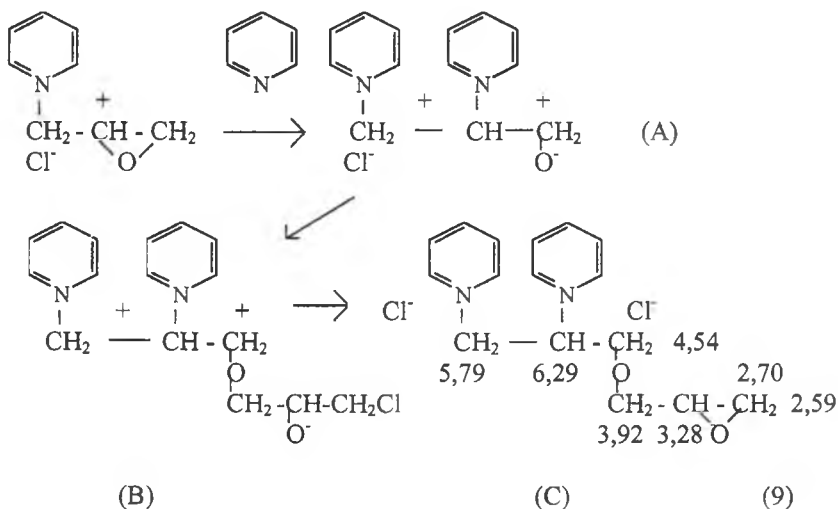


Расчет химических сдвигов хлорида N-(2,3-эпоксипропил)пиридиния (5B) показывает, что присутствие в продукте реакции этого соединения хотя и возможно, но не может объяснить наличие в спектре сигналов с большими химическими сдвигами. Соединение 5D имеет сдвиги примерно того же порядка.

Рассмотрение результатов вычисления химических сдвигов соединения (8B) позволяет объяснить наличие в спектре химических сдвигов до 5,40 – 5,50 м.д., но не объясняет самый большой химический сдвиг – 6,03 м.д.

Анализируя ряд дипиридиний-алкилов можно отметить, что наибольшие химические сдвиги имеет дипиридиний-этан (7E). Возможно ли образование производных такого типа при взаимодействии ЭХГ с пиридином?

Это вполне вероятно, учитывая что радикал пиридиния, обладая электроноакцепторным эффектом, будет оттягивать электроны по алкильной цепи и тем самым увеличивая положительный заряд на углероде C₂. Это может способствовать присоединению пиридина в положение 2 эпоксидного цикла (9A):



Действительно, образование 1,2-дипиридиниевого производного вытекает также из анализа низкопольной (пиридиновой) части спектра. Как видно из спектра, в смеси остается исходный пиридин и наряду с ним появляются соответствующие сигналы протонов пиридиниевого цикла: для γ -протонов сигнал с химическим сдвигом 8,58 м.д., для двух β -протонов - с химическим сдвигом 8,13 м.д., а для α -протонов - два сигнала с химическим сдвигом 9,20 и 9,30 м.д.

Сравнивая 1,3 и 1,2 -дипиридиналканы (7D, 7E) можно заметить, что при сближении пиридиниевых радикалов химические сдвиги β - и γ -протонов цикла различаются мало - всего на 0,05 м.д. (сигналы β - и γ -протонов на спектре становятся умеренными), а для α -протонов различие более существенное - 0,15 м.д. Это приводит к появлению двух типов α -протонов: пика с химическим сдвигом 9,20 м.д. - он соответствует по химическому сдвигу α -протонам 1,3 -дипиридиниего производного и пика с химическим сдвигом 9,30 м.д., соответствующего α -протонам 1,2-дипиридиниевого производного (химические сдвиги 1,3 -дипиридиний пропана и 1,2-дипиридиний этана равны соответственно 9,22 и 9,37 м.д.). По площадям сигналов можно оценить соотношение 1,3- и 1,2- дипиридиний производных типов (8B) и (9C): 1,2-дипиридиниевое производное (9C) составляет примерно 30 - 35 % от общего количества пиридиниевых солей. Следует отметить, что монопиридиниевого производного (7A) с химическим сдвигом порядка 9,02 м.д. (химические сдвиги сигналов β - и γ -протонов 8,23 и 8,70 м.д. практически не отличаются от соответствующих сигналов 1,3- дипиридиниевого производного 8,28 и 8,72 м.д.) в смеси очень мало - его сигнал с химическим сдвигом около 9,05 м.д. едва заметен.

На основании подробного анализа спектров ЯМР ^{13}C , ^1H системы ЭХГ-пиридин можно сделать вывод [211] о возможности образования промежуточного продукта N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона по двум механизмам через несколько стадий. Дальнейшее взаимодействие промежуточного продукта N-(2,3-эпоксипропил)пиридиний-иона с ЭХГ приводит к полимеризации по эпоксидным группам с образованием полиэпихлоргидрина. При взаимодействии N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона с протоно-содержащими соединениями образуются продукты поликонденсации. Нами показано [211], что продукты полимеризации и поликонденсации могут также образоваться через 1,2- или 1,3-дипиридиний алканы.

4.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПИХЛОРГИДРИНА С 3-ЦИАНПИРИДИНОМ МЕТОДАМИ ИК И УФ-СПЕКТРОСКОПИИ

На основании теоретических результатов квантово-химического исследования механизма промежуточных стадий реакции N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона с ЭХГ и алифатическими аминами

можно прогнозировать получение конечного продукта с известными свойствами и структурой. Экспериментальные подтверждения образования предполагаемых полиэлектролитов с амфотерными свойствами получены нами при синтезе полимеров на основе цианпиридинов, пиридинкарбоновых кислот и их амидов, 2-циан-5-винилпиридина, ЭХГ и алифатических полиаминов (ПЭИ, ПЭПА) [208, 260-262].

Высокая реакционная способность ЭХГ по отношению к гетероциклическим азотсодержащим соединениям определила возможность синтеза ряда азотсодержащих полимеров с анионо- и катионообменными свойствами. Синтез пиридинсодержащих ионитов представляет значительный интерес, поскольку способ получения полимеров путем взаимодействия ЭХГ с производными пиридина эффективен.

Модельную реакцию ЭС и ПВП исследовали [260] методами ИК- и УФ-спектроскопии с применением эквимольной смеси ДГЭЭ и 4ВП. Через 1 ч нагревания при 70°C исходная прозрачная жидкость становится желтой и интенсивность ИК-полос поглощения внеплоскостных колебаний C-N (822 см^{-1}) в 4ВП и эпоксидного кольца ДГЭ (920 см^{-1}) уменьшаются на 50% и появляются новые полосы иона 4-этилпиридиния, 1560 и 1640 см^{-1} , интенсивность которых усиливается с увеличением продолжительности нагревания. В УФ-спектре полупродуктов конденсации ДГЭ с 4ВП появляется сильное поглощение пиридиниевой соли в области 254 нм .

В структуре 3-ЦП имеется два потенциальных реакционных центра: нитрильная группа и третичный атом пиридинового цикла. У азота пиридинового цикла неподеленная пара электронов, являющаяся обычно реакционным центром, расположена на гибридованной sp^2 -орбитали, лежащей в плоскости гетероцикла [263], а в сопряжении с π -электронами находится четвертый электрон атома азота, расположенный на чистой p -орбитали, ось которой перпендикулярна плоскости цикла. Это означает, что в 3-ЦП имеет место p - π сопряжение. Азот нитрильной группы находится в несколько ином состоянии. Здесь его n -пара электронов расположена на $2s$ -уровне, т.е. имеет сферическую симметрию, в отличие от тригональной симметрии орбитали в случае sp^2 -гибридованного атома азота гетероцикла. σ -связь нитрильной группы образована из q -валентного электрона атома углерода (в состоянии гибридизации sp) и p -валентного электрона атома азота, π -связи- из $2p$ -электронов атома углерода и $2p$ -электронов атома азота [264]. При этом $2p$ -орбитали π -связей взаимно перпендикулярны, а σ -связь нитрильной группы и σ -связь C-C в группировке C-C \equiv N расположены на одной прямой. Одна из π -связей находится в сопряжении с π -электронами пиридинового гетероцикла. Необходимо отметить, что неподеленная пара электронов азота нитрильной группы частично разрыхляет и дестабилизирует C \equiv N связь. Поэтому, любое акцептирование n -пары нитрильной группы ведет к упрочнению связи C \equiv N и, как следствие, повышению значения частоты валентного колебания $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$. С другой стороны, любое донирование электронов на нитрильную связь, в том числе и через сопряженную π -систему пиридина

понижает значение частоты ν_{C-N} [265]. Таким образом, значение частоты $\nu_{C=N}$ является чутким индикатором состояния и взаимодействия нитрильной группы.

Молекула ЭХГ характеризуется двумя реакционными центрами: эпоксициклом и подвижным хлором в алкилхлоридной группе. Эпоксидный цикл значительно напряжен из-за слишком маленьких валентных углов, равных 61° [194]. Это приводит к значительному ослаблению С-О-С-эфирной связи, что и определяет относительную легкость разрыва этой связи эпоксицикла. Более электроотрицательный кислород оттягивает на себя электронную плотность, что приводит к появлению на атомах углерода эпоксицикла дробного положительного заряда $+\delta$. Исходя из сравнения данных расчетов делается вывод, что во всех рассчитанных производных окиси этилена, в том числе и в ЭХГ, заселенность С-О связи оксидного кольца заметно ниже, чем заселенность всех прочих связей молекулы. Следовательно, С-О связь слабее остальных и должна разрываться в первую очередь, что подтверждается экспериментальными данными [2].

Необходимо отметить, что при формальной насыщенности трехчленного оксиранового цикла фактическое проявление им свойств ненасыщенности является удивительным фактом, хотя выражена она несколько меньше, чем в случае истинной кратной связи. Однако, это в значительной степени определяет характер реакционной способности α -оксидных соединений. Для α -оксидов, как и для ненасыщенных соединений характерна реакция присоединения и полимеризации [266, 267]. С развитием спектроскопических методов исследования в химии природа ненасыщенности α -оксидов была установлена по сходству электронной структуры этих соединений с ненасыщенными молекулами. Для α -оксидов наблюдается bathochromный сдвиг электронных полос поглощения, что свидетельствует о наличии в молекулах содержащих оксидный цикл электронов, менее прочно связанных в сравнении с электронами, занимающими σ -орбиты [268].

Таким образом, особенности свойств оксида этилена и его производных объяснимы не только наличием в них напряжения и искажения валентных углов ее атомов, но и своеобразным распределением валентных электронов по структурным элементам оксидного кольца. Гибридизацию атомов, участвующих в образовании цикла считают близкой к sp^2 -состоянию, что совпадает с гибридизацией орбиталей атома азота пиридина. Два электрона из трех гибридных идут на образование связей с двумя атомами водорода. Электронное облако третьего sp^2 -электрона каждого атома направлено к центру цикла и обеспечивает связь между его атомами. Оставшийся электрон каждого атома цикла находится в p -состоянии, и оси их облаков расположены в плоскости цикла. Незначительное перекрытие p -облаков приводит к возможности образования связи с соседними атомами, и такая связь имеет характер π -связи. Гипотеза о строении трехчленных циклов базируется на экспериментальном материале, который является подтверждением основной идеи о том, что углеродные атомы трехчленных циклов близки по своей природе и состоянию к тригональным. Важным подтверждением тому является

способность циклов к сопряжению с π -связями. Наличие этого эффекта показывает, что в С-атомах циклов присутствуют почти чистые р-орбиты. Действительно, сопряжение возможно в случае бокового перекрывания 2р-орбиталей соседней ненасыщенной группировки. Необходимо отметить и роль атома кислорода, который обуславливает свойства оксида этилена, отличающиеся от свойств циклопропана и простых эфиров. Кислород является электроотрицательным, в то же время имеет склонность отдавать электрон и переходить в новое валентное состояние (оксониевое), придающее молекулам кислые свойства. Молекула ЭХГ имеет еще один реакционный центр: подвижный атом хлора, который в соответствующих условиях легко отщепляется.

Исходя из анализа структуры реагентов и их электронного строения логично предположить, что первичный акт взаимодействия 3-ЦП и ЭХГ будет происходить через тригональную неподеленную пару электронов атома азота пиридинового гетероцикла и более замещенный «тригональный» атом углерода эпоксицикла с образованием активированного комплекса с переносом заряда. Затем эпоксицикл будет раскрываться и атом углерода, образовавший комплекс с переносом заряда, образует ковалентную связь с атомом азота гетероцикла, который при этом, приобретая положительный заряд вызывает отщепление атома хлора с другого конца молекулы ЭХГ и восстановление оксиранового цикла на этом конце молекулы ЭХГ. Образовавшийся новый эпоксицикл в дальнейших актах взаимодействия с молекулами 3ЦП и ЭХГ будет приводить к образованию олигомерного продукта с разной степенью полимеризации и разными концевыми группами, учитывая, что в реакционной смеси находятся и молекулы этанола. Нитрильная группа, по-видимому, в данных условиях непосредственно в реакцию вступать не будет. Такова предполагаемая схема взаимодействия 3-ЦП с ЭХГ в присутствии этилового спирта.

Для выяснения механизма реакции ЭХГ с цианпиридинами проводили исследование модельной системы 3-ЦП-ЭХГ методами ИК-, КР- и УФ-спектроскопии. т.к. в совокупности они позволяют проследить за всеми изменениями в системе, как на электронном так и на колебательном уровне. С целью проверки чистоты исходных мономеров, идентификации и отнесения полос поглощения в спектрах, для выявления аналитических линий, необходимых для контроля за ходом реакции, нами были сняты спектры исходных ЭХГ и 3ЦП. Отнесения ИК- и КР- спектров как для ЭХГ, так и для 3ЦП практически совпадают (таблица 30), то в дальнейшем анализировали, в основном ИК- спектры, в которых отчетливо прослеживаются все полосы поглощения, относящиеся к реакционным центрам, которыми являются эпоксицикл, связь С-Cl хлорметильной группы, атом азота и нитрильная группа $C\equiv N$ пиридинового гетероцикла. Молярное соотношение исходных реагентов в системе ЭХГ-3ЦП- C_2H_5OH составляет 2:1:0,25 соответственно.

Исследуемая система ЭХГ-3ЦП- C_2H_5OH оказалась весьма удачной, поскольку колебательные (ИК-, КР-) спектры 3ЦП и ЭХГ практически не перекрывались и в спектре смеси видны отчетливо. Это позволило следить во времени за изменениями частот и интенсивностей полос всех реакционных

центров. Этанол в смеси было значительно меньше, чем других реагентов, то его полос поглощения в спектре исходной смеси и последующих по времени практически не было видно, что не усложняло спектры. В УФ-спектрах электронного поглощения полосы исходных реагентов не перекрывались и легко идентифицировались (рисунки 42, 43).

Спектр электронного поглощения кристаллического ЗЦП записывали в виде раствора в этаноле (таблица 30 и рисунку 42А). Спектр состоит из полосы с максимумом при 263 нм. На полосе имеются также плечи при 260, 266 и 271 нм, отражающие колебательную структуру полосы. Из значения частот следует, что полоса при 263 нм является полосой поглощения ароматического гетероцикла (пиридинового цикла), то есть полосой π - π^* переходов.

Таблица 30 – Колебательные спектры 3- цианпиридина и ЭХГ

| 3- цианпиридин | | | | ЭХГ | | |
|----------------|-----------------------|-----------------------|--|-----------------------|----------------------|--|
| | ИКС, см^{-1} | СКР, см^{-1} | Отнесения | ИКС, см^{-1} | СКР см^{-1} | Отнесения |
| 1 | - | 160 | $\gamma_{\text{C}=\text{N}}$ | | | |
| 2 | - | 177 | $\beta_{\text{C}=\text{N}}$ | 410 | 418 | β_{CCl} |
| 3 | - | 359 | $\gamma_{\text{C}=\text{N}}$ | 440 | 445 | - |
| 4 | 392 | 398 | $\delta_{\text{C}-\text{C}}$ | 519 | 525 | - |
| 5 | 472 | 474 | α_{CCC} | 696 | 699 | - |
| 6 | 552 | 556 | $\delta_{\text{C}-\text{C}}$ | 724 | 726 | α_{CCL} |
| 7 | 632 | 632 | α_{CCC} | 760 | 764 | $\beta_{\text{OCH}}, \beta_{\text{CCH}}$ |
| 8 | 704 | 704 | $\delta_{\text{C}-\text{C}}$ | 780 | 780 | - |
| 9 | 780 | 781 | γ_{CH} | 856 | 855(848) | α_{CO} |
| 10 | 808 | 822 | γ_{CH} | 902 | 908 | α_{CC} |
| 11 | 910 | 920 | γ_{CH} | 928 | 930 | β_{CCH} |
| 12 | 936 | 935 | γ_{CH} | 964 | 964 | α_{CO} |
| 13 | 976 | 980 | γ_{CH} | 1040 | - | β_{CCH} |
| 14 | 1128 | 1179 | β_{CH} | 1085 | 1094 | $\beta_{\text{OCH}}, \beta_{\text{CCH}}$ |
| 15 | 1184 | 1190 | $\nu_{\text{C}-\text{CN}}$ | 1136 | 1140 | - |
| 16 | 1216 | 1211 | $\nu_{\text{C}-\text{CN}}$ | 1196 | 1216 | - |
| 17 | 1240 | 1244 | $\nu_{\text{C}-\text{C}}, \beta_{\text{CH}}$ | 1260 | 1257 | α_{CC} |
| 18 | 1345 | 1345 | $\nu_{\text{C}-\text{C}}$ | 1400 | 1400 | α_{CCH} |
| 19 | 1424 | 1424 | $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ | 1432 | 1437 | - |
| 20 | 1472 | 1477 | $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ | 1450 | - | α_{HCH} |
| 21 | 1564 | 1567 | $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ | 1480 | 1483 | α_{HCH} |
| 22 | 1588 | 1590 | $\nu_{\text{C}=\text{C}}$ | 1640 | - | - |
| 23 | 2232 | 2233 | $\nu_{\text{C}=\text{N}}$ | 2928 | 2930 | α_{CH} |
| 24 | 3064 | 3066, 3098 | ν_{CH} | 3008, 3064 | 3010, 3079 | $\alpha_{\text{CH}} (\text{CH}_2)$ |

Нитрильная группа $C\equiv N$ поглощает значительно при более коротких длинах волн (< 160 нм) и потому не перекрывает диапазон спектра от 250 нм и до видимой области спектра, необходимый для идентификации происходящих химических превращений. В работе [269] приведены данные по электронному поглощению и другим спектрам ряда цианбензолов и цианпиридинов, совпадающие с нашими данными.

В спектре электронного поглощения ЭХГ видна сильная полоса при 225 нм (таблица 30 и рисунок 42В), затем слабая полоса с максимумом при 260 нм и совсем слабая полоса при 371 нм, отражающая, как было отмечено выше, некоторую ненасыщенность оксиранового кольца или наличие слабосвязанных электронов.

Реакционная смесь (рисунок 43), простоявшая при комнатной температуре трое суток, приобретает оранжевый цвет, что свидетельствует о сильном поглощении в сине-зеленой области видимого диапазона спектра. Запись реакционной смеси производили в кювете толщиной 0,2 см, без разбавления, чтобы исключить влияние растворителя. В спектре электронного поглощения исследуемого раствора присутствуют три новые полосы сильного поглощения с максимумами 270 нм, 305 и 374 нм. Указанные максимумы принадлежат продукту взаимодействия ЭХГ и ЗЦП. Необходимо отметить, что в видимом диапазоне спектра (400-800 нм) нет самостоятельной полосы поглощения, обуславливающей окраску реакционной смеси. Цвет смеси определяется интенсивным поглощением на полосе 374 нм, длинноволновое крыло которой простирается в сине-зеленую область видимого диапазона и дает сильное поглощение в интервале 400-550 нм.

В первые минуты, часы и сутки после приготовления исходной реакционной смеси (ЭХГ:ЗЦП: $C_2H_5OH=2:1:0,25$) колебательные и электронные спектры смеси, находящейся при комнатной температуре не претерпевают каких-либо изменений относительно спектров исходных реагентов, т.е. спектры смеси являются аддитивной суммой спектров исходных веществ.

Полоса валентного колебания нитрильной группы $\nu_{C=N}$ фиксируется на частоте 2232 см^{-1} в ИК- и 2233 см^{-1} в КР- спектрах как для исходного кристаллического ЗЦП, так и для его раствора в ЭХГ или реакционной смеси ЭХГ : ЗЦП : C_2H_5OH . Данная полоса находится в диапазоне спектра, свободном от других колебаний, имеет достаточную интенсивность и использована в качестве аналитической линии.

Полоса валентного колебания связи $C-Cl$ в ИК- и КР- спектрах достаточна интенсивна и имеет частоту $724-726\text{ см}^{-1}$. Она характерна и не перекрывается с другими полосами ЗЦП и ЭХГ. Для эпоксидного цикла наиболее интенсивными являются полосы валентных колебаний ν_{C-C} (1260 см^{-1}), ν_{C-O} (964 и 856 см^{-1}), которые в дальнейшем используются в качестве индикаторов наличия и взаимодействия эпоксицикла. Еще одним из реакционных центров является азот гетероцикла ЗЦП. Если взаимодействие ЭХГ и ЗЦП будет происходить через азот пиридинового цикла, то это приведет к появлению положительного заряда на атоме азота гетероцикла и

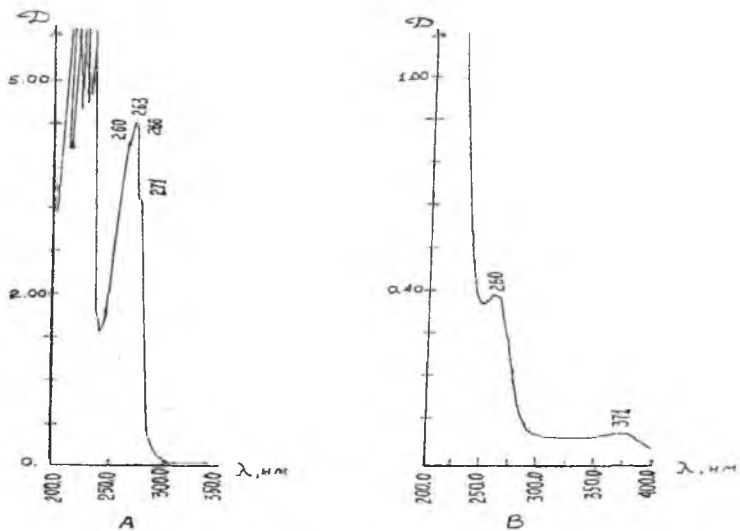


Рисунок 42 – УФ-спектры исходных 3-цианпиридина (А) и ЭХГ (В)

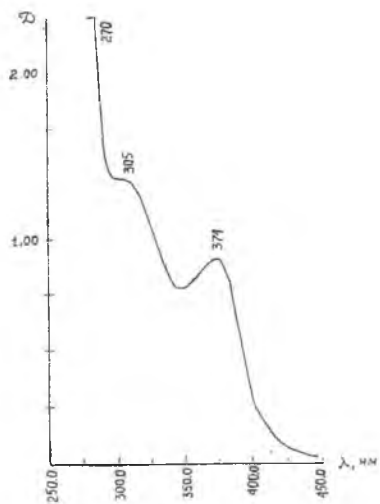


Рисунок 43 – УФ-спектры реакционной смеси 3ЦП:ЭХГ:С₂Н₅ОН (1:2:0,25), время – 72 ч.

превращению последнего в катион пиридиния, который имеет характерные и интенсивные полосы валентных колебаний $\nu_{C=C}$ кольца, расположенные по частоте выше аналогичных полос для незаряженного кольца пиридина. Обычно эти полосы проявляются на частотах 1588, 1628, 1640 и 1664 см^{-1} . Например, для молекулы цетил-пиридиний-бромида полосам катиона пиридиния соответствуют частоты колебания в области 1584, 1628 и 1640 см^{-1} .

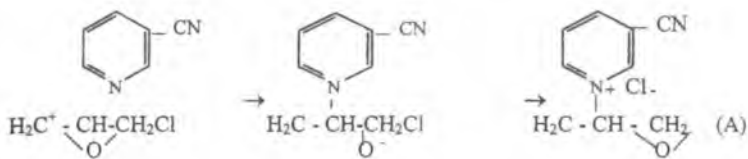
При исследовании бесцветной реакционной смеси ЭХГ : ЗЦП : $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в течение первых двух суток цвет смеси не изменялся. На третьи сутки реакционная смесь приобрела желтый цвет, что свидетельствует о прохождении реакции.

Однако, ИК-спектр данной жидкой смеси, как и в первые минуты после приготовления смеси, представляет собой аддитивную сумму спектров исходных веществ. Это означает, что основная масса исходных веществ еще не прореагировала. О появлении нового соединения в этой смеси свидетельствуют слабые, но заметные полосы при 2192 см^{-1} и 1640 см^{-1} (рисунок 44). Первая полоса с частотой 2192 см^{-1} появляется вблизи и на фоне сильной полосы 2232 см^{-1} от нитрильной группы ЗЦП. Эта полоса с пониженной на 40 см^{-1} частотой по сравнению с $\nu_{C\equiv N}$ ЗЦП, очевидно, принадлежит нитрильной группе.

В работе [265] показано, что понижение частоты нитрильной группы происходит в результате увеличения электронной плотности на связи $\text{C}\equiv\text{N}$ через π -сопряженную систему ароматического кольца. Следовательно, появление в спектре реакционной системы и постепенное увеличение интенсивности полосы нитрильной группы с $\nu_{C\equiv N}$, равной 2192 см^{-1} , взамен полосы с частотой 2232 см^{-1} исходного ЗЦП, указывает, с одной стороны, на сохранение тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$ в продукте реакции, а с другой стороны, свидетельствует о присоединении к пиридиновому циклу сильного донорного заместителя, каковым и является молекула ЭХГ.

Место присоединения заместителя указывает полоса 1640 см^{-1} , которая, без сомнения, относится к катиону пиридиния. Одновременное появление этих двух полос однозначно свидетельствует об образовании связи через атом азота гетероцикла, т.е. ЗЦП взаимодействует с ЭХГ через атом азота пиридинового кольца. Если бы ЗЦП реагировал с ЭХГ через нитрильную группу с раскрытием тройной связи $\text{C}\equiv\text{N}$, то соответствующая полоса поглощения исчезла бы из ИК-спектров и появились другие полосы, чего в нашем случае не происходит.

Присоединение ЭХГ к ЗЦП может происходить либо через раскрытие эпоксицикла, либо за счет отщепления подвижного атома хлора. Однако, однозначно ответить на этот вопрос нельзя, так как в ИК- спектрах реакционной смеси еще присутствуют полосы эпоксицикла и полосы связи $\text{C}-\text{Cl}$ хлорметильной группы ЭХГ. Но независимо от того, с какого конца молекулы ЭХГ происходит взаимодействие, образуется одно и то же соединение, имеющее следующую структуру (А):

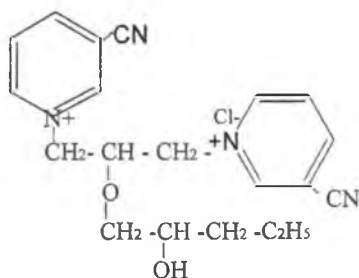


Изменение цвета реакционной смеси от бесцветного до желтого и в дальнейшем переход в темно-красный свидетельствует о том, что взаимодействие ЭХГ и ЗЦП имеет скрытый период индукции, в течение которого, видимо, образуется промежуточный активированный комплекс. Исходя из строения и реакционной способности молекул ЭХГ и ЗЦП можно предположить, что таким активированным комплексом будет комплекс с переносом заряда через неподеленную пару электронов атома азота пиридинового гетероцикла и метиленовый атом углерода эпоксицикла.

С увеличением времени контакта до 5 – 6 суток (рисунок 44), по мере накопления продукта, интенсивность новой нитрильной полосы 2192 см^{-1} и полос катиона пиридиния возрастает, что говорит о количественном увеличении числа структурных фрагментов соединения (В). Одновременно с этим падает интенсивность всех полос поглощения исходных реагентов и появляются новые полосы, отвечающие продукту реакции.

Из анализа вышесказанного следует, что в течение 5-6 суток в спиртовой среде наблюдается процесс полимеризации промежуточных продуктов с образованием олигомера.

Наряду с полосой нитрильной группы 2192 см^{-1} и полосами катиона пиридиния при $1660, 1628, 1590, 1565\text{ см}^{-1}$, в конечном продукте присутствуют полосы простой эфирной связи С-О-С нескольких типов, также полосы СН-валентных колебаний от CH_3 -, CH_2 - и CH - групп. Полоса поглощения гидроксильной группы OH появляется в спектрах за счет взаимодействия эпоксидной группы полупродукта и молекулы спирта. Исходя из анализа ИК-спектра конечного продукта и спектров промежуточных соединений, снятых в разные по времени моменты протекания реакции, предложена формула конечного продукта со следующими концевыми группами (В):



В структуре (В) отчетливо видны два типа эфирных фрагментов:

- а) $-(\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH})-$, б) $-(\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2)-$

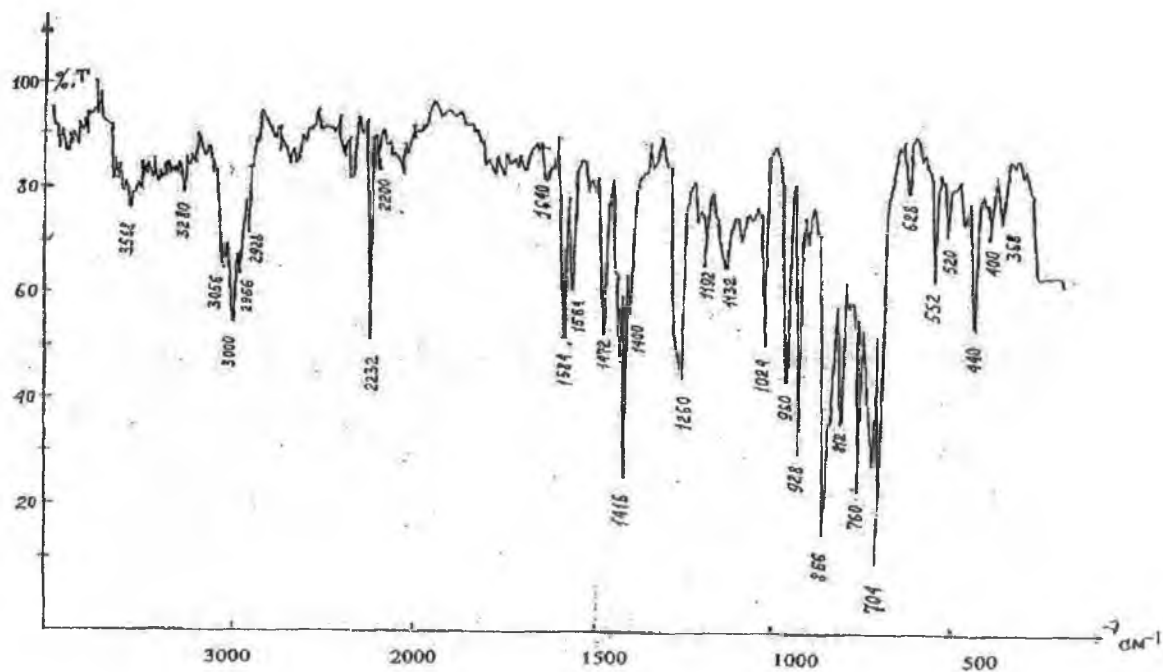


Рисунок 44 – ИК спектр реакционной смеси ЗЦП:ЭХГ:С₂Н₅ОН (1:2:0,5), время – 73 ч.

146

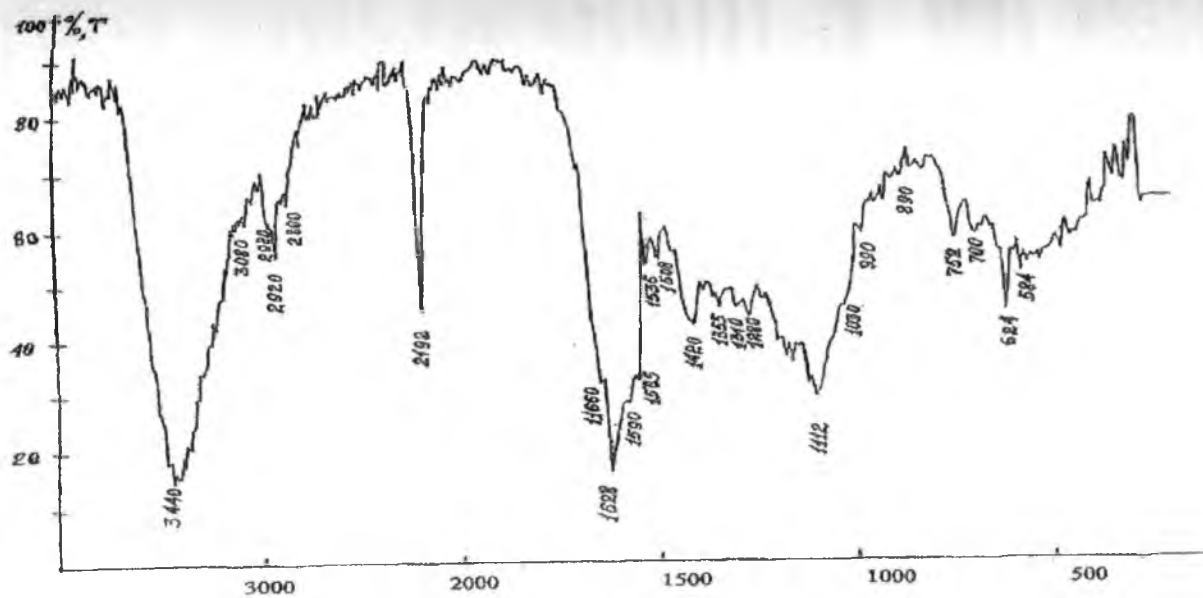


Рисунок 45 – ИК спектр реакционной смеси ЗЦП:ЭХГ:С₂Н₅ОН (1:2:0,5), время – 96 ч.

147

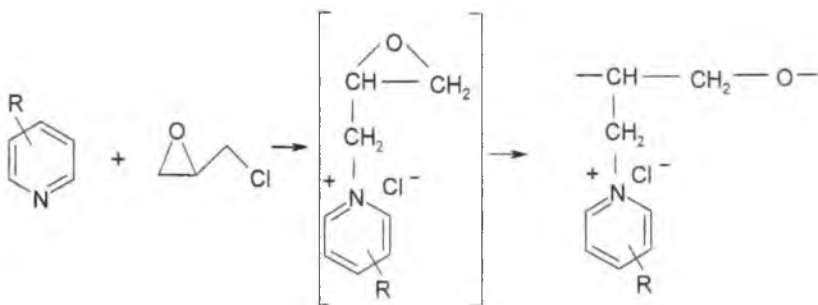
которым соответствуют полосы поглощения со следующими частотами 1112, 1130 и 1060 см^{-1} . Широкая интенсивная полоса валентных колебаний ОН-групп имеет максимум при 3400 см^{-1} , а широкая полоса деформационных колебаний связанной группы ОН (водородные связи) проявляются в диапазоне 800-300 см^{-1} , при этом на ее контуре видны пики других колебаний. Полосы СН-валентных колебаний для гетероцикла наблюдаются при 3080, 3040 см^{-1} и 2980 (СН-), 2920 (СН₂-) и 2860 (СН₃-) см^{-1} для алифатических фрагментов олигомера (рисунк 45).

Таким образом, впервые методами ИК- и УФ- спектроскопии установили механизм образования продуктов реакции ЭХГ и цианпиридинов, протекающий с образованием активированного комплекса и сохранением эпоксидной группы, которая в дальнейшем превращается в водорастворимый олигомер.

5. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНО- И ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ

Эпоксидные соединения, являющиеся простейшими представителями мономеров циклического типа, и полимеры, полученные на их основе, широко используются в химико-фармацевтической, авиационной и космической технике, гидрометаллургии для очистки сточных вод, лакокрасочной и других отраслях промышленности [19].

Ранее нами синтезированы продукты взаимодействия ЭХГ с пиридинкарбоновыми кислотами, или их производными [207, 214-216, 270, 271] по следующей принципиальной схеме:



где R= -COOH, -CONH₂, -CN.

При этом было предположено, что реакция протекает через промежуточную стадию образования нестабильных солей пиридина [216]. Конечные продукты обладают сорбционными и поверхностно-активными свойствами. Так, при использовании 0,0001%-ного водного раствора олигомера на основе ЭХГ и пиколиновой кислоты степень разложение накипи составляет

95% [207]. В аналогичных условиях растворимость накипи при использовании цетилпиридиний-бромиды не превышает 40%.

Анализируя результаты квантово-химического моделирования реакции ЭХГ и пиридина, а также аминирование модельного соединения можно сделать вывод о возможности образования конечного продукта с заранее заданными структурами и свойствами, т.к. проблема синтеза таких материалов, сочетающих необходимые физико-химические свойства, по-прежнему актуальна.

Поэтому нами разработаны эффективные методы синтеза ионообменных полиэлектролитов на основе полупродуктов конденсации ЭХГ с производными пиридинкарбоновых кислот с последующим отверждением в присутствии алифатических полиаминов.

5.1. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСТВОРИМЫХ И СЕТЧАТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭХГ И ПРОИЗВОДНЫХ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ПОЛИАМИНАМИ

Аниониты на основе полупродуктов конденсации ЭХГ и цянпиридинов с полиаминами [272-275]. С целью получения сетчатых ионитов с карбоксильными, амидными или нитрильными группами, образовавшиеся полупродукты взаимодействия ЭХГ и производных пиридинкарбоновых кислот сшивали с ПЭИ и ПЭПА.

Для выяснения воздействия различных факторов на физико-химические характеристики полиэлектролитов изучено влияние природы аминирующего и сшивающего агентов, соотношение реагирующих компонентов и температуры реакции поликонденсации.

В зависимости от соотношения исходных количеств аминов и ЭХГ процесс поликонденсации может протекать с различной эффективностью (таблица 31). Исследования проводили в интервале соотношений ЦП:ЭХГ=1:3, ЦП:ПА=1:3 (моль). Как видно из данных таблицы 32, варьирование количества полиамина (ПЭИ, ПЭПА) до 3 молей на 1 моль ЦП увеличивает емкость по 0,1 н раствору HCl для анионита на основе 3ЦП:ЭХГ:ПЭИ (ПЭПА) = 1:2:1-3 от 4,82 (4,27) до 6,23 (5,52) мг-экв/г.

Сорбционная емкость полиэлектролита на основе 4ЦП: ЭХГ:ПЭИ (ПЭПА) для указанного соотношения составляет 4,48-6,32 и 4,01-4,73 мг-экв/г соответственно. Значения емкости сорбента на основе 2,5-диЦП изменяются аналогично. Сое сорбента с ПЭИ составляет от 3,36 до 5,41 мг-экв/г, с ПЭПА от 2,95 до 4,89 мг-экв/г. Последующее увеличение содержания полиамина в реакционной смеси приводит к образованию растворимых полиэлектролитов.

Двухкратный избыток ЭХГ, приходящийся на 1 моль ЦП обеспечивает более полное взаимодействие реагирующих компонентов. Однако, повышение содержания ЭХГ до 3 молей снижает значения сорбционной емкости

ионообменников на основе ЗЦП и ПЭИ (ПЭПА) до 4,48 (4,25), 4ЦП - до 4,42 (3,90), 2,5-ДЦП - до 3,65 (3,27) мг-экв/г соответственно.

Как видно из анализа таблицы 32, аниониты на основе ПЭИ обладают более высокой сорбционной емкостью, что по -видимому, обусловлено большим содержанием функциональных групп в составе амина по сравнению с ПЭПА. Следовательно, оптимальным соотношением реагирующих компонентов ЦП: ЭХГ: ПЭИ (ПЭПА) можно считать соотношение 1:2:3.

Таблица 31 – Зависимость анионообменных свойств полимеров от соотношения исходных компонентов

| Соотношение компонентов ЦП : ЭХГ : ПА | СОЕ по 0,1 н НСl, мг-экв/г | СОЕ по 0,1 н НСl, мг-экв/г |
|--|-------------------------------|-------------------------------|
| | ПЭПА | ПЭИ |
| 3-цианпиридин | | |
| 1 : 2 : 1 | 4,27 | 4,82 |
| 1 : 2 : 2 | 4,81 | 5,54 |
| 1 : 2 : 3 | 5,52 | 6,23 |
| 1 : 3 : 2 | 4,50 | 4,48 |
| 4-цианпиридин | | |
| 1 : 2 : 1 | 4,01 | 4,48 |
| 1 : 2 : 2 | 4,42 | 5,47 |
| 1 : 2 : 3 | 4,73 | 6,32 |
| 1 : 3 : 2 | 3,90 | 4,42 |
| 2,5-дицианпиридин | | |
| 1 : 2 : 1 | 2,95 | 3,36 |
| 1 : 2 : 2 | 4,12 | 4,54 |
| 1 : 2 : 3 | 4,89 | 5,41 |
| 1 : 3 : 2 | 3,27 | 3,65 |

Таблица 32 – Влияние положения заместителя пиридинового кольца на физико-химические характеристики анионитов (оптимальное соотношение 1:2:3, температура 100°С)

| Циан- пиридин | СОЕ по 0,1 н НСl, мг-экв/г | Термо- стойкость, % | СОЕ, мг-экв/г | | |
|------------------|-------------------------------|------------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | | Cu ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ |
| 3-ЦП | 6,07 | 95 | 2,43 | 1,46 | 0,97 |
| 4-ЦП | 6,32 | 94 | 2,65 | 1,60 | 1,34 |
| 2,5-ДЦП | 4,22 | 96 | 1,82 | 1,05 | 0,61 |
| 3,5-ДЦП | 4,36 | 93 | 2,01 | 1,24 | 0,75 |

Поглотительная способность анионитов также зависит от природы цианпиридина, введенного в полимерную цепь (таблица 32). Это обусловлено

химическим строением исследуемых макромолекул, содержащих различные изомеры моно- и дицианпиридинов, отличающихся расположением заместителей по отношению к атому азота пиридинового кольца. Наилучшими сорбционными свойствами обладают аниониты на основе ЭХГ и 3- и 4-цианпиридинов. Сорбционная способность по ионам некоторых цветных металлов составляет для Cu^{2+} - 2,43 и 2,35; для Ni^{2+} - 1,46 и 1,60; для Co^{2+} - 0,97 и 1,34 мг-экв/г соответственно.

Таблица 33 – Влияние температуры процесса поликонденсации на степень превращения анионитов на основе ионита ЦП:ЭХГ:ПЭИ при оптимальном соотношении 1:2:3

| Циан-пиридин | T, °C | Содержание N, % | СОЕ, мг-экв/г | Степень превращения, по N, % |
|--------------|-------|-----------------|---------------|------------------------------|
| 3-ЦП | 90 | 6,61 | 4,72 | 71,3 |
| | 100 | 8,50 | 6,07 | 85,2 |
| | 110 | 7,15 | 5,11 | 79,6 |
| 4-ЦП | 90 | 6,31 | 4,51 | 66,7 |
| | 100 | 8,84 | 6,32 | 84,9 |
| | 110 | 8,30 | 5,95 | 80,1 |
| 2,5-ДЦП | 90 | 5,61 | 4,01 | 50,4 |
| | 100 | 5,90 | 4,22 | 57,9 |
| | 110 | 6,35 | 4,54 | 68,5 |

В случае 3- и 4-цианпиридинов нитрильная группа находится в мета- и пара-положении и за счет своего индуктивного эффекта снижает электронную плотность на атоме азота гетероцикла, что и обуславливает меньшую основность этих соединений по сравнению с пиридином. Аниониты, содержащие 2,5- и 3,5-дицианпиридины, обладают меньшей сорбционной емкостью, очевидно, из-за большего уменьшения основности пиридинового азота и стерических затруднений, обусловленных пространственным расположением двух нитрильных групп.

Влияние температуры процесса поликонденсации на емкость полиэлектролитов на основе 3-цианпиридина, ЭХГ с ПЭИ и степень завершенности взаимодействия при оптимальном соотношении, равном 1:2:3, представлена в таблице 33.

Реакцию взаимодействия ЭХГ с цианпиридинами проводили в интервале температур 90–110°С. Анионообменная емкость достигает максимальной величины при 100°С и дальнейшее увеличение температуры существенно не влияет на СОЕ синтезированных полимеров.

Таким образом, оптимальными условиями синтеза анионитов на основе ЦП, ЭХГ и полиаминов являются проведение процесса поликонденсации при

100 °С в течение 1 ч, соотношение исходных реагентов ЦП:ЭХГ:ПА = 1:2:3 и продолжительность отверждения ПЭИ или ПЭПА 1,5–2,0 ч.

5.2. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕТЧАТЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭХГ И АМИДОВ ПИРИДИНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С ПОЛИАМИНАМИ

Исследование условий отверждения полупродукта взаимодействия ЭХГ с амидом никотиновой кислоты (АНК) – N-(2,3-эпоксипропил)-3-карбомоил-пиридиний-хлорида в присутствии ПЭИ показали [274], что с увеличением времени отверждения от 3 до 9 часов обменная емкость по аминок группам изменяется от 6,80 до 8,47 мг-экв/г. Оптимальным временем отверждения можно считать 3-6 часов с момента гелеобразования. Максимальное значение СОЕ по аминок группам наблюдается при температуре 80 °С. Незначительное снижение емкости полимера при увеличении температуры до 100 °С происходит частично за счет процесса дезаминирования [273-276, 278].

Зависимость статической обменной емкости ионита от мольного соотношения реагирующих компонентов представлена в таблице 34. Как видно из приведенных данных, при соотношении АНК (АИПК, АПК):ЭХГ равном 1:3 образуются иониты с невысокой набухаемостью и высокими значениями СОЕ по амино- и карбоксильным группам. Уменьшение соотношения указанных веществ до 1:2 улучшает сорбционные характеристики ионитов, и одновременно уменьшает их набухаемость. Повышение количества ЭХГ до 4 моль ведет к снижению величины обменной емкости полимеров. Применение 5-кратного избытка ПЭИ на 1 моль амида пиридинкарбоневой кислоты позволяет получить иониты с хорошими сорбционными свойствами, но с повышенной набухаемостью.

Из анализа данных таблицы 34 также следует, что наибольшую сорбционную способность проявляют иониты на основе γ -замещенного изомера пиридина. Следовательно, при сорбции значительную роль играет положение амидной или карбоксильной группы в ядре гетероциклического соединения. Использование амида пиколиновой кислоты в качестве аминирующего агента создает наибольшие стерические препятствия по сравнению с АНК и ИНК [276, 277]. Результаты потенциометрического титрования подтверждают наличие в структуре полиамфолита сильноосновных и слабокислотных функциональных групп.

Данные испытаний химической стойкости синтезированных ионитов представлены в таблице 35. Иониты устойчивы к действию концентрированных растворов H_2SO_4 , $NaOH$ и более стабильны в среде окислителей (1 н HNO_3) по сравнению с известными образцами. Потеря СОЕ по аминок группам составила менее 10%. Термическая устойчивость составляет 95%. Синтезированные полиамфолиты обладают повышенной сорбционной способностью к ионам Cu^{2+} и Ni^{2+} . СОЕ по ионам Cu^{2+} и Ni^{2+} изменяются в пределах 2,9-4,3 и 1,3-2,8 мг-экв/г соответственно.

В ИК-спектрах полученных соединений отсутствуют характеристические полосы поглощения хлорметильных - CH_2Cl при 1270 и 680 и эпоксидных групп при 710, 745, 940 см^{-1} . Имеются валентные колебания $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ связей пиридинового кольца при 1400-1470 см^{-1} .

До омыления амидной группы ($-\text{CONH}_2$) присутствовали полосы поглощения при 1600, 1680 см^{-1} ; после гидролиза появляются полосы валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ при 1700-1730 см^{-1} и карбоксильной группы COOH (1580-1650). Имеются полосы поглощения алифатических аминогрупп при 3200-3400 см^{-1} .

Таблица 34 – Влияние соотношения реагирующих компонентов на свойства полиамфолитов на основе амидов пиколиновой (А), никотиновой (Б), изоникотиновой (В) кислот

| Мольное соотношение амид:ЭХГ:ПЭИ | Амид кислоты | Содержание N, % (эксперим.) | СОЕ, мг-экв/г | | Набухаемость, мл/г |
|----------------------------------|--------------|-----------------------------|---------------|-----------|--------------------|
| | | | 0.1 н HCl | 0.1н NaOH | |
| 1:2:1,5 | А | 9,87 | 6,92 | 2,25 | 7,50 |
| | Б | 10,29 | 7,20 | 2,56 | 7,16 |
| | В | 10,32 | 7,35 | 2,64 | 8,10 |
| 1:2:3 | А | 11,58 | 8,06 | 2,01 | 5,10 |
| | Б | 11,95 | 8,47 | 2,20 | 4,54 |
| | В | 12,05 | 8,60 | 2,15 | 4,90 |
| 1:3:4 | А | 11,31 | 7,32 | 1,31 | 4,84 |
| | Б | 11,55 | 7,96 | 1,64 | 5,10 |
| | В | 11,80 | 8,24 | 1,82 | 5,75 |
| 1:3:5 | А | 12,84 | 9,10 | 1,23 | 8,10 |
| | Б | 13,09 | 9,17 | 1,46 | 8,44 |
| | В | 13,15 | 9,35 | 1,60 | 8,60 |
| 1:4:3 | А | 8,65 | 6,14 | 0,98 | 4,05 |
| | Б | 8,72 | 6,23 | 1,56 | 4,20 |
| | В | 8,83 | 6,30 | 1,62 | 4,34 |

Реакцию амидов пиридинкарбоновых кислот с ЭХГ проводили в среде ДМФА в присутствии спирта в интервале температур 40-60 °С в течение 2-4 ч.

Совместную поликонденсацию промежуточных продуктов взаимодействия амидов указанных кислот и ЭХГ с ПЭИ проводили до гелеобразования при температуре 60-100 °С в течение 3-6 часов. Затем полимер дробили, рассеивали и отбирали фракцию гранул размером 0,25-0,50 мм. После омыления амидной группы получали полиамфолит с катионо- и анионообменными свойствами.

Нами предложен метод синтеза полифункционального анионита на основе полупродукта взаимодействия гидрохлорида никотинамида и ЭХГ с ПЭПА [278]. Варьирование соотношения исходных концентраций ЭХГ и ПЭПА при неизменном содержании ГХАНК показано в таблице 36. Из таблицы видно, что

при оптимальном соотношении ГХАНК:ЭХГ:ПЭПА, равном 1,0:3,0:9,5 обменная емкость по аминогруппам составляет 8,94 мг-экв/г и полученный ионит обладает невысокой набухаемостью. Дальнейшее изменение содержания ЭХГ и ПЭПА приводит к образованию ионообменных материалов либо с высокой набухаемостью, либо низкой сорбционной емкостью.

Значения статической обменной емкости по 0,1 н раствору NaOH свидетельствуют об образовании карбоксильной группы синтезированного полимера. При оптимальном соотношении исходных веществ обменная емкость по карбоксильным группам составляет 3,1 мг-экв/г.

Таблица 35 – Химическая стойкость полиамфолитов на основе ЭХГ, амидов пиридинкарбоновых кислот и ПЭИ

| Амид кислоты | СОЕ исх., мг-экв/г | СОЕ после обработки растворами, мг-экв/г | | | Потеря емкости после обработки растворами, % | | |
|----------------|--------------------|--|----------|----------------------|--|----------|----------------------|
| | | 5 н H ₂ SO ₄ | 5 н NaOH | 1 н HNO ₃ | 5 н H ₂ SO ₄ | 5 н NaOH | 1 н HNO ₃ |
| Пиколиновой | 8,06 | 7,65 | 7,34 | 7,21 | 5,08 | 8,93 | 10,50 |
| Никотиновой | 8,47 | 7,83 | 7,77 | 7,65 | 7,55 | 8,26 | 9,67 |
| Изоникотиновой | 8,60 | 8,08 | 7,91 | 7,69 | 6,04 | 8,02 | 10,58 |

Таблица 36 – Влияние соотношения исходных компонентов на СОЕ ионитов

| Соотношение ГХАНК:ЭХГ:ПЭПА, моль | СОЕ, мг-экв/г | | Набухаемость, мл/г |
|----------------------------------|---------------|------------|--------------------|
| | 0,1 н HCl | 0,1 н NaOH | |
| 1,0 : 1,5 : 4,7 | набухает | набухает | 19,3 |
| 1,0 : 2,0 : 6,4 | 9,94 | 3,0 | 9,7 |
| 1,0 : 3,0 : 9,6 | 8,94 | 3,1 | 7,0 |
| 1,0 : 6,4 : 19,0 | 4,69 | 2,8 | 4,5 |

Установлено, что при продолжительности реакции конденсации ГХАНК и ЭХГ свыше 3-х ч приводит к постепенному уменьшению емкости полиамфолита. Наиболее оптимальным временем отверждения является 6 ч. Дальнейшее увеличение времени отверждения полимера приводит к снижению значений обменной емкости до 4,7 мг-экв/г.

Максимальное значение СОЕ по аминогруппам, равное 9,94 мг-экв/г наблюдается при температуре 80⁰С, однако данный ионит обладает значительной набухаемостью. Понижение обменной емкости до 7,3 мг-экв/г

при увеличении температуры до 100°C обусловлено значительным уплотнением структуры полимера.

Результаты исследования химической стойкости ионитов свидетельствуют о том, что полученный полиамфолит устойчив к действию концентрированных растворов H₂SO₄, NaOH, а также более стабилен в среде 1 н раствора HNO₃. Потеря СОЕ по аминогруппам составила менее 10%.

В ИК-спектрах синтезированных полимеров отсутствуют полосы поглощения эпоксидных и хлорметильных групп. Имеются валентные колебания С=С, С=N связей пиридинового цикла, амидной и аминной групп при 1736, 1056, 1640 см⁻¹ соответственно.

Нами исследован [274] процесс сорбции ионов меди, никеля и кобальта полиамфолитами на основе ЭХГ, АНК (ГХАНК) и полиаминов (ПЭИ, ПЭПА) или ПВП. С целью определения оптимальных параметров сорбции ионов Cu²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ исследовали зависимость обменной емкости ионитов от природы аминирующего агента, рН раствора, концентрации ионов металлов в растворе и продолжительности контакта полимер-металл.

Как видно из данных таблицы 37 и 38, природа аминирующего агента оказывает существенное влияние на статическую обменную емкость (СОЕ) исследуемых полиамфолитов на основе АНК и ГХАНК. Наибольшую емкость полимеры амида никотиновой кислоты со сшивающими агентами ПЭИ, ПЭПА и ПВП проявляют по отношению к ионам меди.

Таблица 37 – Зависимость сорбционной емкости полиамфолитов на основе АНК-ЭХГ и полиаминов от природы аминирующего агента

| Полиамин | СОЕ, мг-экв/г | | | | |
|----------|------------------|------------------|------------------|-------------|--------------|
| | Cu ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | по 0,1н HCl | по 0,1н NaOH |
| ПЭИ | 4,79 | 2,40 | 3,64 | 6,05 | 1,60 |
| ПЭПА | 2,78 | 1,34 | 3,90 | 3,02 | 4,12 |
| ПВП | 2,17 | 1,50 | 0,50 | 5,46 | 1,25 |

Использование гидрохлорида никотинамида вместо АНК приводит к некоторому повышению сорбционной способности амфотерных полиэлектролитов по ионам цветных металлов (таблица 38). Наибольшей сорбционной емкостью обладают иониты на основе ГХАНК:ЭХГ:ПЭИ, что обусловлено, вероятно, большим содержанием активных функциональных групп и более регулярной структурой амина. Использование ПВП в качестве аминирующего агента обуславливает большую механическую прочность ионитов, увеличение размеров полимерной сетки, но недостаточно высокую сорбционную емкость. В зависимости от природы полиамина по уменьшению значений СОЕ иониты можно расположить в следующий ряд: ПЭИ-ПЭПА-ПВП.

Известно [279], что для ионообменников в зависимости от рН среды контактирующего раствора возможен различный механизм сорбции: ионный обмен и донорно-акцепторное взаимодействие. Соотношение этих процессов

зависит от условий сорбции, но в целом отмечено, что сорбционная емкость ионитов по отношению к ионам переходных металлов с уменьшением кислотности возрастает. Однако, в щелочных средах возможно выпадение осадков гидроксидов исследуемых металлов, поэтому извлечение ионов элементов полиамфолитами проводили в интервале pH от 2 до 8.

Таблица 38 – Зависимость сорбционной емкости ионитов на основе ГХАНК-ЭХГ и полиаминов от природы аминирующего агента

| № сорбента | Амин агент | СОЕ, мг-экв/г | | | | |
|------------|------------|------------------|------------------|------------------|-------------|--------------|
| | | Cu ²⁺ | Ni ²⁺ | Co ²⁺ | по 0,1н HCl | по 0,1н NaOH |
| 1 | ПЭИ | 5,70 | 2,59 | 2,31 | 7,96 | 5,44 |
| 2 | ПЭПА | 4,64 | 3,80 | 2,44 | 8,94 | 3,12 |
| 3 | ПВП | 3,17 | 1,58 | 0,67 | 5,23 | 1,70 |

Количество поглощенных ионов металлов пиридинсодержащими сорбентами достигает максимальных значений по Cu²⁺ при pH = 3–4, по Ni²⁺, Co²⁺ при pH = 5–7. Влияние pH среды на СОЕ полимеров показано на рисунке 46. Наибольшие значения емкости по ионам меди ионитов на основе ГХАНК-ЭХГ и ПЭИ (1), ПЭПА (2) и ПВП (3) при pH = 4 составляют 5,7; 4,6; 3,7 мг-экв/г соответственно [280].

СОЕ,
Мг-экв/г

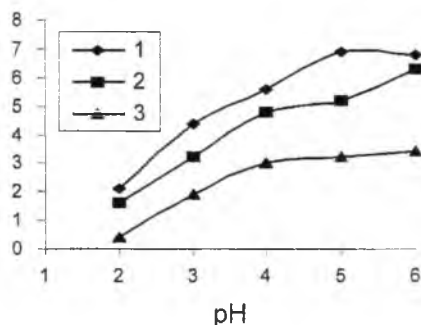


Рисунок 46 – Влияние pH среды на СОЕ по ионам Cu²⁺ полиэлектролитов на основе ГХАНК-ЭХГ и ПЭИ (1), ПЭПА (2), ПВП (3)

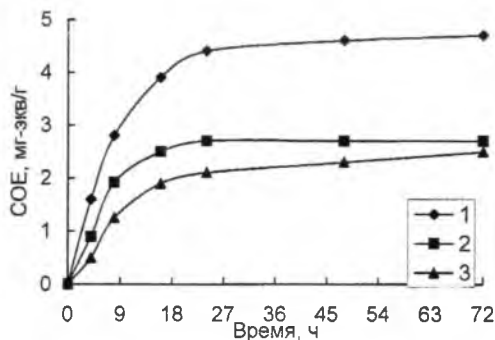


Рисунок 47 – Кинетика сорбции ионов Cu^{2+} (1), Co^{2+} (2), Ni^{2+} (3) полиамфолитом на основе ГХАНК-ЭХГ-ПЭИ

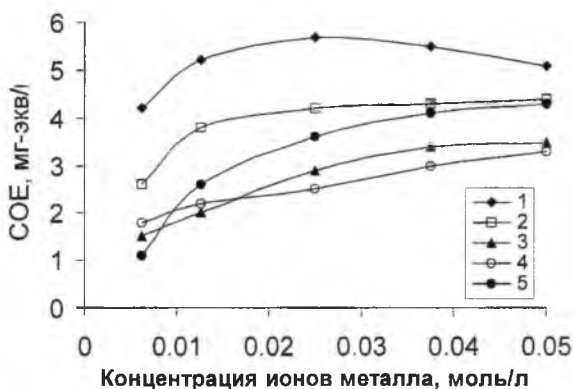


Рисунок 48 – Изотерма сорбции ионов Cu^{2+} (1,2,3), Ni^{2+} (4,5) ионитами на основе ГХАНК-ЭХГ и ПЭИ (1,4), ПЭПА (2,5), ПВП (3)

Время установления равновесного состояния в системе «сорбент-металл» зависит от нескольких факторов, в том числе от стерической доступности активных групп в фазе ионита, степени сшивки полимера, скорости процессов диффузии. Зависимость сорбционных характеристик ионитов от продолжительности контакта сорбент-металл представлена на рисунке 47. При сорбции ионов переходных металлов ионитами на основе ПЭИ равновесное состояние достигается за 48–72 ч, но основная доля в течение 24 ч. Относительно невысокая скорость сорбции обусловлена, вероятно, затрудненностью вовлечения всех функциональных групп в процесс ионного обмена и свидетельствует о достаточно плотной структуре ионита.

Влияние концентрации исследуемых ионов в растворе на сорбционные характеристики полиамфолитов показано на рисунке 48. Найдено, что иониты на основе ПЭИ (кривая 1), ПЭПА (кривая 2), ПВП (кривая 3) проявляют наибольшую степень извлечения меди из 0,025 М. растворов и достигают соответственно 5,65; 4,50 и 1,98 мг-экв/г.

Таким образом, на основании проведенных исследований показано, что сшитые полифункциональные ионообменные смолы на основе ЭХГ, цианпиридинов и других производных пиридинкарбоновых кислот, полиаминов обладают улучшенными физико-химическими свойствами, обладают достаточной сорбционной емкостью к ионам ряда металлов могут быть использованы для концентрирования и извлечения указанных ионов из их разбавленных растворов.

5.3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕТЧАТЫХ ПОЛИАМФОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭПИХЛОРИДРИНА И 2-ЦИАН-5-ВИНИЛПИРИДИНА

Взаимодействие 2-циан-5-винилпиридина с дивинильными мономерами проводят в среде органического растворителя при 80°C в течение 3 часов с последующим отверждением продукта при 95-100°C [277, 278]. Время отверждения – 5 ч. Для перевода CN- групп в карбоксильные, сополимер обрабатывают 10-30%-ным раствором NaOH в течение 2– 6 ч при 60–100°C. $COE_{HCl} = 6,2$ мг-экв/г; $COE_{NaOH} = 6,0- 6,5$ мг-экв/г; $COE_{Cu^{2+}} = 8,3$ мг-экв/г.

Недостатками данного способа является многостадийность процесса (синтез сополимера и необходимость использования инициатора реакции) и невысокая селективность синтезированного полиамфолита к ряду металлов.

В связи с этим нами разработаны методы синтеза пиридинсодержащего полиамфолита, который позволяет упростить технологию процесса и повысить емкость по ионам цветных и благородных металлов [280]. Задача достигается способом получения полиамфолита взаимодействием 2-циан-5-винилпиридина с сшивающим агентом в среде органического растворителя при повышенной температуре, отверждение с последующим гидролизом нитрильных групп продукта раствором едкого натра при повышенной температуре. Но в отличие от известного, в качестве сшивающего агента использовали эпихлоридрин при 40-45° в течение 2-3 часов, отверждение проводили алифатическими полиаминами 3-4 ч, а гидролиз осуществляли 10%-ным раствором едкого натра при 20-40°C.

В известных способах синтеза в качестве сшивающего агента используют дивинилбензол, гексаметиленметакриламид. В предлагаемом нами способе в качестве сшивающего агента используется ЭХГ, вследствие его высокой реакционной способности сшивание полимера обеспечивается за счет

хлорметильной и раскрытия эпоксидной группы за менее продолжительное время. Нет необходимости в инициаторе реакции.

Температура реакции 40-45°C, что обеспечивает более мягкие условия синтеза. При температуре выше 45°C спиртовая среда улетучивается, что нарушает гомогенность системы. При более низкой температуре взаимодействие протекает с невысокой степенью превращения.

Продолжительность процесса отверждения варьировали от 3 до 4 часов. При использовании ПЭПА время отверждения – 4 часа при температуре 90 - 100°C. В случае ПЭИ время сокращается до 3 ч.

Отвержденный ионит после соответствующей обработки гидролизovali 10%-ным раствором едкого натра в течение 2-6 ч при 20-40°C. При этом CN-группы ионита превращаются в карбоксильные и образуется полиамфолит. При предварительной обработке ионита 4%-ным раствором HCl обеспечивается большая доступность функциональных групп, что позволяет вести последующий гидролиз 10%-ным раствором NaOH без кипячения при температуре 20-40°C.

Образующиеся полиамфолиты обладают обменной емкостью, в зависимости от соотношения исходных компонентов: $COE_{HCl} = 7,3-10,8$ мг-экв/г; $COE_{NaOH} = 3,4-3,6$ мг-экв/г; $COE_{UO_2^{2+}} = 6,0-7,9$ мг-экв/г; $COE_{Pt^{4+}} = 5,5-8,2$ мг-экв/г; $COE_{Cu^{2+}} = 8,5$ мг-экв/г.

Предлагаемый новый способ позволяет упростить получение полиамфолитов на основе 2-циан-5-винилпиридина, ЭХГ и полиамина и повысить их сорбционную емкость к ионам ряда металлов.

5.4. СИНТЕЗ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ИЗОМЕРОВ ВИНИЛПИРИДИНА И ХЛОРИДРИНОВЫХ ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Растворимые и сшитые иониты на основе различных мономеров винилпиридина обладают совокупностью уникальных сорбционных и эксплуатационных свойств, химической, термической и радиационной устойчивостью. Они находят широкое применение при решении разнообразных химико-технологических задач – в концентрировании ионов благородных, редких и цветных металлов, в выделении и очистке лекарственных препаратов [64, 98, 112, 208, 270, 281-285].

Поэтому нами разработан более доступный метод получения ионитов путем самопроизвольной полимеризации интермедиатов – винилпиридиниевых солей на основе изомеров ВП и эпоксидных соединений в среде изопропилового спирта при температуре 50-60°C в течение 48 ч в атмосфере аргона. При этом использование ди-, три- и тетрагидриновых эфиров (ХГЭ) ароматических соединений вместо ди- и тетраглицидиловых эфиров диоксибензолов, аминофенолов и ароматических моно- и диаминов позволяет синтезировать высокопроницаемых сильноосновных полиэлектролитов в мягких условиях (таблица 39).

Синтезированные полиэлектролиты обладают COE по 0,1 н раствору HCl в

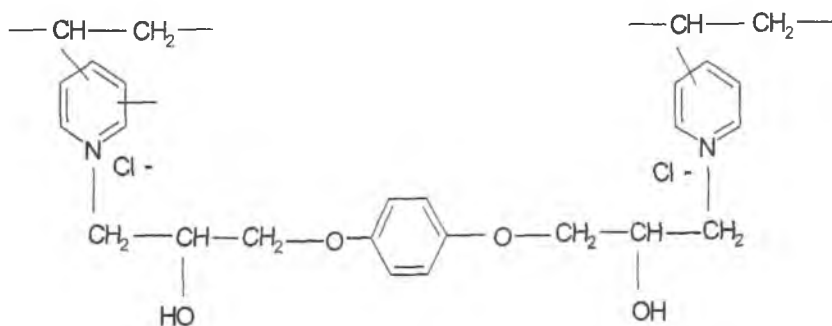
пределах 3,0–4,6 мг-экв/г и образуются с количественным выходом 70–90%.

При обработке растворами 5 н H_2SO_4 и $NaOH$ и 1 н HNO_3 потеря СОЕ не превышает 1%. После термической обработки в кипящей воде в течение 48 ч емкость полимеров практически не изменяется.

Таблица 39 – Некоторые физико-химические характеристики винилпиридиниевых ионитов на основе хлоргидринпроизводных диоксибензолов, аминофенолов и ароматических моно- и диаминов с изомерами винилпиридинов

| Синтезированные иониты | Выход, % | $V_{уд}$, мл/г | C_N , % | СОЕ по 0,1 н раствору HCl , мг-экв/г | | | |
|------------------------|----------|-----------------|-----------|--|----------------------------|------------|-------------|
| | | | | исх. | после обработки растворами | | |
| | | | | | 5 н H_2SO_4 | 5 н $NaOH$ | 1 н HNO_3 |
| 4ВП:ДХГЭР | 90 | 3,0 | 5,5 | 3,5 | 3,5 | 3,4 | 3,5 |
| 2М5ВП:ДХГЭА | 90 | 2,5 | 8,2 | 3,7 | 3,7 | 3,6 | 3,7 |
| 2М5ВП:ТХГЭМ-АФ | 89 | 3,0 | 7,0 | 3,6 | 3,6 | 3,5 | 3,6 |
| 4ВП:ТХГЭДАДФМ | 89 | 3,3 | 8,2 | 3,8 | 3,8 | 3,7 | 3,8 |
| 2М5ВП:ТХГЭДАДФО | 90 | 3,4 | 7,1 | 3,5 | 3,5 | 3,5 | 3,4 |
| 4ВП:ТХГЭп-ФДА | 90 | 3,3 | 9,8 | 4,6 | 4,6 | 4,5 | 4,5 |

Полученные данные позволяют предложить следующую схематическую структуру образующихся винилпиридиниевых полимеров:



Иониты винилпиридинового типа обладают высокой сорбционной способностью и селективностью по отношению к ионам благородных металлов [64, 98, 112, 208, 281, 282, 285]. Поэтому определенный интерес представляло исследование сорбции ионов платины в среде соляной и серной кислот,

представляющих наибольший интерес для аналитической химии платиновых металлов, при этом была выбрана область высоких концентраций кислот, где повышается избирательность поглощения платиноидов винилпиридиниевыми полиэлектролитами.

Результаты сорбции ионов платины показали [281, 284], что ионы иридия и рутения не извлекаются винилпиридиниевым ионитом на основе 2М5ВП и ХГЭ ароматических соединений во всем изучаемом интервале концентраций кислот HCl и H₂SO₄ (таблица 40). Низкая сорбция ионов осмия и родия при концентрации кислот от 1 до 3 н также не представляет практического интереса. Только платина и палладий извлекаются в широком интервале концентраций кислот. Увеличение концентрации кислот от 1 до 5 н приводит к уменьшению степени сорбции, что может быть связано с конкурирующим влиянием анионов кислот. Природа кислоты на характер извлечения ионов металла не влияет.

Таблица 40 – Зависимость степени извлечения ионов платиновых металлов от концентрации кислот HCl и H₂SO₄ ионитами на основе 2М5ВП и ТХГЭДАДФМ

| Степень извлечения ионов металлов, % | | | | | | |
|--------------------------------------|----|----|----|----|----|----|
| Концентрация кислоты, н | 1 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Pt из H ₂ SO ₄ | 97 | 96 | 80 | 71 | 68 | 61 |
| Pd из H ₂ SO ₄ | 94 | 92 | 75 | 66 | 45 | 38 |
| Pd из HCl | 93 | 72 | 63 | 49 | 33 | 35 |
| Pt из HCl | 88 | 61 | 50 | 30 | 26 | 19 |
| Os из H ₂ SO ₄ | 27 | 12 | 5 | 5 | 1 | 0 |
| Os из HCl | 13 | 5 | 2 | 2 | 0 | 0 |
| Rh из H ₂ SO ₄ | 5 | 4 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| Ir, Ru | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Таблица 41 – Сорбция сопутствующих ионов металлов Fe (III), Cu (II) и Ni (II) из растворов кислот HCl и H₂SO₄ ионитами на основе МВП и ТХГЭДАДФО

| Степень извлечения ионов металлов, % | | | | | | |
|--|-----|---|---|---|---|----|
| Концентрация кислоты, н | 0,5 | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| Cu из HCl и H ₂ SO ₄ | 10 | 5 | 3 | 1 | 0 | 0 |
| Fe из HCl и H ₂ SO ₄ | 7 | 3 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Ni из HCl и H ₂ SO ₄ | 0 | 0 | 1 | 3 | 5 | 7 |

Выбор оптимального значения кислотности среды при сорбции определяется как эффективностью извлечения анализируемого элемента, так и возможностью его отделения в данных условиях от сопутствующих компонентов. Исходя из этого, исследована сорбция ионов Fe (III), Cu (II) и Ni

(II) – элементов, наиболее часто являющихся основой геохимических и технологических объектов, содержащих платиновые металлы (таблица 41). Ионы Ni (II) в интервале концентраций 0,5 – 2,0 н соляной и серной кислот вообще не сорбируются ионитами независимо от природы кислоты. Поглощение ионов Fe (III) и Cu (II) винилпиридиниевыми полимерами также не зависит от природы кислоты и проявляется незначительно лишь при концентрации кислот не более 2 н. Поэтому для дальнейших исследований сорбции взяты 3 и 5 н растворы HCl и H₂SO₄, в которых сорбция сопутствующих металлов подавляется и возможно избирательное концентрирование ионов платины.

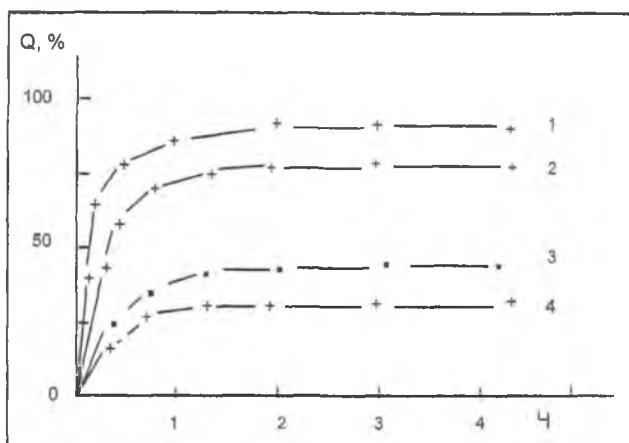


Рисунок 48 – Кинетика сорбции платиновых металлов ионитами на основе МВП и ТХГЭДАДМ из 5 н растворов HCl и H₂SO₄: 1 – Pd, 2 – Os, 3 – Pt из H₂SO₄; 4 – Pt из HCl

Изучение кинетики сорбции показало, что при извлечении ионов платиновых металлов равновесное состояние наступает за 1,5–2,0 ч, но основная доля всех металлов извлекается в течение первого часа (рисунок 48). В аналогичных условиях максимальная емкость промышленного винилпиридинового ионита достигается за 13 ч [207]. Высокая скорость сорбции определяется высокопроницаемой структурой синтезированных винилпиридиниевых ионитов, обеспечивающей легкий доступ сорбируемых ионов к активным центрам в фазе сорбента.

Таблица 42 – Извлечение ионов платины в присутствии сопутствующих элементов Cu (II), Fe (III) и Ni (II)

| Содержание металлов, мг | | | Соотношение Pt:ΣMe | Q _{Pt} , % |
|-------------------------|------|------|-----------------------|---------------------|
| Cu | Fe | Ni | | МВП:ТХГЭДАДФМ |
| 20 | 20 | 10 | 1:100 | 98 |
| 100 | 100 | 50 | 1:500 | 98 |
| 200 | 200 | 100 | 1:1000 | 95 |
| 500 | 500 | 250 | 1:2,5·10 ³ | 92 |
| 1000 | 1000 | 500 | 1:5·10 ³ | 87 |
| 2000 | 2000 | 1000 | 1:10 ⁴ | 81 |

Примечание - Содержание Pt 0,5 мг

С целью выяснения возможности извлечения ионов платиновых металлов из сложных солевых растворов на фоне преобладающего количества ионов цветных металлов исследована сорбция платины из раствора, содержащего ионы меди, железа и никеля (таблица 42). Значительная степень извлечения сохраняется вплоть до присутствия 10⁴-кратных количеств указанных элементов, что позволяет использовать сорбенты для концентрирования ионов платиновых металлов при экспрессном анализе технологических растворов.

Таблица 43 – Коэффициенты распределения ионов металлов в винил-пиридиниевых ионитах

| Металл | 2М5ВП:ДХГЭР | | | | 2М5ВП:ТХГЭДАДФМ | | | |
|--------|-------------|----------------|------------------------------------|----------------|-----------------|----------------|------------------------------------|----------------|
| | 3 н HCl | | 3 н H ₂ SO ₄ | | 5 н HCl | | 5 н H ₂ SO ₄ | |
| | СОЕ | K _p | СОЕ | K _p | СОЕ | K _p | СОЕ | K _p |
| Pd | 65 | 1500 | 120 | 4800 | 120 | 2000 | 110 | 2850 |
| Pt | 60 | 1100 | 75 | 1100 | 45 | 710 | 70 | 1560 |
| Os | - | - | - | - | 60 | 1120 | 100 | 2200 |
| Rh | - | - | - | - | 45 | 500 | 50 | 1100 |

Для оценки эффективности извлечения ионов платины из изотермы сорбции найдены значения СОЕ (мг/г) и коэффициенты распределения ионов металлов [207, 281, 284], свидетельствующие о возможности количественного извлечения микросодержаний ионов платины из 3 и 5 н растворов кислот HCl и H₂SO₄ (таблица 43).

Отсутствие сорбции ионов иридия синтезированными винилипиридиниевыми ионитами позволило отделить его от ионов платины и палладия на стадии сорбционного концентрирования с последующим

спектрофотометрическим определением. Как свидетельствуют данные таблицы 44, определение Ir возможно в присутствии преобладающих количеств Pt и Pd.

Таблица 44 – Определение иридия (в мкг) в растворах, содержащих ионы Pt и Pd после сорбции ионитом на основе 2М5ВП и ТХГЭДАДФМ

| Взято | | | Найдено |
|-------|------|-----|---------|
| Pt | Pd | Ir | Ir |
| 100 | 100 | 100 | 100±2 |
| 500 | 500 | 100 | 98±3 |
| 1000 | 1000 | 100 | 98±4 |
| 2000 | 2000 | 100 | 100±3 |

Таблица 45 – Элементный состав ионита на основе 2М5ВП и ТХГЭДАДФМ после сорбции платиноидов

| Растворы ионов металла | Отношение Cl:Me | Форма металла в сорбенте |
|-------------------------------------|-----------------|--------------------------|
| Pt в HCl | 3,97 | PtCl ₄ |
| Pt в H ₂ SO ₄ | 3,01 | PtCl ₃ |
| Pd в HCl | 1,95 | PdCl ₂ |
| Pd в H ₂ SO ₄ | 1,15 | PdCl |
| Os в HCl | 3,90 | OsCl ₄ |
| Os в H ₂ SO ₄ | 2,05 | OsCl ₂ |

Для выяснения механизма сорбции нами были сняты ИК-спектры ионита на основе МВП и ТХГЭДАДФМ до и после извлечения ионов Pt (рисунок 50). Установлено, что сорбция ионов металлов обусловлена образованием координационной связи анионных комплексов металлов с атомами азота пиридиниевого цикла полиэлектролита, о чем свидетельствует появление в ИК-спектрах полосы поглощения в области 300–400 см⁻¹, отнесенных к колебаниям связи металл-азот при 310 (Os), 320 (Pt), 330 (Pd), 355 (Ru) см⁻¹.

На основании данных элементного анализа можно утверждать (таблица 45), что ионы платины находятся в матрице сорбента в виде хлоридных комплексов, являющихся формой их существования в растворах кислот. Уменьшение количества координированных атомов хлора, связанное с образованием координационной связи N – Me, зависит от природы кислоты. Так, если при сорбции из растворов HCl вытесняются два атома хлора, то при извлечении из растворов H₂SO₄ на взаимодействие с атомом азота высвобождаются 3 (для осмия 4) координационные связи металла, что приводит к повышению устойчивости комплекса металла с полимером и может обуславливать увеличение СОЕ в растворе H₂SO₄.

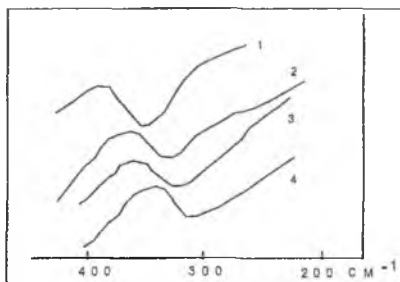


Рисунок 50 – ИК-спектры ионита на основе 2М5ВР и ТХГЭДАДФМ, насыщенного ионами Rh (1), Pd (2), Pt (3) и Os (4) из 5 н растворов HCl

5.5. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ГОМО- И СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛОКСИЭТИЛАМИНА И ХЛОРГИДРИНОВЫХ ЭФИРОВ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Растворимые и сшитые иониты на основе различных гомо- и сополимеров винилоксиэтиламина (ВОЭА) обладают совокупностью уникальных сорбционных и эксплуатационных свойств, химической, термической и радиационной устойчивостью [67-70]. Они находят широкое применение при решении разнообразных химико-технологических задач – ионов благородных, редких и цветных металлов, в выделении и очистке лекарственных препаратов. Так, известно [71,72], что аниониты смешанной основности получают путем поликонденсации олигомеров ВОЭА или его олигомеров с ЭХГ или диглицидиловыми производными диоксibenзолов с последующей шшивкой форконденсата дивинильными соединениями, неспредельными кислотами, полиаминами, которые могут применяться для сорбции ионов благородных металлов из промышленных растворов [69,71,72].

Поэтому нами разработан более простой метод получения полифункциональных ионитов путем поликонденсации гомо- и сополимеров ВОЭА (ПВОЭА, сополимеры ВОЭА-МВП, ВОЭА-НВП и ВОЭА-4ВП) с ди-, три- и тетра-хлоргидриновыми эфирами глицерина, диоксibenзолов и ароматических диаминов в одну стадию [285, 286].

Синтез ионита проводили поликонденсацией полимеров на основе ВОЭА с ХП проводили в среде изопропилового спирта при температуре 60 - 120⁰С в течение 8 - 10 ч.

При исследовании влияния соотношения, времени и температуры отверждения найдено (таблица 46), что во всех случаях с увеличением количества полимеров ВОЭА от 1:1 до 1:4 наблюдается рост СОЕ ионитов. В зависимости от природы хлоргидриновых СОЕ ионитов меняется в следующем ряду: ДХГГ > ДХГЭА > ТХГЭДАДФМ > ТХГЭл-АФ > ДХГЭГ > ДХГЭР.

Таблица 46 – Влияние соотношения и природы исходных компонентов на СОЕ ионитов

| ХГПЭС | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г | | | | | | | | | | | |
|-----------|-------------------------------------|-----|-----|-----|------------|-----|-----|-----|------------|-----|-----|-----|
| | ВОЭА | | | | С-ВОЭА-МВП | | | | С-ВОЭА-НВП | | | |
| | 1:1 | 1:2 | 1:3 | 1:4 | 1:1 | 1:2 | 1:3 | 1:4 | 1:1 | 1:2 | 1:3 | 1:4 |
| ДХГТ | 5,9 | 6,9 | 7,8 | 8,2 | 5,9 | 6,4 | 6,8 | 6,9 | 1,6 | 1,7 | 2,1 | 2,3 |
| ДХГЭР | 5,6 | 6,4 | 6,7 | 6,7 | 5,7 | 6,0 | 6,2 | 6,4 | 1,4 | 1,6 | 1,6 | 1,6 |
| ДХГЭГ | 5,5 | 6,5 | 6,7 | 6,8 | 4,9 | 6,2 | 6,4 | 6,7 | 1,3 | 1,6 | 1,6 | 1,7 |
| ДХГЭА | 5,5 | 5,8 | 7,0 | 7,2 | 5,8 | 6,0 | 6,2 | 6,2 | 1,5 | 1,7 | 1,9 | 2,0 |
| ТХГЭДАДФМ | 6,1 | 6,5 | 6,9 | 7,1 | 6,2 | 6,4 | 6,7 | 6,7 | 1,5 | 1,6 | 1,9 | 1,9 |
| ТХГЭп-АФ | 5,8 | 6,5 | 6,9 | 6,9 | 5,8 | 5,9 | 6,3 | 6,4 | 1,5 | 1,6 | 1,7 | 1,7 |

Таблица 47 – Влияние температуры (°C) на СОЕ анионитов

| ХГПЭС | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г | | | | | | | | | | | |
|-------|-------------------------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|
| | ВОЭА | | | | С-ВОЭА-МВП | | | | С-ВОЭА-НВП | | | |
| | 60 ⁰ | 80 ⁰ | 100 ⁰ | 120 ⁰ | 60 ⁰ | 80 ⁰ | 100 ⁰ | 120 ⁰ | 60 ⁰ | 80 ⁰ | 100 ⁰ | 120 ⁰ |
| 1 | 7,4 | 7,6 | 7,8 | 7,4 | 6,0 | 6,4 | 6,8 | 6,5 | 1,4 | 1,7 | 2,1 | 1,9 |
| 2 | 6,2 | 6,4 | 6,7 | 6,6 | 5,6 | 6,0 | 6,2 | 6,1 | 1,2 | 1,5 | 1,6 | 1,5 |
| 3 | 6,1 | 6,5 | 6,7 | 6,5 | 6,2 | 6,3 | 6,4 | 6,3 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,5 |
| 4 | 6,5 | 6,9 | 7,0 | 6,9 | 5,2 | 5,6 | 6,2 | 6,0 | 1,3 | 1,5 | 1,9 | 1,7 |
| 5 | 6,5 | 6,9 | 6,9 | 6,8 | 5,9 | 6,7 | 6,7 | 6,5 | 1,5 | 1,8 | 1,9 | 1,8 |
| 6 | 6,4 | 6,6 | 6,9 | 6,7 | 5,6 | 5,8 | 6,3 | 6,2 | 1,1 | 1,3 | 1,7 | 1,7 |

Примечание - 1-ДХГТ, 2-ДХГЭР, 3-ДХГЭГ, 4-ДХГЭА, 5-ТХГЭДАДФМ, 6-ТХГЭп-АФ

166

Таблица 48 – Влияние времени отверждения (ч) на СОЕ ионитов

| ХГПЭС | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г | | | | | | | | | | | |
|-------|-------------------------------------|-----|-----|-----|-------------|-----|-----|-----|-------------|-----|-----|-----|
| | ВЭМЭА | | | | С-ВЭМЭА-МВП | | | | С-ВЭМЭА-НВП | | | |
| | 4 | 6 | 8 | 10 | 4 | 6 | 8 | 10 | 4 | 6 | 8 | 10 |
| 1 | 6,8 | 7,4 | 7,7 | 7,8 | 5,9 | 6,5 | 6,8 | 6,8 | 1,5 | 1,8 | 2,1 | 2,1 |
| 2 | 5,7 | 5,9 | 6,5 | 6,7 | 4,8 | 5,6 | 6,2 | 6,2 | 1,2 | 1,3 | 1,5 | 1,6 |
| 3 | 5,4 | 6,0 | 6,6 | 6,7 | 6,2 | 6,3 | 6,4 | 6,4 | 1,3 | 1,4 | 1,6 | 1,6 |
| 4 | 5,6 | 6,1 | 6,8 | 7,0 | 4,8 | 5,4 | 6,1 | 6,2 | 1,4 | 1,5 | 1,8 | 1,9 |
| 5 | 5,3 | 5,8 | 6,9 | 6,9 | 5,3 | 5,9 | 6,7 | 6,7 | 1,3 | 1,5 | 1,9 | 1,9 |
| 6 | 5,3 | 5,8 | 6,8 | 6,9 | 5,0 | 5,6 | 6,3 | 6,3 | 1,2 | 1,4 | 1,6 | 1,7 |

167

Таблица 49 – Химическая стойкость синтезированных ионитов

| Аниониты на основе | W, % | V _{уд.} мл/г | А | В | С | Д |
|---------------------|------|-----------------------|-----|-----|-----|-----|
| ПВЭМЭА | | | | | | |
| ДХГЭР | 93 | 2,6 | 6,4 | 6,4 | 6,3 | 6,3 |
| ДХГЭГ | 95 | 3,0 | 6,4 | 6,4 | 6,4 | 6,4 |
| ДХГА | 94 | 3,3 | 6,5 | 6,5 | 6,4 | 6,5 |
| ТХГМ | 95 | 3,3 | 6,7 | 6,7 | 6,6 | 6,7 |
| ТХГпАФ | 95 | 3,2 | 6,3 | 6,3 | 6,2 | 6,2 |
| сополимер ВЭМЭА-МВП | | | | | | |
| ДХГ | 91 | 3,5 | 6,4 | 6,4 | 6,3 | 6,4 |
| ДХГЭР | 91 | 2,9 | 6,0 | 6,0 | 6,0 | 6,0 |
| ДХГЭГ | 95 | 3,2 | 6,1 | 6,1 | 6,0 | 6,1 |
| ДХГА | 92 | 3,3 | 6,1 | 6,1 | 6,1 | 6,1 |
| ТХГМ | 90 | 3,4 | 6,3 | 6,3 | 6,2 | 6,2 |
| ТХГпАФ | 95 | 2,9 | 6,2 | 6,2 | 6,1 | 6,1 |

Примечание- А – исходное значение СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г, Б – после обработки растворами 5 н H₂SO₄, NaOH (С) и 1 н HNO₃ (Д)

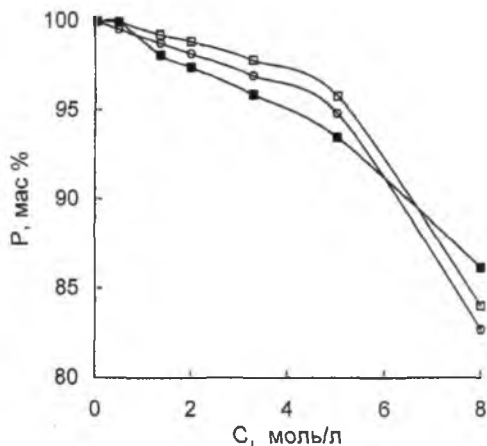


Рисунок 51 – Зависимость степени извлечения ионов Au от C_{HCl} анионитами на основе: ○ – ПВОЭА, □ – С-ВОЭА-МВП, ■ – С-ВОЭА-МВП

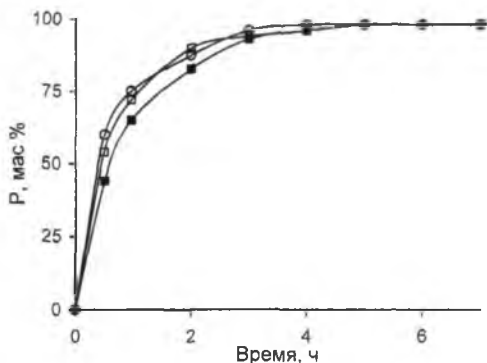


Рисунок 52 – Кинетика сорбции ионов золота анионитами на основе: ° – ПВОЭА, ◦ – С-ВОЭА-МВП, • – С-ВОЭА-НВП

Для анионитов на основе *m*- и *p*-диоксибензолов характерны низкие СОЕ, так как они не содержат протонируемых атомов азота. Емкость ионитов существенно падает при введении в состав сополимера звеньев *N*-винилпирролидона, не содержащих ионогенных групп.

Применение трехкратного избытка позволяет достичь наиболее глубоких степеней превращения по азоту и образующиеся иониты имеют более высокие обменные емкости. При оптимальном соотношении исходных компонентов изучено влияние температуры отверждения на свойства ионитов (таблица 47).

Видно, что с увеличением температуры с 60 до 120⁰С СОЕ ионитов возрастает и достигает наибольшей величины при 80–100⁰С, а время гелеобразования при этом сокращается с 30–40 до 10–15 мин. Учитывая, что при низких температурах реакция аминирования протекает не полностью, а при высоких температурах возможны деструктивные процессы, в дальнейшем конденсацию ХП с полимерами ВОЭА проводили при 80⁰С.

Известно, что на свойства ионитов существенное влияние оказывает режим отверждения форконденсата. Из результатов исследований (табл. 47, 48) следует, что синтезированные продукты необходимо отверждать при 80–100 С в зависимости от температуры конденсации и природы полимеров ВОЭА в течение 8-10 ч.

Синтезированные в оптимальных условиях иониты обладают статической обменной емкостью (СОЕ) по 0,1 н раствору HCl в пределах 2,3-7,7 мг-экв/г и ограниченной удельной набухаемостью (таблица 49). При этом выход конечных продуктов составляет 88–95%. При обработке концентрированными растворами 5 н H₂SO₄ и NaOH, а также 1 н HNO₃ потери СОЕ не превышают 5%.

Таким образом, аниониты на основе полимеров ВОЭА и различных ХП являются высокоэффективными сорбентами для извлечения ионов золота из солянокислых растворов. Эти аниониты на 98-99,9% извлекают ионы золота, причем сохраняют сорбционные свойства в широком интервале концентрации HCl, что свидетельствует об их высокой химической стойкости и селективности.

Синтезированные нами полиэлектролиты селективно извлекают ионы золота из растворов соляной кислоты в широком интервале концентрации (рисунок 51). Из данных по изучению кинетики сорбции анионов золота анионитами видно (рисунок 52), что на скорость извлечения природа ХП не влияет. Так, для ионитов на основе ТХГМ максимальная степень сорбции ионов металла достигается через 3 ч. При этом за первые полчаса контакта иониты поглощают 50% ионов металла.

5.6. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ АМИНО- И ВИНИПИРИДИНОВЫХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ 2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА И ЭПИХЛОРГИДРИНА С ЖИРНО-АРОМАТИЧЕСКИМИ ДИ- И ПОЛИАМИНАМИ

С целью подтверждения процесса образования модельных молекулярных систем с реакционноспособными винильными и эпоксидными группами, проведены соответствующие экспериментальные исследования по синтезу предполагаемых ионообменных материалов на основе полупродуктов ЭХГ/ЭС, и 2-метил-5-винилпиридина с алифатическими ди- и полиаминами (ГМДА - гексаметилендиамин, *n*-КДА – *n*-ксилилендиамин, ПЭПА, ПЭИ, а также димеров ВОЭА-ДГЭР и ВОЭА-ДГЭП). Полимеры на их основе находят широкое применение в различных областях науки и техники, в частности, в решении проблем создания безотходных технологий, гидрометаллургии, комплексной переработки сырья, водоподготовки и радиационной технологии [67-72, 287-290].

Амино- и винипиридиновые иониты на основе полупродуктов взаимодействия мономера 2-метил-5-винилпиридина и эпихлоргидрина с алифатическими ди- и полиаминами [170, 262, 291 - 296].

С целью определения оптимальных условий синтеза анионитов взаимодействия полупродукта на основе 2-метил-5-винилпиридина и ЭХГ с алифатическими полиаминами, нами изучено влияние различных факторов: мольное соотношение исходных компонентов, температуры и продолжительности отверждения процесса. Из таблиц 50 и 51 видно, что при соотношении исходных компонентов МВП:ЭХГ:ПЭПА и МВП:ЭХГ:ПЭИ равными (1,0:1,0:2,0) и (1,0:1,0:1,25) образуются анионообменные материалы с наиболее повышенными физико-химическими характеристиками. Синтезированные полимерные материалы обладают достаточной химической и термической устойчивостью, о которой судили по изменению обменной

емкости в растворах серной, азотной кислот и едкого натрия.

В ИК-спектрах полученных нами ионитов отсутствуют характеристические полосы эпоксидных групп в области 745 см^{-1} , $(920-830)\text{ см}^{-1}$, 1250 см^{-1} и хлорметильной 1270 см^{-1} , 680 см^{-1} . Имеются валентные колебания $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$ связей пиридинового кольца, алифатических амино- групп 1736 см^{-1} , 1640 см^{-1} и $3500-3200\text{ см}^{-1}$, что соответствуют нашим результатам квантово-химического расчета.

Кривые потенциометрического титрования 0,1 н раствором HCl сетчатых полимеров МВП: ЭХГ:ПЭПА и МВП: ЭХГ:ПЭИ свидетельствуют о наличии в структуре полиэлектролитов слабо- и сильноосновных амино- и пиридиновых групп [293].

Таблица 50 – Условия синтеза анионитов на основе 2-метил-5-винил-пиридина, ЭХГ и алифатических полиаминов

| Соотношение МВП: ЭХГ:ПА | СОЕ по HCl , мг-экв/г | Соотношение МВП: ЭХГ:ПА | СОЕ по HCl , мг-экв/г |
|----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-----------------------------------|
| на основе ПЭПА | | на основе ПЭИ | |
| 1,0:1,0:1,0 | 7,2 | 1,0:1,0:1,0 | 6,0 |
| 1,0:1,0:1,25 | 7,5 | 1,0:1,0:1,25 | 11,1 |
| 1,0:1,0:1,5 | 7,9 | 1,0:1,0:1,5 | 4,9 |
| 1,0:1,0:1,75 | 9,1 | 1,0:1,0:2,0 | 4,5 |
| 1,0:1,0:2,0 | 12,2 | | |

Данные элементного анализа, потенциометрического титрования, ИК-спектроскопии и физико-химических характеристик полиэлектролитов свидетельствуют об образовании полифункциональных анионообменных материалов сетчатой структуры:

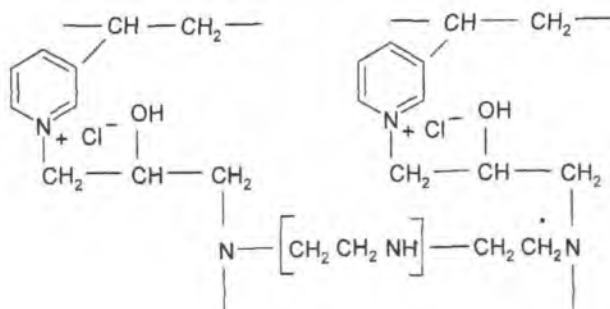


Таблица 51 – Физико-химические характеристики ионообменных материалов на основе эпихлоргидрина, винилпиридина и полиаминов

| Алифатические амины | Набухемость, мл/г | СОЕ по 0,1 н HCl, мг-экв/г | | | | Термостойкость в воде, % | СОЕ по Me^{2+} , мг-экв/г | | |
|-------------------------------|-------------------|----------------------------|-----------------|---------|------------|--------------------------|-----------------------------|-----------|-----------|
| | | исх. | После обработки | | | | Cu^{2+} | Ni^{2+} | Co^{2+} |
| | | | 5н H_2SO_4 | 5н NaOH | 1н HNO_3 | | | | |
| 2-метил-5-винилпиридин | | | | | | | | | |
| ПЭИ | 4,4 | 11,1 | 11,0 | 10,8 | 10,9 | 96 | 5,6 | 4,0 | 1,0 |
| ПЭПА | 4,1 | 12,2 | 12,0 | 11,5 | 11,8 | 98 | 6,3 | 4,3 | 1,2 |
| 4-винилпиридин | | | | | | | | | |
| ПЭИ | 4,6 | 10,5 | 10,0 | 9,7 | 9,9 | 95 | 5,7 | 5,1 | 1,8 |
| ПЭПА | 4,8 | 12,0 | 11,8 | 11,5 | 11,7 | 97 | 6,0 | 4,9 | 1,3 |

Сопоставление физико-химических характеристик новых ионообменных материалов с известными промышленными сорбентами показывает, что новые полиэлектролиты по свойствам занимают промежуточный класс между винилпиридиновыми [64] и аминоэпоксидными [257, 267] ионитами. В составе таких полиэлектролитов содержатся не только полиаминные, но и винилпиридиновые фрагменты, сочетающие высокие химические и термические стабильности пиридинового цикла с комплексообразующими свойствами полиэтиленполиамина или полиэтиленимина.

Нами установлено, что новые amino- и пиридинсодержащие полиэлектролиты на основе МВП, ЭХГ и ПА обладают достаточной сорбционной способностью по ионам цветных металлов меди, никеля и кобальта (таблица 51).

Предлагаемый способ получения ионообменных полимеров сокращает стадию предварительной полимеризации винилпиридиновых мономеров, исключает необходимость применения дорогих эпоксидных мономеров и позволяет проводить синтез в одну стадию.

Таким образом, экспериментальные данные по синтезу и исследованию физико-химических свойств amino- и пиридинсодержащих полиэлектролитов подтверждают предполагаемый механизм образования конечного продукта, рассчитанный методами компьютерной химии.

Сорбционные свойства ионитов МВП:ЭХГ:ПЭПА и МВП:ЭХГ:ПЭИ изучали [281, 282] в среде соляной и серной кислот, представляющих наибольший интерес для аналитической химии платиновых металлов, причем выбрана область высоких концентраций кислот (более 1 н).

Данные по извлечению ионов платины показывают, что ионы металла извлекаются в широком интервале концентраций HCl и H_2SO_4 (рисунок 53). Увеличение концентрации кислот приводит к снижению степени сорбции, что может быть связано с конкурирующим влиянием анионов кислот. Природа кислоты на характер извлечения металла не влияет.

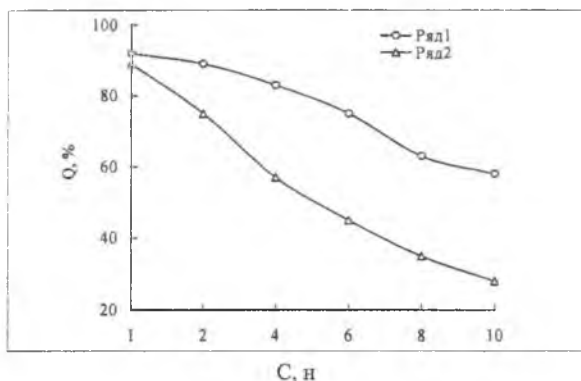
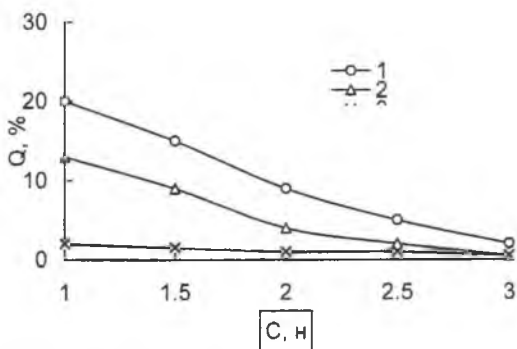


Рисунок 53 – Сорбция ионов $(PtCl_6)^{2-}$ полимером на основе МВП:ЭХГ:ПЭПА из растворов H_2SO_4 (1) и HCl (2)

Выбор оптимального значения кислотности среды при сорбции определяется как эффективностью извлечения анализируемого элемента, так и возможностью его отделения в данных условиях от сопутствующих элементов. Сорбция $Cu(II)$ и $Ni(II)$ - элементов, наиболее часто являющихся основой геохимических и технологических объектов, содержащих платиновые металлы (рисунок 54), протекает в интервале концентраций 0,1-1,5 н соляной и серной кислот $Cu(II)$ и $Ni(II)$ извлекаются полимерами на 1,0-1,5 %. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что из 3 и 5 н растворов хлороводородной и серной кислот, в которых сорбция сопутствующих ионов металлов подавляется, наблюдается избирательное концентрирование ионов платины амино-пиридинсодержащими полимерами на основе МВП:ЭХГ:ПЭПА и МВП:ЭХГ:ПЭИ.



1 – ионы Cu^{2+} из раствора H_2SO_4 ; 2 – ионы Cu^{2+} из раствора HCl ; 3 – ионы Ni^{2+} из раствора HCl

Рисунок 54– Сорбция ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} ионитом на основе МВП:ЭХГ:ПЭПА

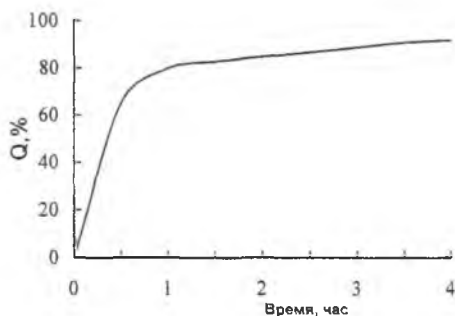


Рисунок 55 – Кинетика сорбции ионов $(PtCl_6)^{2-}$ полимером на основе МВП:ЭХГ:ПЭПА из 5 н HCl

Изучение кинетики сорбции показало, что при извлечении ионов металла равновесное состояние достигается за 1,5-2,0 ч, но основная доля – в течение первого часа (рисунок 55). Высокая скорость сорбции определяется высокопроницаемой структурой ионообменников, обеспечивающий легкий доступ сорбируемых ионов к активным центрам в фазе сорбента. Для оценки эффективности извлечения ионов платины из кривых изотерм сорбции рассчитаны значения обменной емкости и коэффициенты распределения металла. О возможности количественного извлечения микросодержаний ионов платины из разбавленных растворов кислот HCl и H₂SO₄ (5 н) показывают коэффициенты распределения из кривых изотерм сорбции полимером на основе МВП:ЭХГ:ПЭПА, равные 1150 и 1600 мг/г соответственно.

Таблица 52 – Степень извлечения Pt (Q_{Pt} , %) из сложных солевых растворов

| Содержание металла, мг | | Соотношение Pt :ΣMe | Q_{Pt} , % | |
|------------------------|------|---------------------|----------------------|---------------------|
| Cu | Ni | | Полимер МВП:ЭХГ:ПЭПА | Полимер МВП:ЭХГ:ПЭИ |
| 20 | 20 | 1: 100 | 92 | 98 |
| 100 | 100 | 1: 500 | 89 | 94 |
| 200 | 200 | 1: 1000 | 85 | 91 |
| 500 | 500 | 1: 2500 | 80 | 87 |
| 1000 | 1000 | 1: 5000 | 75 | 85 |
| 2000 | 2000 | 1: 10000 | 65 | 79 |

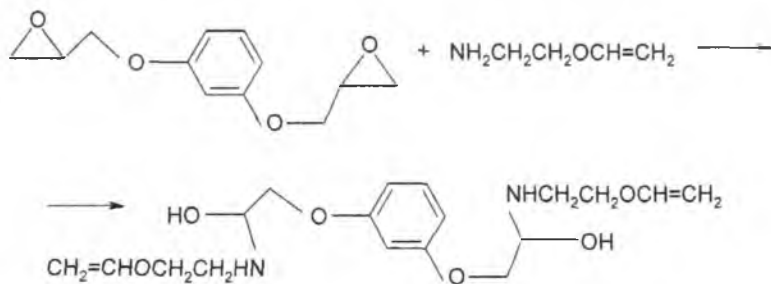
Для выяснения возможности извлечения ионов платины из сложных солевых растворов на фоне преобладающего количества цветных металлов исследована сорбция платины из раствора, содержащего ионы меди, никеля. Значительная степень извлечения сохраняется вплоть до присутствия 10^4 -кратных количеств ионов цветных металлов, что позволяет использовать сорбенты для концентрирования ионов платины при экспрессном анализе технологических растворов (таблица 52).

Для выяснения механизма сорбции ионов платины были сняты ИК-спектры сорбента МВП:ЭХГ:ПЭПА до и после сорбции. Установлено, что сорбция ионов металла обусловлена образованием координационной связи анионных комплексов металлов с атомом азота пиридинового кольца и аминогрупп полимера, о чем свидетельствует появление в ИК-спектрах характеристических полос поглощения при 320 см^{-1} .

На основании данных элементного анализа нами установлено, что ионы платины входят в матрицу сорбента в виде хлоридных комплексов, являющихся формой их существования в растворах кислот [297]. Уменьшение количества координационных атомов хлора, связанное с образованием координационной связи Me-N , зависит от природы кислоты. Так, если при сорбции из растворов HCl вытесняются два атома хлора, то при извлечении из растворов H_2SO_4 на взаимодействие с азотом высвобождаются 3 координационные связи металла, что приводит к повышению устойчивости комплекса металла с полимером и может обуславливать увеличение СОЕ в растворах H_2SO_4 .

Иониты на основе 2-метил-5-винилпиридина, эпихлоргидрина и жирно-ароматических диаминов для сорбции ионов поливалентных металлов [292]. Ионнообменное извлечение поливалентных ионов Mo (312-328), V (329-336) и W (337-341) тесно связано с их полимеризацией в кислых и слабокислых растворах. Поэтому полимеры, используемые в ионнообменной технологии указанных ионов металлов должны обладать достаточной химической и термической устойчивостью, а также образовывать пористую структуру в растворах кислот. Таким требованиям отвечают только макропористые иониты на основе 2-метил-5-винилпиридина и ди-, три- и тетраглицидиловых эфиров диоксibenзолов, аминифенолов и ароматических диаминов [208, 224, 259, 287].

В связи с этим нами разработан более эффективный метод получения высокопроницаемых ионообменников на основе полупродуктов мономера МВП и ЭХГ с длинноцепным *n*-ксилилендиамином (*n*-КДА) или жирно-ароматическими диаминами [292]. Последние синтезировали взаимодействием ВОЭА с хлоргидриновыми эфирами резорцина и диоксифенилпропана или их соответствующими диглицидиловыми эфирами (ДГЭР, ДГЭДОДФП) в эквимолярном соотношении ВОЭА:ЭС по следующей схеме:



Применение таких длинноцепных жирно-ароматических диаминов, содержащих в боковых цепях реакционноспособную вторичную аминогруппу, связанную с винильной группой через эфирный кислород, позволило нам варьировать проницаемость полимерной сетки при извлечении полимеризованных анионов ванадия, молибдена и вольфрама.

Для установления оптимальных условий получения изучали влияние природы и соотношения исходных реагентов на СОЕ и физико-химические свойства ионитов. Из таблицы 53 видно, что наиболее оптимальным соотношением МВП:ЭХГ:Диамин является 1,0:1,0:0,5. При этом образуются пространственношитые полимеры с приемлемой емкостью и невысокой набухаемостью. Дальнейшее увеличение количества диамина способствует образованию слабосшитых или растворимых продуктов.

С целью определения возможности извлечения ионов ванадия, молибдена и вольфрама из растворов минеральных кислот изучена химическая стойкость полимеров. Как видно из таблицы 54, синтезированные полиэлектролиты обладают достаточной устойчивостью в концентрированных растворах кислот и щелочей.

Таблица 53– Влияние природы и соотношения исходных компонентов на СОЕ ионитов (температура отверждения полупродукта МВП:ЭХГ с диаминами 80 °С, 5 ч)

| Диамин | СОЕ по 0,1 н раствору HCl (мг-экв/г), при МВП:ЭХГ:Диамин | | | |
|---------------|--|-------------|--------------|-------------|
| | 1,0:1,0:0,25 | 1,0:1,0:0,5 | 1,0:1,0:0,75 | 1,0:1,0:1,0 |
| <i>n</i> -КДА | 3,0 | 3,5 | 3,9 | * |
| ВОЭА-ДГЭР | 4,1 | 4,5 | * | ** |
| ВОЭА-ДГЭП | 4,4 | 4,8 | * | ** |

Примечание - * набухаемость выше 5 мл/г; ** полимеры растворяются

Известно [224, 287], что эффективность сорбции указанных ионов металлов зависит также и от степени набухания полиэлектролита в растворах кислот. На рисунке 57 показано, что в зависимости от природы диамина набухаемость ионитов можно расположить в следующий ряд: Этилендиамин < ВОЭА-ДГЭР < ВОЭА - ДГЭП. С удлинением длины молекулы

диамина и повышением концентрации кислоты от 0,001 до 0,1 н наблюдается возрастание набухаемости полимера в 2,0 раза.

Таблица 54 – Характеристика ионитов на основе МВП, ЭХГ и диаминов

| Диамины | СОЕ по 0,1 н НСІ, мг-экв/л | Содержание N % | Химическая устойчивость в растворах, % | | |
|-----------|----------------------------|----------------|--|----------|----------------------|
| | | | 5 н H ₂ SO ₄ | 5 н NaOH | 1 н HNO ₃ |
| п-КДА | 3,5 | 4,9 | 96 | 94 | 95 |
| ВОЭА-ДГЭР | 4,5 | 5,8 | 97 | 95 | 94 |
| ВОЭА-ДГЭП | 7,0 | 9,8 | 98 | 95 | 93 |

С целью выявления конкретных условий сорбции ионов ванадия, молибдена и вольфрама данными ионитами исследовали влияние различных факторов: рН раствора, процесс продолжительности контакта полимера с раствором и концентрации ионов металла в растворе.

Как видно из рисунка 54, концентрация кислотного раствора существенно влияет на сорбционную способность исследуемых ионитов. Максимальные значения сорбционной емкости полимеров по ионам ванадия, молибдена и вольфрама наблюдаются в области рН 0,95-1,5, 1,5-2,0 и 2,5-3,0 [292], которые равны 1600 мгV₂O₅/г, 1400 мг Мо/г и 1250 мгW/г.

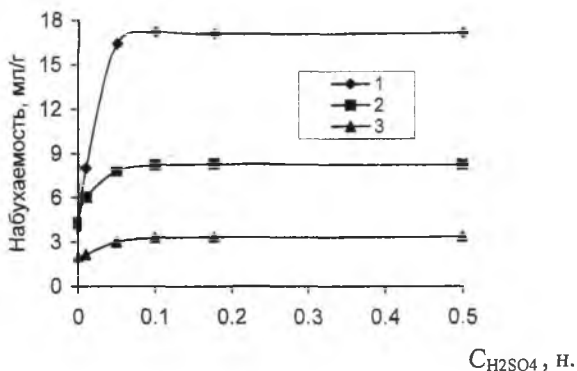


Рисунок 54 – Влияние концентрации серной кислоты на набухаемость анионитов на основе МВП:ЭХГ:Диамин при мольном соотношении исходных компонентов = 1,0:1,0:0,5: 1 – ДГЭП, 2 – ДГЭР, 3 – этилендиамин.

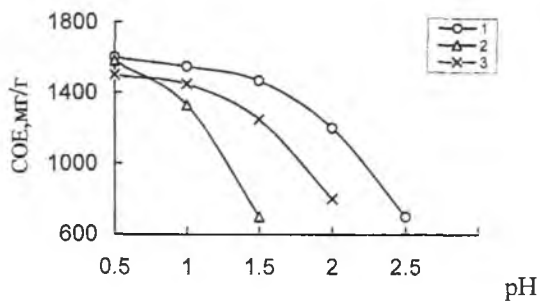


Рисунок 55 – Влияние рН среды на сорбционную способность анионитов по ванадию (в перчете на V_2O_5) на основе димера ВОЭА-ДГЭДОДФП (1), ВОЭА-ДГЭР (2), *n*-КДА (3)

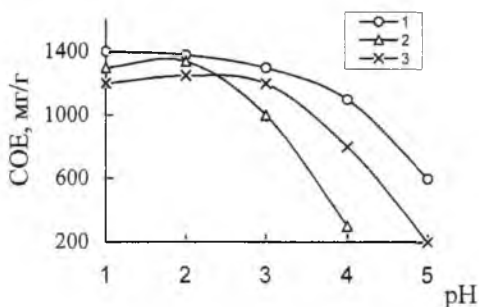


Рисунок 56 – Влияние рН среды на сорбционную способность анионитов по молибдену на основе димера ВОЭА-ДГЭДОДФП (1), ВОЭА-ДГЭР (2), *n*-КДА (3)

Анализ результатов сорбции показывает (рисунки 55, 56), что с удлинением длины молекулы диамина в ряду *n*-КДА < ВЭМЭА-ДГЭР < ВОЭА-ДГЭДОДФП возрастает сорбционная емкость полимера, что совпадает с повышением набухаемости ионита в том же порядке.

Сорбция ионов поливалентных металлов зависит и от общей концентрации последнего, так как с изменением количества и состава ионов ванадия, молибдена и вольфрама меняются также их формы существования в растворе [298-304]. Поэтому изотерма сорбции, которая характеризует ионообменное равновесие при постоянной температуре для каждого типа системы ионит-раствор, является важной характеристикой. Выпуклая форма кривых изотермы сорбции, показанных на рисунке 57, свидетельствует о высокой сорбционной способности синтезированных ионитов по отношению к ионам V, Mo и W. При этом максимальные значения обменной емкости ионита на основе ВОЭА-ДГЭР достигают 1700 мг V_2O_5 /г, 1550 мгMo/г, 1350 мгW/г.

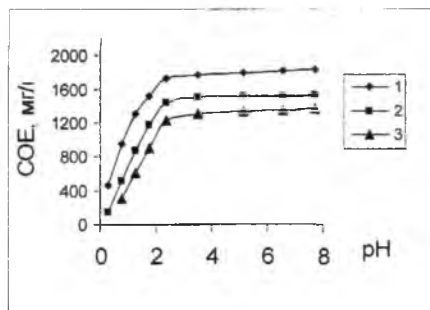


Рисунок 57 – Изотерма сорбции ионов ванадия (1), молибдена (2) и вольфрама (3) ионитом на основе ВОЗА-ДГЭР

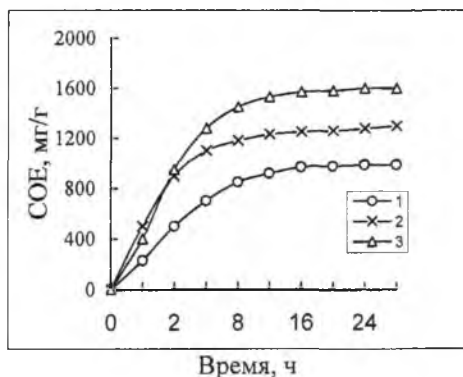


Рисунок 58 – Кинетика сорбции полимерных ионов ванадия (1), молибдена (2) и вольфрама (3) ионитом на основе ВОЗА-ДГЭР

Исследования кинетики сорбции ионов ванадия, молибдена и вольфрама (рисунок 58) свидетельствуют о том, что полимеризация указанных ионов металлов в кислых и слабокислых растворах замедляет скорость сорбции ионного обмена.

Таким образом, иониты синтезированные на основе МВП, ЭХГ и жирно-ароматических диаминов обладают высокой сорбционной способностью по отношению к полимерным ионам ванадия, молибдена и вольфрама и являются эффективными сорбентами.

5.7. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АМИНО- И ВИНИЛПИРИДИНОВЫХ ИОНИТОВ ПУТЕМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ ИНТЕРМЕДИАТОВ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРГИДРИНА И ГОМОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛПИРИДИНА С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ДИ- И ПОЛИАМИНАМИ

Одной из актуальной проблемой в создании прогрессивной ионообменной технологии является разработка эффективных методов синтеза пиридинсодержащих полимеров поликонденсационного типа с заданными физико-химическими и сорбционными показателями и путей их практического использования. Для этой цели ранее синтезированы полифункциональные аниониты пространственноштитой структуры взаимодействием полиаминов (ПЭПА, ПЭИ, ПМВП) одновременно с двумя сшивающими агентами – аллилгалогенидов и диглицидиловых эфиров диоксibenзолов [287].

Основным недостатком этого способа является использование дополнительного алкилирующего агента.

Таблица 55 – Влияние соотношения и природы исходных компонентов на СОЕ и $V_{уд}$ ионитов на основе интермедиатов П4ВП:ЭХГ (1) и ПМВП:ЭХГ (2) с ПЭИ

| Мольное соотношение ПВП:ЭХГ:ПЭИ | $V_{уд}$, мл/г | | СОЕ по | | |
|---------------------------------|-----------------|-----|-------------------------------|------|----------------------|
| | | | 0,1 н. раствору HCl, мг-экв/г | | Cu^{2+} , мг-экв/г |
| | 1 | 2 | 1 | 2 | 2 |
| 1 : 1 : 3 | 4,2 | 3,0 | 12,0 | 11,5 | 5,4 |
| 2 : 1 : 3 | 4,0 | 4,0 | 11,1 | 10,5 | 5,0 |
| 3 : 1 : 3 | 3,8 | 4,5 | 10,8 | 10,0 | 4,7 |
| 4 : 1 : 3 | 4,5 | 4,0 | 10,5 | 9,6 | 4,5 |
| 2 : 1 : 2 | 3,5 | 3,0 | 9,9 | 9,0 | 4,0 |
| 3 : 1 : 4 | 4,5 | 4,8 | 11,8 | 9,1 | 4,0 |

В связи с этим нами разработаны [305] более доступные по сравнению с известными способы получения amino- и винилпиридиновых полиэлектролитов на основе ЭХГ и полимеров 4- и 2-метил-5-винилпиридина, которые сочетают высокие химические, термические характеристики, радиационную стабильность пиридинового кольца и комплексообразующие свойства ПЭИ. Иониты этого типа занимают промежуточное положение между винилпиридиновыми и полиаминными полиэлектролитами.

Синтез ионитов amino- и винилпиридинового типа осуществляли путем взаимодействия полупродуктов эпихлоргидрина (ЭХГ) и поливинилпиридина (ПВП) с алифатическими полиаминами (ПА).

С целью установления оптимальных условий синтеза ионитов исследовали влияние соотношения исходных компонентов, температурного режима и

продолжительности отверждения полупродуктов реакции ПВП и ЭС с алифатическими ПА на СОЕ и $V_{уд}$ ионитов (таблицы 55, 56).

Таблица 56 – Влияние температуры и продолжительности отверждения интермедиатов П4ВП:ЭХГ и ПМВП:ЭХГ с ПЭИ на СОЕ

| Показатель | T, °C (5 ч) | | | τ , ч (80°C) | | |
|------------------------------|-------------|-----|-----|-------------------|-----|-----|
| | 60 | 80 | 100 | 3 | 5 | 7 |
| П4ВП:ЭХГ:ПЭИ = 2:1:2 | | | | | | |
| СОЕ _{НС} , мг-экв/г | 9,5 | 9,9 | 9,9 | 9,5 | 9,9 | 9,9 |
| ПМВП:ЭХГ:ПЭИ = 2:1:2 | | | | | | |
| СОЕ _{НС} , мг-экв/г | 8,5 | 9,0 | 9,0 | 8,7 | 9,0 | 9,0 |

Конденсацию ПВП с ЭХГ проводили в среде диметилформамида в присутствии каталитических количеств спирта при 70°C в течение 3–5 ч до израсходования количеств эпоксидных групп на 50%. Отверждение данного интермедиата в присутствии ПЭПА и ПЭИ в интервале соотношений (1–3):1:(4–2) при 80–100°C в течение 3–5 ч приводит к образованию сшитых ионитов с СОЕ по Cu^{2+} 4,0–5,4 мг-экв/г и удельной набухаемостью в воде в пределах 3,0–4,8 мл/г.

Таблица 57 – Термическая устойчивость анионитов в воде (48 ч; мольное соотношение исходных компонентов 2:1:2)

| Аниониты | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г | | | | Потери СОЕ (%), в воде при T, °C | | |
|---------------|-------------------------------------|--------------------------|-----|-----|----------------------------------|-----|-----|
| | Исх. | после контакта при T, °C | | | 80 | 100 | 120 |
| | | 80 | 100 | 120 | | | |
| П4ВП:ЭХГ:ПЭИ | 9,9 | 9,8 | 9,5 | 9,4 | 1,0 | 4,0 | 5,0 |
| ПМВП:ЭХГ:ПЭИ | 9,0 | 9,0 | 8,7 | 8,5 | 0 | 3,4 | 5,6 |
| П4ВП:ЭХГ:ПЭПА | 9,4 | 9,3 | 9,1 | 8,7 | 1,1 | 3,2 | 5,3 |

Анализ данных таблицы 57 показывает, что рост температуры и времени отверждения способствует незначительному увеличению СОЕ. Оптимальной температурой отверждения интермедиатов ПВП:ЭХГ с ПЭИ является 80°C в течение 5 ч с выходом более 90%.

Обычное термическое разложение анионитов начинается с NH-функциональных групп, которое отражается прежде всего на величине СОЕ. Поэтому термическую стабильность определяли в воде по потере СОЕ после 48-часовой обработки при температурах 80, 100 и 120°C. Это приводит к снижению СОЕ и потере емкости у них составляют менее 6%.

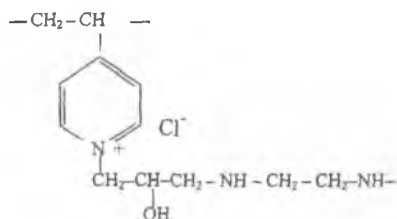
Таким образом, на основании проведенных исследований оптимальными

условиями синтеза аминовинилпиридиновых ионитов на основе ПВП, эпихлоргидрина и полиаминов являются: температура отверждения в присутствии алифатических ПА—80°C в течение 5 ч, мольное соотношение ПВП:ЭХГ:ПЭИ (1–4):1:(2–4) в зависимости от природы ЭС, алифатических и гетероциклических полиаминов.

Как показали исследования, синтезированные полиэлектролиты обладают высокой химической устойчивостью в 5 н растворах NaOH и H₂SO₄. Потери СОЕ не превышают 8%. Стабильность в среде такого сильного окислителя, как 10%-ный раствор H₂O₂, составляет 80–90%.

В ИК-спектрах полученных полиэлектролитов характеристические частоты эпоксидного цикла при 760, 848 см⁻¹ отсутствуют. Наблюдаются характеристические полосы поглощения пиридиновых колец, а также валентные и деформационные колебания NH-групп алифатических аминов в области 1460, 1500–1560, 1472–1530, 1600–1640 и 3472 см⁻¹. Присутствуют также полосы поглощения асимметрических (2940 см⁻¹) и симметричных (2840 см⁻¹) колебаний СН₂-группы.

Полученные теоретические и экспериментальные данные позволяют предложить следующую схематическую структуру образующихся полиэлектролитов на основе ПВП, ЭХГ и ПЭИ:



Таким образом, взаимодействие интермедиатов ПВП:ЭХГ с ПЭПА и ПЭИ позволяет синтезировать иониты с амино-, пиридин- и пиридиниевыми группами, обладающие комплексом ценных свойств: высокая химическая и термическая стойкость к окислителям и концентрированным кислотам; наличие пиридиновых и алифатических аминогрупп повышает гибкость и комплексообразующие свойства полиэлектролита; при этом использование различных по структуре ЭС позволяет эффективно варьировать размеры сеток и их проницаемость в процессе сорбции ионов цветных металлов.

5.8. АМИНО- И ВИНПИРИДИНОВЫЕ ИОНИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА И ДИ-, ТРИ- И ТЕТРАГЛИЦИДИЛОВЫХ ЭФИРОВ ДИОКСИБЕНЗОЛОВ, АМИНОФЕНОЛОВ И АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАМИНОВ С АЛИФАТИЧЕСКИМИ ПОЛИАМИНАМИ

Известно [259], что использование ароматических эпоксидных соединений — ди-, три- и тетраглицидиловых эфиров диоксибензолов, аминифенолов и

ароматических диаминов (ЭС) позволяет синтезировать ионообменников с высокими физико-химическими и сорбционными показателями. При этом в качестве сшивающих агентов в основном используют ПЭИ, ПЭПА или ПМВП.

С целью совмещения положительных качеств таких полимеров нами проведен синтез ионитов по разработанному нами методу путем использования взамен ЭХГ различных ЭС.

Синтез и исследование amino- и пиридинсодержащих ионитов на основе полупродуктов взаимодействия поли-2-метил-5-винилпиридина и глицидиловых эфиров ароматических соединений с ПЭПА или ПЭИ [306]. Синтез ионита проводили поликонденсацией 15%-ного раствора ПМВП (растворитель-этанол) с ЭС при температуре 50–70°C в течение 3–5 ч до уменьшения содержания эпоксидных групп на 50% с последующим сшиванием алифатическими ди- и полиаминами.

Таблица 58 – Влияние соотношения и природы исходных компонентов на СОЕ и набухаемость ионитов на основе ПМВП и ПЭИ с ДГЭА (1) и ТГЭДАДФМ (2)

| Мольное соотношение ПМВП:ЭС:ПЭИ | V _{уд} , мл/г | | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г | | |
|------------------------------------|---------------------------|-----|--|---------|----------|
| | 1 | 2 | HCl (1) | HCl (2) | NaCl (2) |
| 3 : 1 : 2 | 5,4 | 4,0 | 6,1 | 6,5 | 0,5 |
| 3 : 1 : 1 | 4,2 | 3,2 | 5,8 | 6,0 | 1,0 |
| 2 : 1 : 2 | 3,6 | 3,0 | 7,0 | 6,8 | 1,2 |
| 1 : 1 : 3 | 5,3 | 4,1 | 7,4 | 7,3 | 0,8 |
| 2 : 1 : 3 | 6,0 | 4,5 | 7,7 | 7,2 | 0,8 |
| 3 : 1 : 3 | 6,5 | 6,0 | 8,0 | 7,5 | 0,5 |

Для определения возможных областей применения исследовали влияние соотношения исходных компонентов, температурного режима и продолжительности отверждения полупродуктов реакции ПМВП и ЭС с алифатическими ДПА на СОЕ и V_{уд} ионитов.

Как и в случае взаимодействия 4ВП с ДГЭЭ, конденсацию ПМВП с ДГЭА или ТГЭДАДФМ проводили в среде изопропилового спирта при 70°C в течение 3 ч до израсходования количества эпоксидных групп на 50%. Дальнейшее отверждение данного полупродукта в присутствии ПЭИ при 80°C в течение 5 ч приводит к образованию ионообменных полимеров, которые одновременно обладают свойствами алифатических и гетероциклических полиаминов с солерасщепляющей емкостью 0,5–1,2 мг-экв/г. По сравнению с ДГЭА, в случае использования ТГЭДАДФМ в интервале соотношении (1–3):1:(3–1) образуются иониты с ограниченной набухаемостью в пределах 3,0–4,5 мл/г (таблица 58–60).

Таблица 59 – Влияние температуры и продолжительности реакции взаимодействия ПМВП: ТГЭБ с ПЭПА и ПЭИ на СОЕ по 0,1 н раствору HCl (СОЕ_{HCl}, мг-экв/г)

| Показатель | Т, °С (5 ч) | | | τ, ч (80°С) | | |
|-------------------------------|-------------|-----|-----|-------------|-----|-----|
| | 60 | 80 | 100 | 3 | 5 | 7 |
| ПМВП:ТГЭБ:ПЭПА = 2:1:2 | | | | | | |
| СОЕ _{HCl} , мг-экв/г | 5,8 | 6,2 | 6,3 | 5,5 | 6,3 | 6,3 |
| ПМВП: ТГЭБ:ПЭИ = 2:1:2 | | | | | | |
| СОЕ _{HCl} , мг-экв/г | 6,0 | 6,6 | 6,7 | 5,9 | 6,6 | 6,6 |

Таблица 60 – Зависимость СОЕ синтезированных ионитов ПМВП:ЭС:ДПА от природы алифатических ди- и полиаминов (мольное соотношение компонентов 2:1:3)

| ЭС | С _N в ионите, % | СОЕ по 0,1 н. р-ру HCl, мг-экв/г | С _N в ионите, % | СОЕ по 0,1 н. р-ру HCl, мг-экв/г | С _N в ионите, % | СОЕ по 0,1 н. р-ру HCl, мг-экв/г |
|----------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|----------------------------------|
| | ГМДА | | ПЭПА | | ПЭИ | |
| | ТГЭп-ФДА | 9,75 | 6,6 | 10,20 | 7,0 | 10,42 |
| ТГЭДАДФМ | 8,86 | 5,7 | 9,00 | 6,3 | 9,27 | 6,6 |
| ТГЭДАДФО | 8,80 | 5,5 | 9,00 | 6,3 | 9,30 | 6,5 |

Из данных таблиц 59 и 60 видно, что в исследуемом случае оптимальной температурой реакции полупродукта взаимодействия ПВП:ТГЭБ с ПЭПА является 80°С (5 ч). Дальнейшее увеличение температуры и времени приводит к потере СОЕ конечного продукта. Выход продуктов на основе ПЭПА достигает более 80%, а в случае ПЭИ—95%. При этом среди использованных ди- и полиаминов наиболее активным аминирующим агентом является ПЭИ, что обусловлено его разветвленной структурой и большим содержанием в нем атома азота. Увеличение температуры отверждения от 60 до 100°С и времени отверждения до 5 ч способствует повышению СОЕ. Максимальная емкость ионитов достигается при 80°С в течение 5–7 ч.

Таким образом, на основании анализа полученных результатов оптимальными условиями синтеза аминovinилпиридиновых ионитов на основе ПВП, ароматических ЭС и ДПА являются: температура синтеза полупродуктов ПВП:ЭС 70°С (3 ч) с последующим отверждением в присутствии алифатических ДПА при 80°С (5 ч), мольное соотношение ПВП:ЭС:ДПА (1–3):1:(2–3) в зависимости от природы исходных компонентов. Дальнейшее увеличение количества алифатических полиаминов приводит к образованию слабосшитых полиэлектролитов. Среди алифатических ДПА наиболее активным аминирующим агентом является ПЭИ, что обусловлено его разветвленной структурой и большим содержанием в нем атома азота.

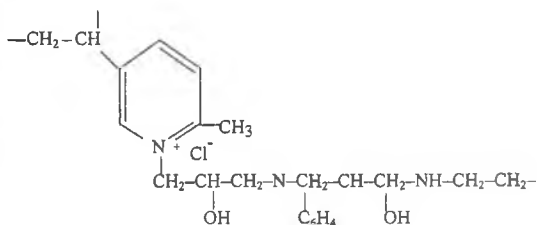
Таблица 61 – Термическая устойчивость анионитов на основе ПМВП, ЭС и ДПА в воде (48 ч; мольные соотношения исходных компонентов: (1) – 3:1:1, (2) – 1:1:3, (3) – 2:1:2

| Аниониты | СОЕ по 0,1 н. раствору HCl, мг-экв/г | | | | Потери СОЕ (%), в воде при T, °C | | |
|------------------------|---|-----------------------------|-----|-----|-------------------------------------|-----|-----|
| | исх. | после контакта при T, °C | | | 80 | 100 | 120 |
| | | 80 | 100 | 120 | | | |
| ПМВП:ДЭГА:ПЭИ (1) | 5,8 | 5,7 | 5,6 | 5,6 | 1,7 | 4,5 | 4,5 |
| ПМВП:ДГЭР:ПЭИ (2) | 6,5 | 6,4 | 6,3 | 6,2 | 1,5 | 3,0 | 4,6 |
| ПМВП:ДГЭДОДФСн:ПЭИ (2) | 6,0 | 5,9 | 5,7 | 5,7 | 0 | 1,8 | 3,6 |
| ПМВП:ТГЭм-АФ:ПЭИ (2) | 5,6 | 5,6 | 5,5 | 5,4 | 0 | 1,8 | 3,6 |
| ПМВП:ТГЭл-АФ:ПЭИ (2) | 5,2 | 5,2 | 5,0 | 5,0 | 0 | 3,9 | 3,9 |
| ПМВП:ТГЭДАДФО:ПЭИ (3) | 6,5 | 6,5 | 6,4 | 6,3 | 0 | 1,5 | 3,0 |
| ПМВП:ТГЭТ:ПЭИ (3) | 5,5 | 5,5 | 5,4 | 5,3 | 1,5 | 3,0 | 4,6 |

Обычное термическое разложение анионитов начинается с алифатических NH-функциональных групп, которое отражается прежде всего на величине СОЕ. Поэтому термическую стабильность определяли в воде по потере СОЕ после 48-часовой обработки при температурах 80, 100 и 120°C. Это приводит к снижению СОЕ (таблица 61) и потеря емкости у них составляет менее 5%.

В ИК-спектрах полученных полиэлектролитов характеристические частоты эпоксидного цикла при 760, 848 см⁻¹ отсутствуют. Наблюдаются характеристические полосы поглощения пиридиновых и бензольных колец, а также валентные и деформационные колебания NH-групп алифатических аминов в области 1460, 1500–1560, 1472–1530, 1600–1640 и 3472 см⁻¹. Присутствуют также полосы поглощения асимметрических (2940 см⁻¹) и симметричных (2840 см⁻¹) колебаний СН₂-группы. Появление полосы поглощения пиридиниевого иона при 1532 см⁻¹ согласуется с литературными данными ИК-спектров сильноосновных промышленных анионитов ВП-1Ап и ВП-100 [287, 288].

Полученные экспериментальные данные позволяют предложить следующую схематическую структуру образующихся полиэлектролитов:



Как показали исследования (таблица 61), синтезированные иониты обладают высокой химической устойчивостью. При обработке ионита на основе ПВП:ТГЭБ с ПЭПА и ПЭИ 5 н растворами H_2SO_4 и $NaOH$ в течение 30 мин при $100^\circ C$ потеря COE по $0,1$ и HCl не превышает 5%. Стабильность в среде 10%-ного раствора H_2O_2 в течение 24 ч при $25^\circ C$ составляет не менее 85–90%.

Сорбция ионов поливалентных металлов в статических условиях [306]. Ванадий, молибден и вольфрам относятся к числу амфотерных элементов, способных выступать в растворах как кислота и основание.

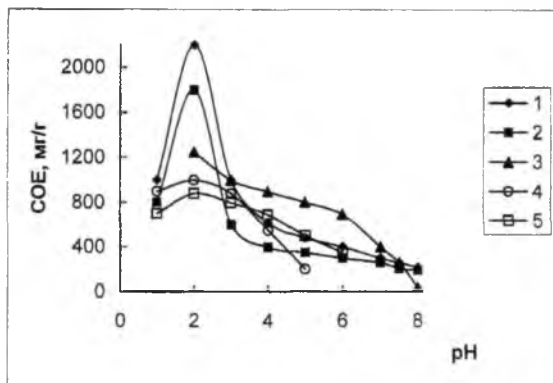


Рисунок 59 – Влияние pH среды на сорбцию ионов ванадия (mgV_2O_5/g) ионитами на основе глицидиловых эфиров ТГЭДАДФМ (1), ТГЭДАДФО(2), линейный ПМВП (3), промышленные сорбенты ВП-1п (4) и ВП-1Ап (5)

В растворах этих элементов существует сложное равновесие между ионами, зависящее от кислотности среды и концентрации ионов металла [301,302, 309-311].

К молибдату аммония, являющемуся сырьем в производстве монокристаллического молибдена, предъявляются жесткие требования по содержанию примесей щелочных и тяжелых металлов. Известные химические и кристаллизационные методы очистки молибдата аммония малопроизводительны и не обеспечивают достаточной очистки от примесей [312-314]. Более перспективны ионообменные методы, основанные на способности сорбентов извлекать ионы только одного заряда.

Известно [299, 315, 316], что процесс полимеризации ионов молибдена протекает и в структуре анионита (АВ-17). В области pH 1,5-3,0 молибдат-ион полимеризуется с образованием тетрамолибдат-иона $Mo_8O_{26}^{4-}$, который характеризуется полосами поглощения 710-718, 835-850, 895-915, 945-950 cm^{-1} .

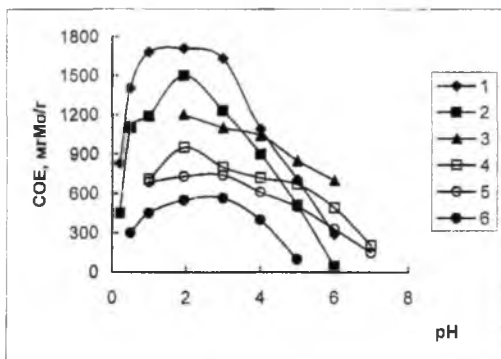


Рисунок 60 – Влияние pH среды на сорбцию ионов молибдена (мг/г) ионитами на основе глицидиловых эфиров ТГЭДАДФО (1), ТГЭДАДФМ(2), ТГЭм-АФ (3) ТГЭп-АФ (4), ДГЭА (5)

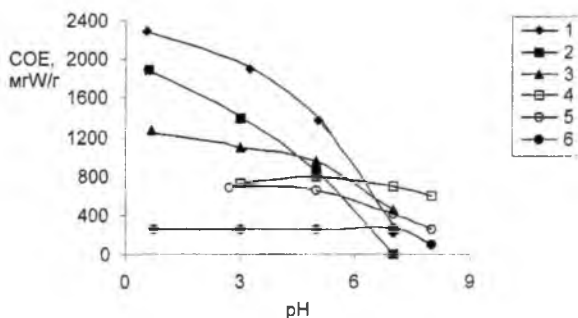


Рисунок 61 – Влияние pH среды на сорбцию ионов молибдена (мгМо/г) растворимым гомополимером ПМВП (1), ионитами на основе глицидиловых эфиров ТГЭДАДФО (1) и ТГЭДАДФМ (2), а также промышленных анионитов АВ-231(3), АН-251 (4) и ВП-1Ап (5)

При pH 4–5 в структуре анионита процесс полимеризации ионов молибдена протекает до парамолибдат-иона независимо от типа минеральной кислоты. В сильнокислой среде образуются комплексные ионы молибдена с анионами минеральных кислот, который снижает степень вымывания его из структуры сорбента. Этим и объясняется высокие сорбционные свойства наших ионообменников amino- и винилпиридинового типа (рисунки 59-61) по сравнению с промышленными винилпиридиновыми сорбентами на основе дивинилбензола [64].

Поэтому для нас определенный интерес представляло исследование процесса сорбции полианионов ванадия, молибдена и фольфрама,

эффективность извлечения которых возрастает в кислых и слабокислых растворах, с использованием ионитов на основе ПВП:ЭС:ПЭИ=2:1:3, где для сравнения использовали линейный ПМВП.

Нами установлено (кривая 3, рисунок 59), что при pH 2,0 линейный ПМВП осаждает всего 1250 мгV₂O₅/г по сравнению с высокопроницаемыми ионитами ПМВП:ТГЭ:ПЭИ (кривые 1, 2). В аналогичных условиях промышленные аниониты ВП-1п (кривая 4) и ВП-1Ап (кривая 5) сорбировали в 2 раза меньше.

Ионит на основе ТГЭДАДФМ указанных ионов металлов в статических условиях максимально поглощает в интервале pH среды 1,0–2,4 (1650 мгV₂O₅/г, рисунок 59), 1,6–2,5 (1500 мгМо/г, рисунок 60) и 2,0–3,5 (1340 мгW/г, рисунок 61). При этом ионы V, Мо и W полностью извлекаются в течение 15, 45 и 72 ч. После сорбции в ИК-спектрах ионита найдены новые частоты колебания полианионов Mo₇O₂₄⁶⁻ (860, 895–900, 930 см⁻¹), H₂V₁₀O₂₈⁴⁻ (960 см⁻¹) и W₁₂O₄₁²⁻ (уширение полос поглощения в области 770–800, 895–900 и 950–100 см⁻¹).

При изучении изотермы сорбции ионов молибдена установили, что максимум СОЕ (1780 мгМо/г) наблюдается из раствора с содержанием металла 2,0 г/л. В аналогичных условиях промышленный анионит ВП-1Ап максимально извлекает всего 700 мгМо/г [208].

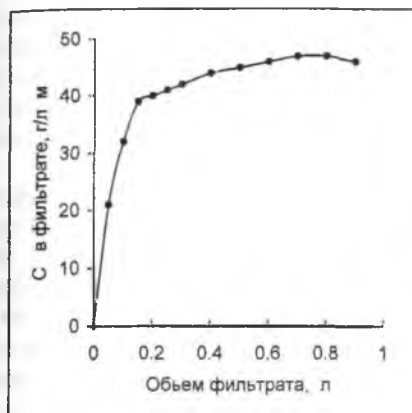
В отличие от ионов ванадия, ионы молибдена из сернокислых растворов максимально сорбируются в более широком интервале кислотности, равном 0,5–5,0 (рисунок 60). В этой области наибольшей сорбционной способностью обладают иониты на основе ТГЭДАДФО и ТГЭДАДФМ (кривые 1, 2).

Сорбцию ионов вольфрама проводили и на линейном ПМВП: он обладает высокой осаждающей способностью по сравнению с сетчатыми ионообменниками (кривая 1, рисунок 61). В аналогичных условиях промышленные сорбенты АВ-231 (кривая 4), АН-251 (кривая 5) и ВП-Ап [317, 318] сорбируют в слабокислой и нейтральной среде.

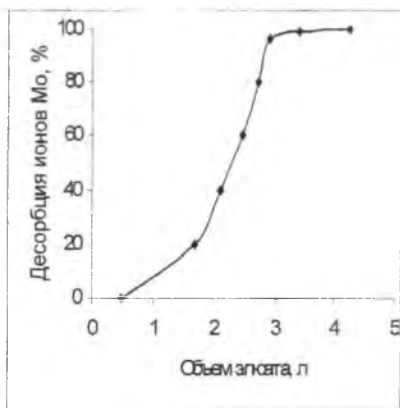
Исследование сорбции ионов молибден в динамических условиях показали [305, 306], что при пропускании модельного раствора с концентрацией ионов молибдена 1,5 г/л при pH 2,0 через колонку при соотношении диаметра колонки к высоте (мм), равном 1:15, проскок ионов молибдена наблюдается после пропускания 75 объемов фильтрата через 1 объем ионита (рисунок 62). В данных условия динамическая обменная емкость ионита ПМВП:ТГЭДАДФМ:ПЭИ равна 1000 мг/г.

При этом степень десорбции 12%-ным раствором аммиака достигает 98%. Незначительные потери десорбирующей способности ионита в циклах сорбции-десорбции не превышают 0,5–2,0%, что наблюдается после третьего цикла.

На основании комплексного исследования процесса сорбции ионов молибдена и благородных металлов проведено испытание анионитов МВП/ПМВП:ТГЭДАДФМ:ПЭПА в Институте металлургии и обогащения МОН РК. Полученные результаты показывают, что новые иониты обладают высокой сорбционной способностью по отношению к вышеуказанным ионам металла и могут быть использованы в сорбционной технологии поливалентных и благородных металлов.



а



б

Рисунок 65 – Выходные кривые сорбции (а) и десорбции (б) из промышленных растворов молибдата аммония ионитом ПМВП:ТГЭДАДФМ:ПЭИ. Исходные концентрации молибдена в растворах (г/л): 45 (1, рН 2,5), 1,5 (2–4, рН 1,5), 1,0 (5, рН 1,5)

Таким образом, последовательное взаимодействие ди-, три- и тетраглицидиловых соединений с ПМВП и ПЭИ (ПЭПА) позволяет синтезировать иониты с amino-, пиридин- и пиридиниевыми группами, обладающие комплексом ценных свойств: высокая химическая и термическая стойкость к окислителям и концентрированным кислотам; наличие алифатических аминогрупп повышает гибкость и комплексообразующие свойства полиэлектrolита; при этом использование различных по структуре ЭС позволяет эффективно варьировать размеры сеток и их проницаемость в процессе сорбции поливалентных ионов ванадия, молибдена и вольфрама.

5.9. АНИОНИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА И ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ГОМО- И СОПОЛИМЕРАМИ ВИНИЛОКСИЭТИАМИНА

Особого внимания заслуживают высокопроницаемые пиридинсодержащие полиэлектrolиты на основе гомо- и сополимеров винилового эфира моноэтаноламина в качестве сшивающего агента взамен ПЭПА или ПЭИ: гомополимер винилового эфира моноэтаноламина (ПВОЭА), сополимеры винилового эфира моноэтаноламина (мольное соотношение 25:75): сополимер винилового эфира моноэтаноламина и 2-метил-5-винилпиридина (сополимер

ВОЭА-МВП), сополимер винилового эфира моноэтаноламина и N-винилпирролидона (сополимер ВОЭА-НВП) [67, 68, 319]. Последние также относятся к классу полимеров, растворимых в воде и органических растворителях, которые содержат в своем составе несколько реакционноспособные и комплексообразующие функциональные группы. Это обеспечивает высокую реакционную способность в процессе поликонденсации с ЭС, путем сохранения комплексообразующих пиридиновых и лактамных циклов [69, 72].

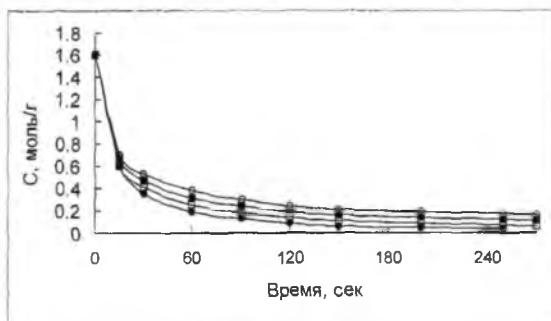
Изучение реакции полимеров ВОЭА с диглицидиловым эфиром анилина (ДГЭА) показали [320-323], что эпоксидные группы в обычных условиях активно вступают в реакцию с аминогруппами ВОЭА (рисунок 63). Для этой цели часто используют метод ИК-спектроскопии [324]. Значения общей энергии активации реакций ДГЭА с ПВОЭА, сополимерами ВОЭА-МВП и ВОЭА-НВП, рассчитанные нами по уравнению второго порядка, соответственно равны 28,04, 31,90 и 35,01 кДж/моль, что хорошо согласуется с литературными данными [17, 91].

С целью установления оптимальных условий синтеза ионитов исследовали влияние соотношения исходных компонентов, температурного режима и продолжительности отверждения полупродуктов реакции ПМВП с ЭС и полимеров ВОЭМА на СОЕ и $V_{уд}$ ионитов в воде.

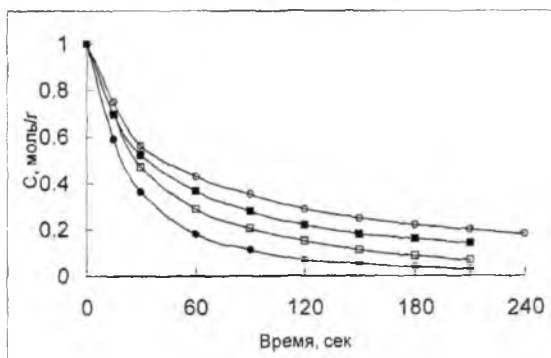
Конденсацию ПМВП с ДГЭА или ТГЭДАДФМ проводили в среде изопропилового спирта при 70⁰С в течение 3 ч до израсходования количества эпоксидных групп на половину по данным потенциометрического титрования. Дальнейшее отверждение данного полупродукта в присутствии полимером ВОЭА при 80⁰С в течение 5 ч приводит к ионообменным полимерам, которые одновременно обладают свойствами алифатических и гетероциклических полиаминов с СОЕ по 0,1 н раствору НСl 3,3–13,9 мг-экв/г, емкостью по ионам меди 2,5–3,1 мг-экв/г и ограниченной удельной набухаемостью в воде 2,8–4,5 мл/г (таблица 62).

Из данных таблицы 63 видно, что в исследуемом случае оптимальной температурой реакции полупродукта взаимодействия ПМВП:ТГЭБ с полимерами ВОЭА является 80–100⁰С (5–7 ч). Дальнейшее увеличение температуры и времени приводит к потере СОЕ конечного продукта. Выход конечных продуктов на основе полимеров ВОЭА достигает 95%.

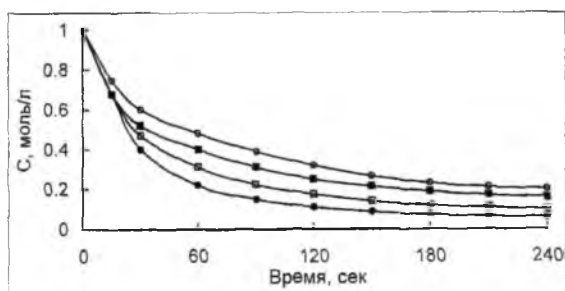
Таким образом, на основании проведенных исследований оптимальными условиями синтеза amino- и винилпиридиновых ионитов на основе ПВП, ароматических ЭС и полимеров ВОЭА являются: температура синтеза полупродуктов ПМВП:ЭС 70⁰С (3 ч) и последующий режим отверждения данного эпоксидированного ПМВП в присутствии полимеров ВОЭА 80-100⁰С (5-7 ч), мольное соотношение ПМВП:ЭС:полимеры ВОЭА (1-3):1:(3-1) в зависимости от природы ароматической ЭС и полиаминов.



a - ДГЭА и ПВОЭА



б - ДГЭА и сополимер ВОЭА-МВП



в - ДГЭА и сополимер ВОЭА-НВП

Рисунок 63 – Кинетические кривые реакций ДГЭА с ПВОЭА (а), сополимерами ВОЭА-МВП (б) и ВОЭА-НВП (в) при температурах: \circ - 20°C , \blacksquare - 30°C , \square - 40°C , \bullet - 50°C

Таблица 62. Влияние соотношения и природы исходных компонентов на СОЕ и набухаемость ионитов на основе ПМВП: ПВОЭА: ДГЭА (1) и ТГЭДАДФМ (2), ПМВП: сополимер ВЭОА-МВП: ДГЭА (3) и ТГЭДАДФМ (4), ПМВП: сополимер ВОЭА-НВП: ДГЭА (5) и ТГЭДАДФМ (6)

| Молярное соотношение ПМВП:ЭС:ПВОЭА | V _{уд} , мл/г | | | | СОЕ, мг-экв/г | | | | | | |
|------------------------------------|------------------------|-----|-----|-----|-----------------------|-----|------|------|-----|-----|---------------------|
| | | | | | по 0,1 н раствору HCl | | | | | | по Cu ²⁺ |
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 2 |
| 3 : 1 : 2 | 3,7 | 3,5 | 3,2 | 2,8 | 6,8 | 5,4 | 11,2 | 9,3 | 5,0 | 4,2 | 2,8 |
| 3 : 1 : 1 | 3,5 | 3,3 | 3,3 | 2,8 | 6,2 | 4,8 | 9,0 | 6,9 | 5,1 | 4,0 | 2,5 |
| 2 : 1 : 2 | 3,5 | 3,0 | 3,1 | 3,2 | 6,5 | 5,0 | 11,8 | 9,3 | 4,6 | 3,7 | 2,5 |
| 1 : 1 : 3 | 4,3 | 3,5 | 2,9 | 3,0 | 6,8 | 5,1 | 13,9 | 11,5 | 4,2 | 3,3 | 2,7 |
| 2 : 1 : 3 | 4,3 | 4,2 | 3,0 | 3,3 | 7,1 | 5,6 | 13,4 | 11,1 | 4,7 | 3,9 | 3,0 |
| 3 : 1 : 3 | 4,5 | 4,5 | 3,6 | 3,5 | 7,3 | 5,9 | 10,9 | 10,8 | 5,1 | 4,4 | 3,1 |

Обычно термическая деструкция полифункциональных ионитов начинается с NH-функциональных алифатических групп, которое отражается, прежде всего, на величине СОЕ. Поэтому термическую стабильность определяли в воде по потере СОЕ после 48-часовой обработки в интервале температур 80–120⁰С (таблица 64).

Таблица 63. Влияние температуры и продолжительности реакции на СОЕ ионитов ПМВП:ТГЭ:полимеры ВОЭА при молярном соотношении исходных веществ 2:1:2

| Показатель | Т, °С (5 ч) | | | τ, ч (80°С) | | |
|--------------------------|---|-----|-----|-------------|-----|-----|
| | 60 | 80 | 100 | 3 | 5 | 7 |
| | СОЕ _{НСl} , мг-экв/г ⁻¹ | | | | | |
| ПМВП:ТГЭБ:ПВОЭА | 4,8 | 5,0 | 5,1 | 4,7 | 5,0 | 5,3 |
| ПМВП:ТГЭДАДФО:ПВОЭА | 4,7 | 4,8 | 5,0 | 4,5 | 4,8 | 5,0 |
| ПМВП:ТГЭБ:С-ВОЭА-МВП | 9,2 | 9,7 | 9,8 | 9,3 | 9,7 | 9,9 |
| ПМВП:ТГЭДАДФО:С-ВОЭА-МВП | 8,8 | 9,3 | 9,6 | 9,0 | 9,3 | 9,7 |
| ПМВП:ТГЭБ:С-ВОЭА-НВП | 3,5 | 3,7 | 3,7 | 3,5 | 3,7 | 3,9 |
| ПМВП:ТГЭДАДФО:С-ВОЭА-НВП | 3,6 | 3,7 | 3,8 | 3,4 | 3,7 | 3,8 |

Важной характеристикой ионообменников для их практического использования является химическая устойчивость, показателем которой служит изменение СОЕ после контакта с 5 н растворами H₂SO₄, NaOH и 1 н HNO₃.

Таблица 64 – Термическая устойчивость анионитов в воде (48 ч)

| Аниониты | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г | | | | Потери СОЕ, % в воде при Т, °С | | |
|-------------------------------------|--|-----------------------------|------|------|--------------------------------------|-----|-----|
| | Исх. | После контакта при Т, °С | | | 80 | 100 | 120 |
| | | 80 | 100 | 120 | | | |
| ПМВП:ДГЭА:ПВОЭА, 3:1:2 | 6,8 | 6,7 | 6,7 | 6,6 | 1,4 | 1,4 | 4,4 |
| ПМВП:ДГЭР:ПВОЭА, 3:1:2 | 6,6 | 6,5 | 6,4 | 6,3 | 1,5 | 3,0 | 4,5 |
| ПМВП:ДГЭДОДФСн:ПВОЭА, 3:1:2 | 6,4 | 6,3 | 6,2 | 6,1 | 1,6 | 3,1 | 4,7 |
| ПМВП:ТГЭДАДФО:ПВОЭА, 2:1:2 | 5,9 | 5,9 | 5,8 | 5,7 | 0 | 1,7 | 3,4 |
| ПМВП:ТГЭТ:ПВОЭА, 2:1:2 | 5,5 | 5,5 | 5,3 | 5,3 | 0 | 3,6 | 3,6 |
| ПМВП:ДГЭА:С-ВОЭА-МВП, 3:1:2 | 11,6 | 11,6 | 11,4 | 11,3 | 0 | 1,7 | 2,6 |
| ПМВП:ДГЭР:С-ВОЭА-МВП, 3:1:2 | 13,1 | 13,0 | 12,9 | 12,8 | 0,8 | 1,5 | 2,3 |
| ПМВП:ТГЭДАДФСн:С-ВОЭА-МВП, 3:1:2 | 12,8 | 12,6 | 12,5 | 12,3 | 1,6 | 2,3 | 3,9 |
| ПМВП:ТГЭДАДФО:С-ВОЭА-МВП, 2:1:2 | 11,0 | 11,0 | 10,7 | 10,6 | 0 | 2,7 | 3,6 |
| ПМВП:ТГЭТ:С-ВОЭА-МВП, 2:1:2 | 10,7 | 10,6 | 10,5 | 10,3 | 0,9 | 1,9 | 3,7 |

Результаты исследования показывают, что иониты на основе полимеров ВОЭА и глицидиловых соединений обладают высокой стабильностью в агрессивных химических средах по сравнению с ионитами на основе полиэтиленполиаминами и соответствующих глицидиловых соединений [13]. Потери емкости ионообменников на основе полимеров ВОЭА составляют не более 3% (таблица 65).

Результаты наших исследования показывают, что синтезированные полиэлектролиты в зависимости от природы ЭС и полиаминов обладают высокой химической устойчивостью в 5 н растворах NaOH и H₂SO₄. При этом потери СОЕ ионитов на основе ПВОЭА и сополимера ВОЭА-МВП не превышают 5%. Стабильность в среде такого сильного окислителя, как 10%-раствор Н₂О₂, составляет 85–90%.

В ИК-спектрах полученных полиэлектролитов характеристические частоты эпоксидного цикла при 760, 848 см⁻¹ отсутствуют. Наблюдаются характеристические полосы поглощения пиридиновых и бензольных колец, валентные и деформационные колебания NH-групп, а также простой эфирной связи ПВОЭА в области 1100, 1460, 1500–1560, 1472–1530, 1600–1640 и 3300–3472 см⁻¹. Присутствуют также полосы поглощения асимметричных (2940 см⁻¹) и симметричных (2840 см⁻¹) колебаний СН₂-группы.

Исследование сорбции полианионов ванадия, молибдена и вольфрама анионитом ПМВП:ТГЭБ:ПВОЭА=2:1:3 показало, что сорбируемость ионов возрастает в кислых и слабокислых растворах.

Таблица 65 – Химическая стойкость ионитов

| ДГЭ | COE _{исх} по 0,1н НСI, мг-экв/г | V _{уд.} мг/г | Химическая устойчивость в растворах, % | | |
|---------------------------|---|--------------------------|---|------------|------------------------|
| | | | 5н H ₂ SO ₄ | 5н NaOH | 1н HNO ₃ |
| Иониты ПМВП:ПВОЭА:ЭС | | | | | |
| ДГЭР | 6,6 | 3,5 | 98,0 | 98,4 | 98,0 |
| ДГЭГ | 6,3 | 3,6 | 97,5 | 98,1 | 97,3 |
| ДГЭА | 6,4 | 3,1 | 97,7 | 97,9 | 97,3 |
| Иониты ПМВП:С-ВОЭА-МВП:ЭС | | | | | |
| ДГЭР | 12,4 | 4,1 | 98,0 | 98,3 | 98,1 |
| ДГЭГ | 11,3 | 3,3 | 97,4 | 98,0 | 97,2 |
| ДГЭА | 11,1 | 3,7 | 98,4 | 98,9 | 98,6 |

Максимальные значения сорбционной способности указанных ионов металлов в статических условиях наблюдаются в интервале pH среды 1,0–2,5 (1450 мгV₂O₅/г), 1,5–2,5 (1305 мгMo/г) и 2,0–3,5 (1100 мгW/г). При этом ионы V, Mo и W полностью извлекаются в течение 15, 45 и 72 ч. После сорбции в ИК-спектрах ионита появляются новые частоты полианионов Mo₇O₂₄⁶⁻ (860, 895–900, 930 см⁻¹), H₂V₁₀O₂₈⁴⁻ (960 см⁻¹) и W₁₂O₄₁²⁻ (уширение полос поглощения в области 770–800, 895–900 и 950–100 см⁻¹), что хорошо согласуется литературными данными [78, 314, 315–317, 302, 308].

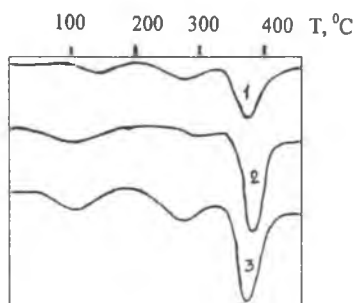


Рисунок 64 – Кривые ДТГ ионитов на основе ПВП, ДГЭА и ПВОЭА (3), сополимер ВОЭА-МВП (2) и сополимер ВОЭА-НВП (1)

При изучении изотермы сорбции ионов молибдена установлено, что максимум СОЕ (1700 мгМо/г) наблюдается из раствора с содержанием металла 5 г/л. В аналогичных условиях промышленный анионит ВП-1Ап максимально извлекает всего 700 мгМо/г.

Таким образом, одновременное взаимодействие ди- и тетраглицидиловых соединений с ПВП и ПВОЭА позволяет синтезировать иониты с амино- и пиридиновыми группами, которые обладают высокой химической и термической стойкостью эпоксидно-винилпиридиновых ионитов и высокой проницаемостью аминоэпоксидных полиэлектролитов. Следовательно, совмещение положительных свойств амино- и винилпиридиновых ионитов в синтезированных образцах обеспечивает возможность эффективного извлечения полианионов V, Mo и W.

Установлено (рисунок 64), что в условиях динамического повышения температуры в интервале 20-500⁰С наблюдается три термических эффекта. Первый эндозффект, который связан с удалением влаги (15-50 мг/г), наблюдается при нагревании сорбента до 120⁰С. Второй эндозффект проявляется в интервале температур 250-300⁰С. Значительный термический эффект при 300-420⁰С сопровождается резким снижением массы.

С целью установления возможных изменений в структуре снимали ИК-спектры (рисунок 65) ионита после прохождения второго (кривая 2) и третьего (кривая 3) эффектов. Спектр ионообменника, испытавшего второй термический эффект, отличается от спектра исходного образца (кривая 1). Так, уменьшаются интенсивности деформационных и валентных колебаний связей С-Н, С=С, С=N в области 1000-1100, 1490 и 1640-1660 см⁻¹ соответственно, что, возможно, связано с разрушением пиридинового кольца. В ИК-спектре сорбента после прохождения третьего эндозффекта проявляются только полосы в области 720, 820 и 1500 см⁻¹ которые свидетельствуют о том, что при температуре выше 400⁰С ароматическая матрица разрушается.

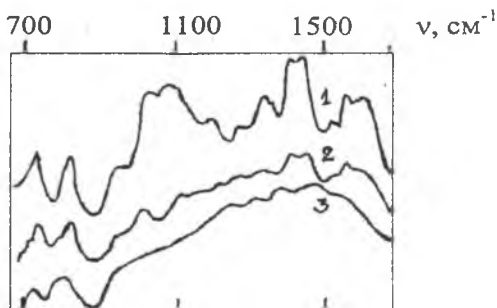


Рисунок 65 – ИК-спектры исходного ионита на основе полупродуктов ПМВП:ДГЭА с ПВОЭА (1), после нагревания до 330⁰С (2) и 380⁰С (3) в динамическом режиме

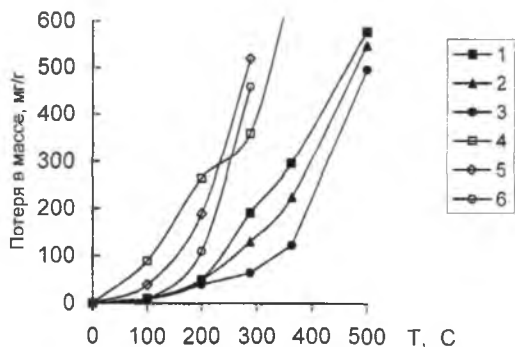


Рисунок 66 - Кривые зависимости потерь в массе от температуры ионитов ПМВП:ДГЭА:ПВОЭА (1), ПМВП:ДГЭА:С-ВОЭА-МВП: (2), ПМВП:ДГЭА:С-ВОЭА-НВП (3), АВ-17x8 (4), ЭДЭ-10П (5), АН-31(6)

Сравнительное изучение потери массы ионитов показывает (рисунок 66), что исследованные сорбенты (кривые 1-3) характеризуются более высокими термическими показателями по сравнению с промышленными анионитами АВ-17x8 (кривая 4), ЭДЭ-10п (кривая 5) и АН-31 (кривая 6), которые уже при 200⁰С разлагаются до 100-200 мг/г. В данных условиях иониты на основе полимеров ВОЭА теряют 40-60 мг веса на 1 г сорбента. Дальнейшее нагревание ионообменников выше 300⁰С приводит к более резкому увеличению потери в массе.

Введение в состав ионита пиридиновых и лактамных гетероциклов на основе полимеров ВОЭА отражается на температуре разложения каркаса ионита. Наиболее устойчив к нагреванию ионит, полученный на основе ПМВП:ДГЭА:С-ВОЭА-НВП (кривая 3).

Таким образом, исследованные иониты на основе ПМВП, ЭС и полимеров ВОЭА обладают хорошей термической стабильностью на воздухе по сравнению с промышленными образцами.

5.10. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АМИНО- И ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ИОНИТОВ НА ОСНОВЕ МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ ГЛИЦИДИЛМЕТАКРИЛАТА

Амино- и пиридинсодержащие иониты на основе глицидилметакрилата и полимеров винилоксиэтиламина [325]. В решении проблем охраны окружающей среды особое значение имеет применение высокоэффективных винилпиридиновых ионитов [64]. Однако круг доступных винилпиридиновых мономеров, используемых для синтеза, довольно узок, а

ассортимент пиридинсодержащих ионообменников с комплексом ценных свойств также невелик. В этих целях удобно использовать глицидилметакрилат (ГМА) и его гомо- и сополимеры, имеющие в боковых цепях реакционноспособные эпоксидные группы, создающие возможности для последующей их модификации, например, при поликонденсации с гомо- и сополимерами ВОЭА [41].

Для определения оптимальных условий синтеза анионитов исследовали влияние соотношения исходных компонентов, продолжительности и температуры отверждения.

Определено, что на свойства конечных продуктов в большей степени влияют концентрация исходных веществ и природа полимеров ВОЭА (таблица 66). Во всех случаях с увеличением концентрации полимера ВОЭА или его сополимеров в исходной смеси повышается обменная емкость и содержание азота анионитов. При этом величина СОЕ анионитов в значительной мере определяется природой полимеров ВОЭА.

Таблица 66 – Влияние природы и соотношения исходных компонентов на СОЕ анионита (температура отверждения 100°C, 3 ч)

| Аниониты на основе ГМА и полимеров ВОЭА | Мольные соотношения эпоксидных групп в исходной смеси | Содержание азота, мас. % | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г |
|---|---|--------------------------|-------------------------------------|
| ПВОЭА | 1,0:1,0 | 6,50 | 4,59 |
| | 1,0:2,0 | 9,30 | 6,58 |
| | 1,0:3,0 | 10,75 | 7,70 |
| | 1,0:4,0 | 11,74 | 8,36 |
| Сополимер ВОЭА-4ВП | 1,0:1,0 | 7,34 | 5,20 |
| | 1,0:2,0 | 8,80 | 6,20 |
| | 1,0:3,0 | 9,50 | 7,00 |
| Сополимер ВОЭА-2М5ВП | 1,0:1,0 | 6,80 | 4,80 |
| | 1,0:2,0 | 8,00 | 5,70 |
| | 1,0:3,0 | 8,80 | 6,20 |
| Сополимер ВОЭА-НВП | 1,0:1,0 | 7,05 | 2,50 |
| | 1,0:2,0 | 8,32 | 2,95 |
| | 1,0:3,0 | 9,18 | 3,23 |

Емкости полиэлектролитов на основе гомо- и сополимеров ВОЭА возрастают в ряду ПВОЭА < сополимер ВОЭА – 4ВП < сополимер ВОЭА – 2М5ВП. Это обусловлено тем, что среди указанных полимерных аминов наиболее реакционноспособным является ВОЭА алифатической природы. Следовательно, это позволяет сохранить пиридиновые группы от кватернизации в процессе отверждения. Об этом свидетельствуют сохранение колебания низкоосновного пиридинового цикла в области 1554 см⁻¹ и отсутствие полос кватернизованного гетероцикла при 1532 см⁻¹.

Таблица 67 – Зависимость СОЕ и содержания азота в анионитах от температуры (соотношение эпокси:NH₂-групп в исходной смеси ГМА: Полимер = 1,0:2,0, моль/осново-моль; время отверждения 3 ч)

| Аниониты на основе ГМА и полимеров ВОЭА | Т, °С | Содержание азота, масс. % | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г |
|---|-------|---------------------------|-------------------------------------|
| ПВОЭА | 60 | 8,42 | 6,00 |
| | 80 | 9,27 | 6,53 |
| | 100 | 9,30 | 6,58 |
| Сополимер ВОЭА-4ВП | 60 | 6,45 | 4,60 |
| | 80 | 7,60 | 5,41 |
| | 100 | 8,80 | 6,20 |
| | 120 | 8,81 | 6,24 |
| Сополимер ВОЭА-2М5ВП | 60 | 6,10 | 4,35 |
| | 80 | 7,40 | 5,24 |
| | 100 | 8,00 | 5,70 |
| Сополимер ВОЭА-НВП | 60 | 6,65 | 2,35 |
| | 80 | 7,50 | 2,60 |
| | 100 | 8,32 | 2,95 |

Таблица 68 – Зависимость СОЕ и содержания азота в анионитах от продолжительности отверждения (τ, соотношение эпокси:NH₂-групп в исходной смеси ГМА:ПВОЭА=1,0:2,0; ГМА:сополимер ВОЭА-ВП = 1,0:1,0; температура отверждения 100°С)

| Аниониты на основе ГМА и полимеров ВОЭА | Время, ч | Содержание азота, масс. % | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г |
|---|----------|---------------------------|-------------------------------------|
| ПВОЭА | 1,0 | 6,22 | 4,41 |
| | 2,0 | 9,21 | 6,55 |
| | 3,0 | 9,30 | 6,58 |
| | 4,0 | 9,30 | 6,58 |
| Сополимер ВОЭА-4ВП | 1,0 | 6,05 | 4,20 |
| | 2,0 | 8,40 | 6,00 |
| | 3,0 | 8,80 | 6,20 |
| | 4,0 | 8,81 | 6,24 |
| Сополимер ВОЭА-НВП | 1,0 | 5,56 | 1,91 |
| | 2,0 | 6,74 | 2,38 |
| | 3,0 | 8,32 | 2,95 |
| | 4,0 | 8,51 | 3,00 |

В ИК-спектрах полимеров наблюдается уменьшение интенсивности деформационных (1570 см^{-1}), валентных асимметричных (3360 см^{-1}) и симметричных (3290 см^{-1}) колебаний N–H-связи. Это согласуется с литературными данными ИК-спектров исходного линейного полимера ВОЭА и его сополимеров с 4ВП и НВП [67, 69], поливинилпиридинов [308] и сильноосновных промышленных анионитов ВП-1Ап и ВП-100 [307].

При оптимальном соотношении исходных компонентов (таблица 66) изучено влияние температуры отверждения на свойства анионитов (таблиц 67). Как видно из этой таблицы, при повышении температуры поликонденсации емкость полимеров возрастает.

Максимальная емкость анионитов на основе гомополимера ВОЭА достигается при 80°C , а в случае сополимеров ВОЭА-4ВП, ВОЭА-2М5ВП и ВОЭА-НВП – при 100°C . Увеличение продолжительности реакции конденсации при оптимальных температурах также способствует повышению обменной емкости ионитов до определенного предела (таблица 68).

Мерой химической стойкости анионитов служит степень потери емкости при обработке их 5 н растворами серной кислоты и едкого натра в течение 30 мин при 100°C , а также 10%-ным раствором H_2O_2 в течение 24 ч при 25°C . Полученные сетчатые полиэлектролиты на основе ГМА и гомо- и сополимеров ВОЭА-4ВП и ВОЭА-2М5ВП являются устойчивыми в указанных агрессивных средах (таблица 69).

С целью установления кислотно-основных и сорбционных характеристик проведено потенциметрическое титрование синтезированного анионита в отсутствие (кривые 1 и 3, рисунок 67) и присутствие (кривые 2, 4) ионов меди. Характер кривой свидетельствует о полифункциональности анионитов на основе ПВОЭА и его азотсодержащих сополимеров. Значения констант кислотной диссоциации pK_a , рассчитанные по уравнению Гендерсона - Гассельбаха, составляют 8,65 и 8,90 для анионитов на основе полимера ВОЭА и его сополимера ВОЭА-НВП соответственно. В присутствии ионов меди кривые потенциметрического титрования смещаются в область более низких значениях рН.

В ИК-спектрах комплекса анионита на основе ПВОЭА с ионами меди наблюдается сдвиг валентных колебаний N–H-связи при 3300 см^{-1} на 60 см^{-1} в низкочастотную область и уменьшение интенсивности валентных колебаний C–O–C-связи (1100 см^{-1}). Анионит на основе сополимера ВОЭА-2М5ВП с ионами Cu^{2+} показывает уширение полос поглощения пиридинового цикла при 1490 см^{-1} . Наряду с этими изменениями, все комплексы с Cu^{2+} показывают уменьшение интенсивности и сдвиг полосы валентных колебаний карбонильных групп полимера ГМА и лактамного цикла в низкочастотную область на 30 см^{-1} .

Таким образом, поликонденсация ГМА с гомо- и сополимерами ВОЭА приводит к образованию новых среднеосновных комплексобразующих полимеров сетчатой структуры, которые могут быть использованы для извлечения ионов переходных и благородных металлов.

Таблица 69 – Химическая устойчивость анионитов (мольное соотношение эпокси:NH₂-групп в исходной смеси ГМА:ПВОЭА=1,0:2,0; ГМА:сополимер ПВОЭА-ПВП=1,0:1,0; температура отверждения 100°С, время отверждения 3 ч)

| Аниониты на основе ГМА и полимеров ВОЭА | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г | Набухаемость, мл/г | Химическая устойчивость, % | | |
|---|-------------------------------------|--------------------|------------------------------------|----------|-----------------------------------|
| | | | 5 н H ₂ SO ₄ | 5 н NaOH | 10% H ₂ O ₂ |
| ПВОЭА | 9,30 | 4,50 | 95 | 96 | 91 |
| Сополимер ВОЭА-4ВП | 8,80 | 4,25 | 98 | 97 | 93 |
| Сополимер ВОЭА-2М5ВП | 8,00 | 4,20 | 98 | 97 | 94 |

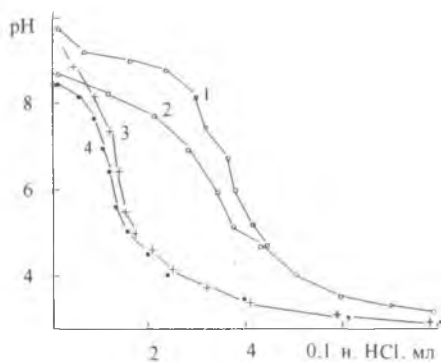


Рисунок 67 – Кривые потенциометрического титрования анионитов ПВОЭА:ГМА (1, 2) и сополимера ВОЭА-НВП:ГМА (3, 4) при концентрации ионов меди: 0 (1, 3) и $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л (2, 4). $\mu = 1,0$

Амино- и пиридинсодержащие иониты на основе полимеров глицидилметакрилата и гидрохлорида поливинилпиридина [326]. Ранее нами был разработан эффективный метод получения высокопроницаемых винилпиридиновых ионитов путем поликонденсации гидрохлорида поли-2-метил-5-винилпиридина с различными ди- и полиглицидиловыми эфирами диоксибензолов, аминифенолов и диаминов [207, 208].

В настоящей работе данный способ использовали для синтеза сильноосновных анионитов на основе различных гидрохлоридов

поливинилпиридиния (ПВПГХ, гидрохлориды поли-2-винилпиридина (П2ВПГХ), поли-4-винил-пиридина (П4ВПГХ) и поли-2-метил-5-винилпиридина (П2М5ВПГХ)) с мономером и полимером глицидил-метакрилата [326].

С целью определения оптимальных условий синтеза исследовали влияние соотношения исходных компонентов, температуры и продолжительности реакции поликонденсации на свойства конечных продуктов.

Таблица 70 – Влияние природы и соотношения исходных компонентов на СОЕ анионита. Температура отверждения 80°C, 15 ч

| Аниониты на основе ГМА и ПВПГХ | Соотношение ГМА:ПВПГХ, моль/осново-моль | Содержание азота, % | Остаточное количество гидрохлорида, мас.% | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г |
|--------------------------------|---|---------------------|---|-------------------------------------|
| П4ВПГХ | 1,0:1,0 | 5,28 | 0 | 3,77 |
| | 1,0:2,0 | 7,56 | 8,58 | 5,40 |
| | 1,0:3,0 | 8,84 | 12,88 | 6,31 |
| | 1,0:4,0 | 9,65 | 15,46 | 6,89 |
| | 1,0:5,0 | 10,21 | 17,18 | 7,30 |
| П2М5ВПГХ | 1,0:1,0 | 5,01 | 0 | 3,58 |
| | 1,0:2,0 | 7,07 | 16,11 | 5,05 |
| | 1,0:3,0 | 8,18 | 17,99 | 5,84 |
| | 1,0:4,0 | 8,88 | 19,11 | 6,35 |
| | 1,0:5,0 | 9,37 | 19,84 | 6,69 |
| П2ВПГХ | 1,0:1,0 | 5,25 | 0 | 3,70 |
| | 1,0:2,0 | 7,50 | 8,50 | 5,30 |
| | 1,0:3,0 | 8,56 | 12,75 | 6,11 |

Данные по влиянию соотношения ГМА:ПВПГХ показывают, что наиболее оптимальным соотношением является 1,0:3,0 моль/осново-моль (таблица 70). Нами установлено, что с увеличением содержания ПВПГХ в исходной смеси повышается обменная емкость и содержание азота анионитов. При этом величина СОЕ анионитов в значительной мере определяется природой винилпиридиниевых полимеров. Емкости полиэлектролитов возрастают в ряду П2ПВПГХ < П2М5ВПГХ < П4ВПГХ.

В интервале температур 80–100°C процесс поликонденсации завершается за 12 ч и дальнейшее увеличение температуры и времени не приводит к существенному повышению обменной емкости ионитов (таблицы 71, 72).

Таблица 71 – Зависимость СОЕ и содержания азота в анионитах от температуры поликонденсации. Соотношение ГМА:ПВПГХ=1,0:3,0 моль/осново-моль. Время отверждения 12 ч

| Аниониты на основе ГМА и ПВПГХ | Температура, °С | Содержание азота, % | СОЕ по 0,1 н раствору НСl, мг-экв/г |
|--------------------------------|-----------------|---------------------|-------------------------------------|
| П4ВПГХ | 60 | 7,75 | 5,51 |
| | 80 | 8,40 | 6,00 |
| | 100 | 8,84 | 6,31 |
| П2М5ВПГХ | 60 | 7,10 | 5,07 |
| | 80 | 7,25 | 5,15 |
| | 100 | 7,75 | 5,53 |
| | 120 | 8,18 | 5,84 |
| П2ВПГХ | 60 | 7,19 | 5,13 |
| | 80 | 7,97 | 5,69 |
| | 100 | 8,56 | 6,11 |

Таблица 72 – Влияние продолжительности реакции на СОЕ и содержание азота в анионитах. Температура отверждения 100°С. Соотношения ГМА:ПВПГХ=1,0:3,0 (моль/осново-моль)

| Аниониты на основе ГМА и ПВПГХ | Продолжительность отверждения, ч. | Содержание азота, % | СОЕ по 0.1 н. раствору НСl, мг-экв/г |
|--------------------------------|-----------------------------------|---------------------|--------------------------------------|
| П4ВПГХ | 4,0 | 7,04 | 5,00 |
| | 8,0 | 7,75 | 5,50 |
| | 12,0 | 8,20 | 5,85 |
| | 16,0 | 8,80 | 6,25 |
| П2М5ВПГХ | 4,0 | Слабосшитый полимер | |
| | 8,0 | 7,50 | 5,35 |
| | 12,0 | 8,00 | 5,70 |
| | 16,0 | 8,15 | 5,82 |
| П2ВПГХ | 4,0 | Слабосшитый полимер | |
| | 8,0 | Слабосшитый полимер | |
| | 12,0 | 8,50 | 6,10 |
| | 16,0 | 8,75 | 6,25 |

Винилпиридиниевые аниониты, синтезированные взаимодействием ГМА и ПГМА с ПВПГХ обладают повышенной химической устойчивостью по отношению к некоторым агрессивным реагентам (таблица 73). СОЕ по 0,1 н раствору НСl сохраняются при обработке анионитов 5 н растворами кислот и щелочей, некоторое уменьшение емкости до 5–7% наблюдается в среде растворов окислителей – 10% H₂O₂ и 1н HNO₃.

Таблица 73 – Химическая устойчивость анионитов. Температура отверждения 100°C. Время отверждения 12 ч

| Аниониты на основе мономера и полимера ГМА с ПВПГХ | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г | Набуха- емость, мл/г | Химическая устойчивость, % | | | |
|--|---|----------------------------|---------------------------------------|-------------|--------------------------------------|------------------------|
| | | | 5 н H ₂ SO ₄ | 5 н NaOH | 10% H ₂ O ₂ | 1н HNO ₃ |
| ГМА | | | | | | |
| П4ВПГХ | 6,30 | 4,80 | 96 | 97 | 94 | 93 |
| П2М5ВПГХ | 6,20 | 4,10 | 97 | 96 | 95 | 93 |
| П2ВПГХ | 6,00 | 4,35 | 97 | 96 | 95 | 93 |
| ПГМА | | | | | | |
| П4ВПГХ | 6,07 | 4,70 | 97 | 97 | 94 | 94 |
| П2М5ВПГХ | 5,80 | 4,20 | 97 | 96 | 95 | 93 |
| П2ВПГХ | 4,42 | 4,40 | 95 | 95 | 95 | 93 |

По результатам потенциометрического титрования аниониты относятся к полифункциональным полиэлектролитам с солерасщепляющей обменной емкостью 0,4 – 0,8 мг-экв/г.

В ИК-спектрах полимеров наблюдаются колебания низкоосновного пиридинового цикла (1532 см^{-1}) и деформационные колебания карбонильной группы (1720 см^{-1}), появляются новые полосы поглощения пиридинового цикла (1554 см^{-1}), которые совпадают с данными литературы [307, 308].

В процессе изучения возможности применения винилпиридиновых ионитов для извлечения ионов платиновых металлов из сложных солевых растворов, являющихся основой геохимических и технологических объектов, необходимо исследовать сорбционные свойства этих полимеров по отношению к ионам Fe (III), Cu (II) и Ni (II). При этом нами установлено, что ионы Ni (II) вообще не извлекаются в интервале концентраций 0,5 – 2,0 н соляной и серной кислот. Сорбция ионов Fe (III) и Cu (II) также не зависит от природы кислоты и проявляется очень незначительно лишь при концентрации кислот не более 2,0 н. Исходя из этих результатов, в дальнейших исследованиях сорбцию изучали из 3 н. растворов кислот HCl и H₂SO₄.

Изучение кинетики процесса показало, что при сорбции всех ионов платиновых металлов в кислой среде равновесие достигается за 24 ч.

Для выяснения механизма извлечения ионов платиновых металлов были сняты ИК-спектры полимера на основе П2М5ВПГХ до и после сорбции. Установлено, что при этом происходит образование координационной связи между анионными комплексами металлов и атомами азота пиридинового кольца анионита. Об этом свидетельствует появление в ИК-спектрах полос поглощения в области $300\text{--}400 \text{ см}^{-1}$, отнесенных к колебаниям связи металл – азот.

Таким образом, использование ПВПГХ вместо исходного гомополимера позволяет синтезировать в мягких условиях винилпиридиниевые аниониты, селективно сорбирующие ионы платиновых металлов.

Синтез поливинилоксиэтиламиновых ионитов на основе двух гомо- и сополимеров глицидилметакрилата и винилоксиэтиламина для извлечения ионов золота и серебра [327]. Особый класс полимеров представляют собой высокопроницаемые полиэлектролиты, синтезированные поликонденсацией гомо- и сополимеров винилоксиэтиламина {поливинилоксиэтиламин (ПВОЭА), его сополимеры с 2-метил-5-винилпиридином (ВОЭА – 2М5ВП), 4-винилпиридином (ВОЭА – 4ВП) и N-винилпирролидоном (ВОЭА – НВП)} с ди-, три- и тетра-глицидиловыми эфирами диоксифенолов, аминифенолов и ароматических диаминов [91]. Наличие пиридиновых и лактамных циклов придает ионообменным материалам ряд преимуществ: высокую термическую и химическую стойкость к растворам кислот, щелочей и окислителей, а также обеспечивает селективность к некоторым ионам металлов [69,71,72].

Синтез полифункциональных ионитов с лактамными и пиридиновыми группами проводили взаимодействием гомо- и сополимеров ВОЭА (полимеры № 1) с гомополимером глицидилметакрилата (ПГМА) и его сополимерами (полимерами №2) состава 50:50 (мол.%) с метилметакрилатом (ММА), стиролом (СТ) и N,N-диметиламиноэтилметакрилатом (ДМАЭМ) [327].

С целью установления оптимальных условий синтеза анионитов исследовали влияние соотношения исходных компонентов, температуры и продолжительности отверждения.

Определено, что на свойства конечных продуктов в большей степени влияют концентрация исходных веществ и природа сополимеров ВОЭА (таблица 74). Во всех случаях с увеличением концентрации полимера ВОЭА или его сополимеров в исходной смеси повышаются обменная емкость и содержание азота анионитов. При этом величина статической обменной емкости (СОЕ) в значительной мере определяется природой гомо- и сополимеров ВОЭА. Емкости полиэлектролитов в зависимости от природы полимеров ВОЭА возрастают в ряду сополимер ВОЭА–2НВП < сополимер ВОЭА–4ВП < сополимер ВОЭА–2М5ВП < ПВОЭА. Это обусловлено тем, что среди указанных полимерных аминов наиболее реакционноспособным является ВОЭА алифатической природы. Следовательно, это позволяет сохранить пиридиновые группы от кватернизации в процессе отверждения. Об этом свидетельствуют сохранение колебания низкоосновного пиридинового цикла в области 1554 см^{-1} и отсутствие полос кватернизованного гетероцикла при 1532 см^{-1} [307].

В ИК-спектрах полимеров наблюдается уменьшение интенсивности деформационных (1570 см^{-1}), валентных асимметричных (3360 см^{-1}) и симметричных (3290 см^{-1}) колебаний N–H-связи. Это согласуется с литературными данными растворимых гомо- и сополимеров ВОЭА [67,69], поливинилпиридинов [308] и сильноосновных промышленных анионитов ВП-1Ап и ВП-100 [307].

При оптимальном соотношении исходных компонентов изучено влияние температуры отверждения на свойства анионитов. Как видно из данных таблицы 75, при повышении температуры поликонденсации емкость полимеров возрастает. При этом максимальная емкость ионитов ПВОЭА с гомо- и сополимерами ГМА достигается при 80°C, а на основе гетероциклических азотсодержащих сополимеров (ВОЭА – 4ВП, ВОЭА – 2М5ВП и ВОЭА – НВП) с теми же полимерами – при 100°C.

Увеличение продолжительности реакции поликонденсации выше 10 ч при оптимальных температурах не способствует повышению обменной емкости ионитов.

Полученные высокопроницаемые аниониты на основе гомо- и сополимеров ГМА (ПГМА, ГМА – ММА, ГМА – ДМАЭА и ГМА – СТ) с ПВОЭА и винилпиридиновыми сополимерами ВОЭА–4ВП, ВОЭА–2М5ВП являются наиболее устойчивыми в указанных агрессивных средах (таблица 76).

С целью установления кислотно-основных и сорбционных свойств проводили потенциометрическое титрование до и после сорбции ионов меди. В присутствии ионов Cu^{2+} кривые потенциометрического титрования смещаются в область более низких рН. Характер кривой свидетельствует о полифункциональности полиэлектролитов на основе ВОЭА и его гетероциклических азотсодержащих сополимеров. Значения констант кислотной диссоциации pK_a , рассчитанные по уравнению Гендерсона – Гассельбаха, составляют 8,65 и 8,90 соответственно для ПВОЭА:ПГМА и ВОЭА – НВП:ПГМА.

В ИК-спектрах комплекса полиэлектролита ПВОЭА:ПГМА с ионами меди наблюдаются сдвиг валентных колебаний N–H-связи при 3300 cm^{-1} на 60 cm^{-1} в низкочастотную область и уменьшение интенсивности валентных колебаний C–O–C-связи (1100 cm^{-1}). На образование комплекса между ионами Cu^{2+} и ВОЭА–2М5ВП:ПГМА также указывает уширение полос поглощения пиридинового цикла с частотой колебания 1490 cm^{-1} . Наряду с этими изменениями, все комплексы с Cu^{2+} показывают уменьшение интенсивности и сдвиг полосы валентных колебаний карбонильных групп полимера ГМА и лактамного цикла в низкочастотную область на 30 cm^{-1} .

Для определения сорбционных свойств по отношению к ионам золота, серебра и сопутствующих металлов использовали модельные тиомочевинные и цианидно-щелочные растворы [327-329].

Результаты исследований показали, что при проведении сорбции ионов Au и Ag в статических условиях из тиомочевинных растворов (содержание металлов в серноокислом растворе при рН 2, мг/л: Au – 2,0, Ag – 15,0 и Cu – 75,0), степень извлечения нового ионита ПГМА:сополимер ВОЭА – 2М5ВП по сравнению с промышленным катионитом КУ-2 повышается на 19,0 и 23,0% соответственно в пересчете на Au и Ag. При этом продолжительность процесса сорбции сокращается с 8 до 1–2 ч с учетом фильтрации.

Таблица 74 – Влияние природы и соотношения исходных полимеров на СОЕ анионита на основе двух гомо- и сополимеров ВОЭА и ГМА (температура отверждения 100°C, продолжительность 10 ч)

| Аниониты на основе полимеров №1 и №2 | А | Содержание азота, % | | | | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г | | | |
|--------------------------------------|---------|---------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|
| | | ПГМА | сополимер ГМА – ДМАЭА | сополимер ГМА – ММА | сополимер ГМА – СТ | ПГМА | сополимер ГМА – ДМАЭА | сополимер ГМА – ММА | сополимер ГМА – СТ |
| ПВОЭА | 1,0:1,0 | 6,08 | 7,50 | 4,20 | 4,15 | 4,30 | 5,30 | 3,00 | 2,95 |
| | 2,0:1,0 | 8,80 | 9,10 | 6,70 | 6,65 | 6,30 | 6,50 | 4,75 | 4,73 |
| | 3,0:1,0 | 10,40 | 10,20 | 8,50 | 8,30 | 7,40 | 7,30 | 5,93 | 5,90 |
| | 4,0:1,0 | 11,40 | 11,50 | 9,50 | 9,38 | 8,10 | 7,84 | 6,75 | 6,65 |
| | 5,0:1,0 | 12,05 | 11,61 | 10,30 | 10,24 | 8,60 | 8,28 | 7,30 | 7,17 |
| Сополимер ВОЭА-4ВП | 1,0:1,0 | 8,33 | 8,74 | 6,40 | 6,35 | 5,95 | 6,20 | 4,5 | 4,50 |
| | 2,0:1,0 | 10,55 | 10,40 | 8,86 | 8,80 | 7,55 | 7,40 | 6,7 | 6,25 |
| | 3,0:1,0 | 11,61 | 11,30 | 10,19 | 10,15 | 8,27 | 8,05 | 7,5 | 7,20 |
| | 4,0:1,0 | 12,20 | 11,87 | 11,00 | 10,97 | 8,70 | 8,46 | 7,2 | 7,80 |
| | 5,0:1,0 | 12,60 | 12,30 | 11,56 | 11,50 | 9,00 | 8,75 | 8,0 | 8,00 |
| Сополимер ВОЭА-НВП | 1,0:1,0 | 4,10 | 5,80 | 3,20 | 3,15 | 2,90 | 4,12 | 2,25 | 2,19 |
| | 2,0:1,0 | 5,25 | 6,20 | 4,38 | 4,35 | 3,74 | 4,40 | 3,10 | 3,09 |
| | 3,0:1,0 | 5,73 | 6,40 | 5,00 | 5,00 | 4,07 | 4,53 | 3,55 | 3,55 |
| | 4,0:1,0 | 6,02 | 6,55 | 5,40 | 5,45 | 4,30 | 4,4 | 3,90 | 3,80 |
| | 5,0:1,0 | 6,21 | 6,64 | 5,70 | 4,75 | 4,40 | 4,1 | 4,05 | 3,35 |

Примечание - где А – соотношение NH₂:эпоксидных групп в исходной смеси полимеров (осново-моль).

206

Таблица 75 – Зависимость СОЕ и содержания азота в анионитах на основе полимеров ВОЭА с гомо- и сополимерами ГМА от температуры реакции (Т, °С). Соотношение NH₂:эпоксидных групп в исходной смеси гомо- и сополимеров №1 и №2 = 1,0:2,0 (осново-моль); время отверждения 10 ч

| Анионит на основе полимеров | Т, °С | Содержание азота, % / СОЕ, мг-экв/г | | | |
|-----------------------------|-------|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|--------------------|
| | | ПГМА | Сополимер ГМА – ДМАЭА | сополимер ГМА – ММА | сополимер ГМА – СТ |
| ПВОЭА | 40 | 6,44 / 4,60 | 6,22 / 4,40 | 4,0 / 3,35 | 4,40 / 3,10 |
| | 60 | 7,55 / 5,40 | 7,30 / 5,20 | 5,88 / 4,20 | 5,61 / 4,00 |
| | 80 | 9,85 / 7,00 | 9,70 / 6,90 | 7,90 / 5,60 | 7,75 / 5,50 |
| | 100 | 10,40 / 7,40 | 10,20 / 7,30 | 8,50 / 5,80 | 8,30 / 5,90 |
| | 120 | 10,50 / 7,50 | 10,40 / 7,40 | 8,50 / 5,90 | 8,50 / 5,90 |
| Сополимер ВОЭА – 4ВП | 40 | 6,70 / 4,80 | 6,00 / 4,25 | 5,30 / 3,75 | 5,50 / 3,91 |
| | 60 | 8,60 / 6,10 | 7,30 / 5,20 | 6,90 / 4,90 | 6,86 / 4,90 |
| | 80 | 10,00 / 7,00 | 9,85 / 7,00 | 9,55 / 6,80 | 9,60 / 6,85 |
| | 100 | 11,61 / 8,27 | 11,30 / 8,05 | 10,19 / 7,25 | 10,15 / 7,20 |
| | 120 | 11,70 / 8,30 | 11,50 / 8,20 | 11,25 / 8,00 | 11,20 / 8,00 |

Таблица 76 – Химическая устойчивость анионитов на основе двух гомо- и сополимеров: ГМА и ВОЭА

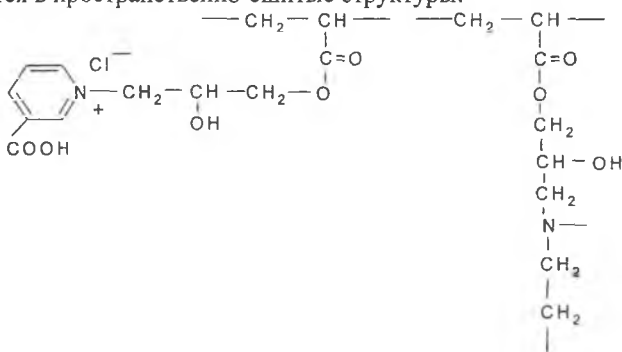
| Полимеры ВОЭА и ГМА | СОЕ по 0,1 н раствору НСI, мг-экв/г | | Химическая устойчивость в растворах, % | | | | | | | | | | | | | |
|------------------------|---|-------|--|--|----|----|----------|----|----|----|-----------------------------------|----|----|----|----|----|
| | | | 5 н H ₂ SO ₄ | | | | 5 н NaOH | | | | 10% H ₂ O ₂ | | | | | |
| | А | Б | В | | А | Б | В | А | Б | В | А | Б | В | А | Б | В |
| ПГМА | 10,40 | 11,61 | 7,95 | | 95 | 96 | 96 | 96 | 95 | 95 | 95 | 95 | 94 | 95 | 96 | 96 |
| Сополимер ГМА-МА | 8,50 | 10,19 | 9,80 | | 95 | 97 | 97 | 97 | 95 | 96 | 96 | 96 | 95 | 95 | 95 | 95 |
| Сополимер ГМА-ДМАЭА | 10,20 | 11,30 | 7,75 | | 95 | 98 | 98 | 98 | 95 | 98 | 98 | 98 | 94 | 95 | 96 | 96 |
| Сополимер ГМА-СТ | 8,30 | 10,15 | 6,95 | | 97 | 98 | 97 | 97 | 97 | 98 | 98 | 98 | 95 | 96 | 96 | 96 |

Нами установлено, что использование ВОЭА-НВП:ГМА для очистки цианидно-щелочного раствора (содержание металлов в растворе при pH 11, мг/л: Au – 2,1, Ag – 20,0, Cu – 30,5, Zn – 7,8 и Fe – 3,1) позволяет селективно сорбировать только комплексные ионы Zn со степенью извлечения 92%. После такого предварительного извлечения ионов Zn емкость анионита АМ-2Б по ионам Au и Ag возрастает от 1,50 и 14,0 до 2,0 и 20,0 мг/г соответственно, в результате чего в элюате повышается содержание ионов Au и Ag.

Полимерные композиции на основе четвертичных солей никотиновой кислоты и глицидилметакрилата [330]. Расширение областей применения пиридинкарбоксильных полиэлектролитов требует создания новых методов их синтеза. Среди них наиболее эффективными являются способы получения путем поликонденсации глицидилметакрилата и его гомо- и сополимеров с различными ДПА или ПВП, обладающие комплексообразующей способностью по отношению переходных и благородных металлов. Поэтому гомо- и сополимеры глицидилметакрилата открывают большие возможности для синтеза полимеров с комплексом полезных и ценных свойств, а именно водорастворимых, гелевых и сетчатых полиэлектролитов, имеющих активные функциональные группы в боковой цепи.

В связи с этим нами исследована реакция раскрытия эпоксидной группы глицидилметакрилата и его гомо- и сополимеров с карбоновыми кислотами и их дальнейшая химическая модификация с аллилгалогенидами, эпигалогенгидринами, с образованием поличетвертичных солей или поликонденсацией алифатическими ди- и полиаминами. Конечные продукты обладают водорастворимой, гелевой или сетчатой структурой в зависимости от природы алкилирующих или аминирующих агентов и боковых функциональных групп гомо- и сополимеров глицидилметакрилата.

В частности, нами для синтеза полимерной композиции были использованы полупродукты конденсации никотиновой кислоты и полиглицидилметакрилата в двухкратном избытке эпоксидных групп ПГМА. При этом нами установлено, что в присутствии алифатических полиаминов растворы таких полимеров превращаются в пространственно-сшитые структуры:



Выбор эпоксипроизводных полимеров обусловлен тем, что они обладают необычным сочетанием ряда практически полезных свойств: растворимость в

воде и в большинстве органических растворителей исходных (со)полимеров и конечных продуктов, хорошие адгезионные свойства исходных, промежуточных и конечных продуктов при облагораживании шерстяного волокна и устранении дефектов натуральных кож с рыхлой структурой.

Водорастворимая композиция на основе частично замещенной поличетвертичной соли полиглицидилметакрилата с никотиновой кислотой играет роль многопланового модификатора, служащего одновременно акцептором свободных радикалов и веществом, стабилизирующим дальнейшее разрушение волокна.

5.11. СИНТЕЗ ПИРИДИНСОДЕРЖАЩЕГО ИОНИТА НА ОСНОВЕ α -АМИНОПИРИДИНА И ЭПОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

В зависимости от условий проведения реакции α -аминопиридин (АП) с хлорметилированным сополимером стирола и дивинилбензола взаимодействует по первичной аминогруппе или гетероциклическому атому азота [328]. С целью сохранения пиридинового атома азота реакцию проводят в 5–20 % водном растворе едкого натра при температуре 110–120°C в течение 7–8 ч. Анионообменники с сохранением третичного атома азота пиридинового цикла получают также химической модификацией полиглицидилметакрилата с α -аминометилпиридином [91].

Таблица 77 – Влияние соотношения исходных компонентов на СОЕ анионитов ДГЭ:АП

| Анионит на основе | Соотношение ДГЭ:АП (моль) | Содержание азота, % | СОЕ по 0,1 н раствору HCl, мг-экв/г |
|-------------------|---------------------------|---------------------|-------------------------------------|
| ДГЭАА | 1,00:1,00 | 14,0 | 6,0 |
| | 1,00:1,50 | 15,7 | 6,5 |
| | 1,00:1,75 | 16,5 | 7,0 |
| | 1,00:2,00 | 17,8 | 7,6 |
| ДГЭВОЭА | 1,00:1,00 | 13,7 | 3,8 |
| | 1,00:1,50 | 15,1 | 4,2 |
| | 1,00:1,75 | 16,2 | 4,7 |
| | 1,00:2,00 | 17,4 | 5,5 |
| ДГЭР | 1,00:1,00 | 8,8 | 2,7 |
| | 1,00:1,50 | 11,4 | 3,4 |
| | 1,00:1,75 | 12,7 | 3,8 |
| | 1,00:2,00 | 13,5 | 4,5 |

Для синтеза анионитов с α -аминопиридиновыми группами, которые могут быть использованы для селективного извлечения ионов благородных металлов

из цианистых растворов, в качестве сшивающих агентов использовали диглицидиловые эфиры аллиламина, β -винилоксиэтиламина и резорцина.

Синтез полимеров проводили при температуре 40–60°C в течение 0,5–1,0 ч с последующим отверждением геля при 60–80°C (1–4 ч). Для нахождения оптимальных условий синтеза исследовали влияние соотношения исходных компонентов, продолжительности реакции, температуры гелеобразования и отверждения на свойства конечных продуктов (таблица 77–79).

Нами установлено [328], что максимальная обменная емкость анионита достигается при соотношении ДГЭ:АП = 1,00:1,75 (моль) при температуре отверждения 80–100°C в течение 3–4 ч. Синтезированные аниониты имеют высокую обменную емкость по 0,1 н раствору HCl и устойчивы при нагревании до 110 °C в водных растворах кислот и щелочи (таблица 80).

В ИК-спектрах конечных продуктов исчезают характеристические частоты колебания эпоксидных колец при 760, 848 см⁻¹ и широкие полосы поглощения первичных аминогрупп с максимумом 3368 см⁻¹. Сохраняются колебания пиридинового кольца (766, 1479, 1572 и 1598 см⁻¹), валентные колебания C–N-связи (1020–1220 см⁻¹), винильной группы (1645 см⁻¹) и простой эфирной связи (1096 см⁻¹). Появляются новые частоты гидроксильной группы в области 3360–3400 см⁻¹.

Отнесение сигналов в спектре ЯМР ¹³C на стадии гелеобразования в ДМСО к структурным фрагментам выполнено с помощью спектра исходного соединения – диглицидилового эфира винилоксиэтиламина (ДГЭВОЭА) [331] и аллилглицидилового эфира [332].

Таблица 78 – Зависимость СОЕ анионитов ДГЭ:АП от температуры отверждения (продолжительность отверждения 3 ч)

| Анионит на основе | СОЕ по 0,1 н раствору HCl (мг-экв/г) при температурах отверждения, °C | | | |
|-------------------|---|-----|-----|-----|
| | 60 | 80 | 100 | 120 |
| ДГЭАА | 5,5 | 6,8 | 7,1 | 7,4 |
| ДГЭВОЭА | 4,0 | 4,6 | 5,0 | 5,3 |
| ДГЭР | 2,7 | 3,4 | 3,9 | 4,2 |

Аналогично полупродуктам взаимодействия глицидиловых эфиров и полиамина, сигналы вторичного атома углерода появляются при 68,7 м.д.

Пологий характер кривых потенциометрического титрования анионитов и отсутствие четких перегибов указывают на их полифункциональность и свидетельствуют об отсутствии сильноосновных пиридиновых групп (рисунок 68).

Таблица 79 – Зависимость СОЕ анионитов ДГЭ:АП от продолжительности отверждения (80°C)

| Анионит на основе | СОЕ по 0,1 н раствору HCl (мг-экв/г) при продолжительности отверждения, ч | | | |
|-------------------|---|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| ДГЭАА | 5,7 | 6,8 | 7,0 | 7,5 |
| ДГЭВОЭА | 3,5 | 4,6 | 4,8 | 5,2 |
| ДГЭР | 3,0 | 3,4 | 3,8 | 4,0 |

Таблица 80 – Химическая устойчивость анионитов ДГЭ:АП

| Анионит на основе | СОЕ, мг-экв/г | Набухаемость, % | Химическая устойчивость, % | | |
|-------------------|---------------|-----------------|-----------------------------------|---------|-----------------------------------|
| | | | 5н H ₂ SO ₄ | 5н NaOH | 10% H ₂ O ₂ |
| ДГЭАА | 6,8 | 4,5 | 95 | 96 | 92 |
| ДГЭВОЭА | 4,6 | 4,8 | 94 | 95 | 92 |
| ДГЭР | 3,4 | 4,0 | 97 | 96 | 95 |

Исследования сорбционных свойств образцов аминопиридиновых ионообменников на основе ДГЭАА, полученных при оптимальных условиях, по отношению к ионам благородных металлов из цианистого раствора показали повышенную селективность по ионам золота (2,5 мг/г, $K_p=5000$) и серебра (65 мг/г, $K_p=180$).

Следовательно, использование α -аминопиридина позволяет синтезировать в одну стадию слабоосновные полифункциональные пиридинсодержащие аниониты, селективно сорбирующие ионы благородных металлов.

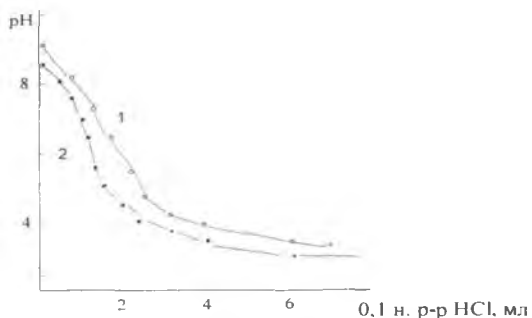


Рисунок 68 – Кривые потенциометрического титрования анионитов на основе: 1 -ДГЭАА, 2 – ДГЭР

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии получило развитие современное компьютерное моделирование механизмов реакций на основе методов квантовой химии. Тема работы современна и актуальна для развития представлений о реакционной способности мономеров – пиридина, винилпиридинов, различных аминов и эпихлоргидрина с целью получения ионитов с пиридиновыми и алифатическими аминогруппами. Поэтому основным достоинством работы является сочетание синтеза, исследования физико-химических и сорбционных свойств ионитов с одновременным проведением расчетов полуэмпирическими и *ab initio* методами: квантово-химическими методами проведены подробные исследования электронного строения эпихлоргидрина и его конформационных строений, рассчитан колебательный спектр и возможные пути взаимодействия эпихлоргидрина с аммиаком и производными пиридина. Рассмотренные процессы были моделированы при катализе ионами аммония и под влиянием протонсодержащих растворителей. Среди них большое внимание уделено механизмам образования центрального для всей работы интермедиата в реакциях взаимодействия эпихлоргидрина с производными пиридина – N-(2,3-эпоксипропил)-пиридилий, который способен к дальнейшим реакциям нуклеофильного замещения при атоме углерода также, как и стабильные эпоксидные соединения. По MP2/6-31G(d) – расчетам больцмановского распределения его содержание среди интермедиатов изомеризации составляет 86,13%.

На основании систематических исследований механизма взаимопревращения исходных соединений и образования промежуточных продуктов реакций, протекающих при взаимодействии этиленоксида, ЭХГ или глицидиловых эфиров с аммиаком и производными пиридина в полуэмпирических приближениях (AM1, PM3), а также неэмпирическими методами квантовой химии в базисах STO-3G, 3-21G**, 6-31G**, 6-311G** с учетом электронной корреляции по теории Меллера-Плессета второго порядка или корреляционной функцией Даннинга Aug-cc-pVDZ установлены электронные структуры, пространственные строения и реакционная способность нестабильных конформеров ЭХГ и интермедиатов N-глицидилпиридилиевых ионов с различными заместителями азотсодержащего гетероцикла.

Квантово-химический *ab initio* расчет поверхности потенциальной энергии α -эпоксидов с аммиаком или пиридином в присутствии протонодонорного реагента показали, что взаимодействие MO начинается с формирования предреакционных комплексов на расстоянии 4 Å за счет слабых притяжений между НП атома N пиридина и водородных атомов эпоксидного соединения. При дальнейшем сближении нуклеофила к реакционному центру, на расстоянии 3.3...3.0 Å, происходит смена координаты реакции, т.е. начальное энергетически менее благоприятное фронтальное сближение реагентов переходит на более благоприятное тыловое сближение, с последующей локализацией седловой точки.

Неэмпирические расчеты электронной структуры, энергетики и болцмановского распределения конформеров ЭХГ, вычисленные на уровне неэмпирического расчета MP2/6-31G(d) и MP2/6-31G(dp), а также исследование их структуры методом ПМР показали, что наиболее стабильным является конформер G2, содержание которого составляет 77%, содержание G1 - 22%, среди них наименее стабилен Cis-конформер, содержание которого не превышает 1 %.

Аналогичные вычисления, проведенные для конформеров хлоргидриновых производных пиридина показали, что среди них наиболее стабильным является N-(2-гидрокси-3-хлор-пропил)-пиридилий-ион, содержание этого интермедита в указанной смеси равно 86%. Содержание двух других изомеров колеблется в пределах 5–8 %.

Таким образом, основными участниками синтеза являются следующие интермедиты: N-глицидилпиридилий-хлорид и N-(2-гидрокси-3-хлор-пропил)-пиридилий-ион, которые способны вступать в конденсацию с аминами на последующих стадиях синтеза ионообменников.

С пиридином взаимодействуют и другие атомы углерода оксиранового цикла ЭХГ: наиболее высокой реакционной способностью обладает метиленовый атом углерода хлорметильной группы ($E_{\text{акт}} = 61,2$ кДж/моль) по сравнению с метиновым ($E_{\text{акт}} = 248,9$ кДж/моль) и метиленовым ($E_{\text{акт}} = 239,5$ кДж/моль) атомами оксиранового цикла.

Колебательные частоты исходных и высоколабильных промежуточных соединений, рассчитанные в базисе 6-31G(d), а также методами функционала плотности с помощью обменно-корреляционной функции B3LYP и BВ95 показали, что наилучшие совпадения частот эпоксидных групп с экспериментальными данными наблюдаются в средней области колебания.

В двухкоординатной системе в полуэмпирическом приближении PM3, в базисных функциях 3-21G(d) и 6-31G(d) построена поверхность потенциальной энергии взаимопревращения конформеров хлорметилоксирана и его высоколабильных полупродуктов взаимодействия с аммиаком и пиридином. В связи этим, что определяющим фактором при раскрытии оксиранового цикла является распределение электронной плотности и взаимное расположение заместителей, нами проведен подробный анализ электронной плотности на атомах и связях канонических и локализованных молекулярных орбиталей, углов и длин связей, атомных зарядов и порядка связей, полученных квантово-химическими расчетами модельных соединений и интермедитов. Это позволило определить поведение и возможные превращения переходного состояния в зависимости от условий проведения реакций.

С помощью унитарного математического преобразования матрицы Фока построены локализованные МО для определения направленности связи при передаче неподеленных электронных пар атома кислорода оксиранового цикла. Это представляет собой самостоятельный интерес в связи с тем, что были проанализированы различные производные пиридина и эпоксиридилиевых интермедитов, при этом учтены вклады s- и p-орбиталей в процессах локализации и гибридизации, что опосредственно может влиять

при дальнейшем участии эпоксидного кольца в реакции. Расчеты гибридных и локализованных орбиталей атомов и связей эпоксидного цикла в N-глицидилпиридиний-ионах подтвердили возможность сохранения оксиранового цикла при введении в пиридиновое кольцо других заместителей, а также предпочтительность распада их с незамещенной стороны эпоксидного цикла. Для этой цели использована разработанная нами компьютерная программа LOCAL.

По теории переходного состояния путем целенаправленного варьирования всех структурных параметров молекулярной системы найдены соответствующие седловые точки с единственной мнимой частотой колебания на поверхности потенциальной энергии с последующим определением энергии активацией химических превращений. Для этой цели нами использованы различные процедуры локализации переходного состояния с помощью квантово-химических пакетов программ MOPAC и GAMESS.

Показано, что взаимодействие ЭХГ с изомерами пиридинкарбоновых кислот и их амидами и нитрилами протекает также через ряд промежуточных стадий, сопровождающихся образованием нестабильных N-(2,3-эпоксипропил)-карбоксипиридиний и N-(2,3-эпоксипропил)-цианпиридиний-ионов: первый – через комплекс с образованием производных монопиридиний-ионов, и последующей конденсацией интермедиатов с молекулами эпоксисодержащих соединений; второй – с образованием 1,3- или 1, 2-дипиридинийалканов. При этом введение в пиридиновое кольцо заместителей акцепторного типа существенно влияет на распределение электронной плотности, устойчивость и реакционную способность интермедиатов.

Установлен механизм взаимодействия промежуточных интермедиатов N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона и его производных с молекулами метиламина, воды. В отсутствие протона взаимодействие метиламина с пропиленоксидом приводит к разрыву C–O-связи в эпоксидном цикле с незамещенной стороны. Аналогично протекает процесс и в присутствии воды. Присутствие протона обеспечивает раскрытие эпоксидного цикла по связи CН–О в реакции интермедиата N-(2,3-эпоксипропил)-3-цианпиридиний-иона с метиламином с замещенной стороны и приводит к образованию первичных аминоспиртов.

Квантово-химические исследования находятся в тесной связи с синтетическими исследованиями, которые, действительно, позволяют понять тонкие механизмы рассмотренных химических взаимодействий и влиять на их целенаправленное осуществление.

Выполненные исследования характеризуются комплексным научным подходом, объединяющих компьютерное моделирование элементарных стадий изучаемых процессов и строения реагентов на основе квантово-химических расчетов, синтеза ионитов на основе полупродуктов взаимодействия различных производных пиридина и эпихлоргидрина, определение структуры полученных ионитов спектроскопическими методами и изучение их сорбционных свойств.

В дальнейшем эти исследования позволили нам разработать совершенно новые управляемые методы синтеза amino- и пиридинсодержащих

ионнообменных полимеров с заданными свойствами путем использования продуктов промежуточных стадий реакций эпоксидных соединений и производных пиридина с последующим сшиванием алифатическими ди- и полиаминами.

Разработаны новые методы синтеза полифункциональных ионообменных полимеров amino- и пиридинового типа путем целенаправленной модификации интермедиатов на основе эпоксидных соединений и пиридинсодержащих мономеров или полимеров с алифатическими ди- и полиаминами. Показана принципиальная возможность создания экологически чистой ионообменной технологии с использованием amino- и пиридинсодержащих ионитов для процессов гидрометаллургии.

Впервые взаимодействием полупродуктов на основе производных пиридинкарбоновых кислот и хлорметилоксирана с алифатическими ди- и полиаминами синтезированы полиэлектролиты, обладающие катионо- и анионообменными свойствами. Исследованы физико-химические и сорбционные свойства синтезированных полиамфолитов по отношению к ионам платиновых и поливалентных металлов.

Разработан метод синтеза высокопроницаемых сильноосновных ионитов путем самопроизвольной полимеризации промежуточных четвертичных солей на основе мономеров винилпиридина и хлорметилоксирана или хлоргидриновых эфиров ароматических и алифатических соединений. Исследование механизма реакции квантово-химическими методами показало, что реакция протекает через стадию образования интермедиатов с винильными и эпоксидными группами, активность которых выше по сравнению с исходными мономерами. Новые полиэлектролиты селективно извлекают ионы платиновых металлов из концентрированных растворов серной кислоты.

Впервые синтезированы amino- и винилпиридиновые аниониты отверждением полупродуктов конденсации на основе винилпиридина и хлорметилоксирана или хлоргидриновых соединений с алифатическими ди- и полиаминами, сочетающие лучшие физико-химические и сорбционные свойства ионитов винилпиридинового и полиаминного типов.

Показано, что при использовании поливинилпиридинов и эпоксидных соединений взамен соответствующих исходных мономеров с последующим отверждением образовавшего полупродукта с алифатическими ди- и полиаминами образуются аниониты с более высокими сорбционными характеристиками по отношению полимерных ионов ванадия, молибдена и вольфрама. По сорбционной способности они в 2-5 раз превосходят известные поликонденсационные (ЭДЭ-10П и АН-31) и полимеризационные сорбенты (ВП-1п, ВП-1Ап, АН-25, АН-251). Динамическая обменная емкость ионита на основе ПМВП:ТГЭДАДФМ:ПЭПА составляет 1000 мгМо/г, а степень десорбции ионов молибдена 12%-ным раствором аммиака достигает 98%. При этом время насыщения поливалентными ионами металлов сокращается от 7 суток до 12 – 44 ч (02.00.06). Показано, что новые ионообменники на основе 2М5ВП:ТГЭДАДФМ:ПЭПА селективно извлекают из промывных тиомочевинных растворов ионы золота и серебра.

Разработан экологически чистый способ получения анионитов взаимодействием гидрохлорида поливинилпиридина с глицидиловыми эфирами метакриловой кислоты, основанный на определении эпоксидных групп присоединением гидрохлорида. Синтезированные иониты обладают высокой проницаемостью по отношению полианионов ванадия, молибдена и вольфрама из растворов с рН 1,5–3,5.

Поликонденсацией гомо- и сополимеров винилоксиэтиламина с глицидиловыми эфирами метакриловой кислоты и ароматических соединений или их хлоргидриновыми эфирами, получены среднеосновные комплексообразующие аниониты с сохранением комплексообразующих пиридиновых и лактамных циклов. Найдены оптимальные условия синтеза и исследована структура и сорбционные свойства полиэлектролитов по отношению к ионам благородных металлов. Синтезированные полиэлектролиты рекомендуется использовать для создания технологии извлечения поливалентных и благородных металлов.

Поликонденсацией альфа-аминопиридина с диглицидиловыми эфирами аллиламина, β -винилоксиэтиламина и резорцина разработан доступный метод получения анионообменников с сохранением гетероциклического атома азота. Определены оптимальные условия синтеза и изучены физико-химические и сорбционные свойства образующихся полимеров. Показана практическая возможность применения таких ионитов для извлечения ионов платиновых металлов из сложных солевых растворов, являющихся основой геохимических и технологических объектов. Отсутствие сорбции ионов иридия ионитами позволило отделить его от ионов платины и палладия. В присутствии преобладающих количеств ионов цветных металлов Fe (III), Cu (II) и Ni (II) последние вообще не извлекаются в интервале концентраций 0,5–2,0 н соляной и серной кислот.

Новые полиэлектролиты сочетают все положительные физико-химические свойства известных ионитов винилпиридинового типа и аминоксидного ряда при упрощении методов получения полифункциональных ионообменников с алифатическими аминогруппами и гетероциклическими пиридиновыми циклами.

Разработанные нами отечественные амино- и пиридинсодержащие иониты успешно прошли испытания по извлечению ионов различных металлов в Институте металлургии и обогащения МОН РК, о чем свидетельствуют полученные акты испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Малиновский М.С. Окиси олефинов и их производные. -М.: Госхимиздат, 1961.- 553 с.
- 2 Мулдахметов З.М., Аялбергенов К.А., Май И.И., Фазылов С.Х. Структура производных окиси этилена. -Алма-Ата: Наука, 1973.- 150 с.
- 3 Минаев Б.Ф., Мулдахметов З.М. Спин-орбитальное взаимодействие как ключ к пониманию стереоспецифичности атомарного кислорода с олефинами при получении эпоксидов // Синтез и исследование функционально-замещенных ненасыщенных соединений. Сб. науч. трудов. - Караганда, 1981. - С.3-15.
- 4 Лебедев Н.Н., Смирнова М.М. Реакции α -окисей. Кислотный катализ и автокатализ в реакции окиси этилена с аминами // Кинетика и катализ. -1965.- Т.VI, №3.- С.457-465.
- 5 Крылов О.В., Кушнерев М.Я., Маркова З.А., Фокина Е.А. О механизме гетеро-каталитической полимеризации окиси этилена // Высокомолек. соед.-1965.- Т.7, №6.- С.984-987.
- 6 Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Особенности реакции эпоксидных соединений с ароматическими аминами на глубоких стадиях // Докл. АН СССР.- 1973.-Т.212, №5.- С.1128-1130.
- 7 Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Механизм взаимодействия α -окисей с ароматическими аминами // Докл. АН СССР. -1974.- Т.214, №4.- С.832-834.
- 8 Веденяпина Н.С., Кузнецова В.П., Иванов В.В., Зеленецкий А.Н. и др. Исследование взаимодействия эпоксидного кольца со связью N-N на модельной реакции фенилглицидилового эфира с анилином // Изв. АН СССР. Сер. хим.-1976.- №9.- С.1956-1962.
- 9 Арутюнян Х.А., Тоноян А.О., Давтян С.П., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Кинетика и механизм взаимодействия фенилглицидилового эфира с анилином // Высокомолек. соед.- 1975.- Т.27, №8.- С.1647-1653.
- 10 Пакен А.М. Эпоксидные соединения. -М.: Мир, 1962.- 580 с.
- 11 Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия М.: Мир,1974. -1132 с.
- 12 Винник Р.М., Олейник Э.Ф. Кинетика и механизм взаимодействия диглицидилового эфира резорцина с мета-фенилендиамином // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1981.- №5.- С.1022-1026.
- 13 Винник Р.М. Калориметрическое исследование реакции диглицидилового эфира резорцина с мета-фенилендиамином // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1981.- №5.- С.1027-1030.
- 14 Винник Р.М. Изучение кинетики отверждения диглицидилового эфира резорцина мета-фенилендиамином методом калориметрии // Хим. физика.-1984.- Т.3, № 4.- С.576-580.
- 15 Владимиров Л.В., Артеменко С.А., Иванов В.В., Зеленецкий А.Н. и др. О механизме реакций эпоксидных соединений с аминами // Высокомолек. соед.- 1980.-Т.22А, №1.-С.225-230.
- 16 Мугин И.И., Арутюнян Х.А., Давтян С.П., Розенберг Б.А. Кинетика

реакции окисей с алифатическими аминами в электронно-донорных растворителях // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1979.- С.1567-1570.

17. Бегенова Б.Е., Ергожин Е.Е., Атшабарова Р.Б., Менлигазиев Е.Ж., Соломин В.А. Рафиков С.Р. Особенности реакции некоторых диглицидиловых мономеров с полиаминами // Докл. АН СССР.- 1987.- Т.292, №5.- С.1154-1156.

18. Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж., Бектенов Н.А. Полифункциональные аниониты на основе глицидилметакрилата и некоторых ди- и полиаминов // Изв. АН Каз.ССР. Сер.хим.- 1991.- №4.- С.65-71.

19. Рахманкулов Д.Л., Кимсанов Б.Х., Локтионов Н.А., Дмитриев Ю.К., Чанышев Р.Р. Эпихлоргидрин: методы получения, физические и химические свойства, технология производства. -М.: Химия, 2003.- 244 с.

20. Коротких Н.И. Реакции рециклизации в синтезе гетероциклических соединений с малыми циклами // Росс. хим. журнал.- 1999.- Т.XLIII, № 1.- С.138-154.

21 Заявка 3-1060 (Япония). Способ получения гранулированной ионообменной смолы основного характера // Мицубиси Юка К.К. – Опубл.21.09.90. ИСМ 1991.- вып.42, № 13.- С.74.

22 Рафиков С.Р., Толстиков Г.А., Половинкина Г.М. Исследование химических превращений N,N – диэтил-3-хлорпропанола-2 // Изв. АН СССР. Сер. хим.- 1980.- № 3.- С.689-691.

23 Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Рольник Л.З., Кимсанов Б.Х. Химия производных глицерина. -Уфа: Башкнигоиздат, 1992.- 143 с.

24 Костенко Л.И., Аникеев А.В., Коблик И.В., Попов А.Ф. Влияние среды на скорость реакции 1-фенокси-2,3-эпоксипропана с пиперидином и N-метилпиперидином // Ж. орг. химии. – 1990.- Т.26, вып. 4.- С.888-891.

25 Швайка О.П., Коротких Н.И. Внутримолекулярное невалентное связывание эпоксидных и триазолонового циклов в глицидилтриазолонах // Докл. АН УССР. Сер. Б. Геол. хим. и биол. наук. – 1986.- № 8.- С. 53-56.

26 А.с. № 1002290 (СССР). 1,4-диглицидил-1,2,4-триазолоны-5 в качестве мономеров для высокопрочных теплостойких эпоксиполимеров // Артемов В.Н., Швайка О.П., Каннская Л.Б., Коротких Н.И.- Опубл в Бюл. 1983, № 9.

27 Введение в курс спектроскопии ЯМР.- М.: Мир, 1984.- 480 с.

28 Асланов А.Ф., Швайка О.П., Коротких Н.И. Синтез 1,3-диглицидил-имидазолиевых солей // Хим. гетероцикл. соед.- 1996.- № 8. – С.1062-1066.

29 Рахманкулов Д.Л., Злотский С.С., Рольник Л.З., Кимсанов Б.Х. Производные глицерина: Синтез, свойства, области применения. Обзорн. инф. М.: НИИТЭХим, 1992.- 28 с.

30 Коротких Н.И., Швайка О.П. Синтез и свойства N-2,3-эпокси-пропильных производных имидазолов, бензимидазолов и бисбензимидазолов // Ж. орг. химии.- 1996.- Т.32, № 7.- С.1076-1084.

31 Xue G., Ishida H., Koenig I.L. Polymerization of styrene oxide with pyridine // Macromol. Chem., Rapid Commun.- 1986.-V.7, № 1.- С.37-41.

32 Пат. 552897. США. Способ получения производных пиридина или их солей. Сусуму Наканиси. Опубл. 30.03.77; Бюл. № 12.

33 Зубакова Л.Б., Тевлина А.С., Даванков А.Б. Синтетические

ионообменные материалы.- М.: Химия, 1978.- 184 с.

34 Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы).- М.: Химия, 1980.- 336 с.

35 Галицкая Н.Б., Каргман В.Б., Кожевникова Н.Е., Тодрес И.М. Ионообменные смолы винилпиридинового ряда. - М.:НИИТЭХИМ, 1980.-44 с.

36 А.с. 689218 СССР. Способ получения анионитов / Галицкая Н.Б., Стебенева И.Г., Нефедова Г.З, Каргман В.Б, Бруцкус Т.К., Пашков А.Б.- Опубл. в РЖХим., 1981, 14Т342.

37 Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колпакова И. Д. Комплексоны. -М.: Химия, 1970.-417 с.

38 Зайнутдинов С.С., Аскарлов М.А. Исследование реакции взаимодействия эпихлоргидрина с аминосоединениями. В кн. Синтез и исследование полимеров с активными функциональными группами.- Ташкент, Фан.-1982.- С.3-10.

39 А.С. № 478027. СССР. Способ получения сильноосновных ионитов //Аскарлов М.А., Джалилов А.Т., Агзамов А., Зайнутдинов С.С. Опубл. 25.07.75; Бюл. № 23.

40 Соипов Ф.Т., Исмаилов И.И., Муминов К.М. О некоторых свойствах олигомера, полученного на основе эпибромгидрина с N,N-дифенилгуанидином // Докл. АН УзССР. 1984.- № 7.- С.43-45.

41 Аскарлов М.А., Джалилов А.Т. Синтез ионогенных полимеров.- Ташкент, Фан.-1978.- 158 с.

42 Зайнутдинов С.С., Аскарлов М.А., Сабиров З.С. Полимеризация при взаимодействии эпихлоргидрина с аминосоединениями // Ионогенные полимеры: Синтез и исследование химически активных высокомолекулярных соединений / Сб. научн. тр. -Ташкент, 1986.- С.9-19.

43 Зайнутдинов С.С., Джалилов А.Т., Рахматуллаев Х., Аскарлов М.А. Исследование процесса полимеризации, протекающего при взаимодействии эпихлоргидрина с пиперидином // Изв. вузов СССР.-1977.-Т.20, вып.12.- С.1852-1855.

44 Зайнутдинов С.С., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А. Исследование термической устойчивости и механической прочности анионообменных смол на основе винилпиридинов // Журн. прикл. химии.-1976.- Т.49, № 3.- С.684-686.

45 Аскарлов М.А., Джалилов А.Т., Агзамов А., Зайнутдинов С.С. Аниониты на основе продуктов взаимодействия эпихлоргидрина с вирилпиридинами // Пластмассы. - 1973.-№ 9. -С.10-12.

46 Шостак Ф.Т., Серикбаева С.М., Любман Н.Я. Реакции третичных аминов с эпихлоргидрином // Теория и практика ионного обмена //Сб. научн.тр.- Алма-Ата, 1963.- С.7-15.

47 А.С. № 860471. СССР. Способ получения анионитов // Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж., Чуkenова Т. Опубл. 23.02.92; Бюл. № 7.

48 Зайнутдинов С.С., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А. Исследование радиационной устойчивости анионообменных смол на основе эпихлоргидрина с винилпиридинами // Журн. прикл. химии.- 1982.- № 8. -С.1862-1865.

49 Шайхова К.М., Бабаханов Г.А., Муминов К.М., Джалилов А.Т.

Иониты на основе продуктов самопроизвольной полимеризации, протекающей при взаимодействии некоторых галогенсодержащих мономеров с поли-2-метил-5-винилпиридином // Узб. хим. журн.- 1980.- № 5.-С.55-57.

50 Шакирова А.М., Исмаилов И.И., Джалилов А.Т. Самопроизвольная полимеризация при взаимодействии эпихлоргидрина с N, N-диметиламиноэтилметакрилатом // Узб. хим. журн.- № 1.- С.30-33.

51 Менлигазиев Е.Ж., Ергожин Е.Е., Чукунова Т. Аниониты на основе олигомеров эпихлоргидрина и 2-метил-5-винилпиридина // Сб. работ по химии.- Алматы, КазГУ.- 1985.- Вып. 8.- С.148-155.

52 Четверикова А.Т., Четвериков А.Ф., Вакуленко В.А. и др, Реакционная способность полиэтиленполиаминов в синтезе анионитов аминоксидного типа // Пластмассы.- 1979.- № 5.- С.6-8.

53 Бабаханов Б.А., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А., Каримов А.М. Исследование самопроизвольной полимеризации, протекающей при взаимодействии винилбензилхлорида с поли-2-метил-5-винилпиридином // Докл. АН УзССР.- 19983.- С.41-43.

54 Менлигазиев Е.Ж., Ергожин Е.Е., Чукунова Т. Аниониты на основе олигомеров эпихлоргидрина и поли-2-метил-5-винилпиридина / Сб. работ по химии.- Алма-Ата: КазГУ, 1984.- С.148-155.

55 Зайнутдинов С.С., Джалилов А.Т., Аскарлов М.А. Синтез и исследование анионитов на основе продуктов взаимодействия эпихлоргидрина с дипиридиллом // Узб. хим. журн.- 1981.- № 8.-С.34-37.

56 А.С. № 1609792. СССР. Способ получения комплексообразующего ионита // Эфендиев А.А., Султанов Ю.М.-А., Аманов Э.Б., Гаибли Р.А. Оpubл. 30.11.90; Бюл. № 44.

57 Кабанов В.А., Алиев К.В., Каргин В.А Специфическая полимеризация солей 4-винилпиридина // Высокомолек. соед.-1968.- Т.А10, № 7.- С.1618-1632.

58 Гандурина Л.В., Зубакова Л.Б., Шмелева Т.И., Коршак В.В. Синтез сильноосновного водорастворимого анионита на основе 2-метил-5-винилпиридина и йодистого этила // Изв. Вузов. Химия и хим. технол.- 1974.- №3.- С.446-448.

59 Плакунова И.А., Зубакова Л.Б., Патрикеева Т.И., Кабанов В.А., Коршак В.В., Даванков А.Б. Синтез водорастворимого анионита на основе 2-метил-5-винилпиридина // Сб. науч. тр. «Ионный обмен и иониты».- Л.: Наука, 1970.- С.13-16 .

60 Даванков А.Б., Зубакова Л.Б., Плакунова И.А. Свойства и применение растворимых полимерных пиридинсодержащих анионитов / Сб. науч. тр. «Ионообменные материалы и их применение». Алма-ата: ЦИНТИ,- 1968.- С.56-61.

61 Даванков А.Б., Коршак В.В., Зубакова Л.Б., Плакунова И.А., Осокина М.П. Синтез и исследования некоторых водорастворимых пиридинсодержащих анионитов / Тр. МХТИ им. Д.И. Менделеева.- М.: 1968- Вып. 57.- С.126-128.

62 Даванков А.Б. Синтез комплексообразующих селективных ионообменных материалов // Тр. МХТИ . -1970.- Вып. 64. С.118-126.

63 Коршак В.В., Даванков А.Б., Зубакова Л.Б., Плакунова И.А. Синтез некоторых пиридинсодержащих анионитов // Журн. прикл. химии.- 1971.- № 7.- С.1562-1565.

64 Щаталов В.В., Харина Т.П., Балановский Н.В., Пеганов В.А. Иониты на основе мономеров винилпиридина. Свойства, применение, перспективы // Химическая технология.- 2000.- № 7.- С. 18–23.

65 Салдадзе К.М., Пашков А.Б., Титов В.С. Ионообменные молекулярные соединения. - М.: Хим. лит.- 1960.- 356 с.

66 Казанцев Е.И., Пахолков В.С., Кокошко З.Ю., Чупахин О.Н. Ионообменные материалы, их синтез и свойства. -Свердловск, 1969.- 117с.

67 Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М., Сеитов А.З., Сайкиева С.Х. О радиационной полимеризации виниловых эфиров гликолей и аминоспиртов // Высокомолекул. соед. – 1987.- Т.А29, № 5.- С.932-937.

68 Нуркеева З.С., Шайхутдинов Е.М., Сеитов А.З. Радикальная сополимеризация винилового эфира моноэтаноламина с N-винилпирролидоном, 4-винилпиридином, 2-метил-5-винилпиридином // Сб. Гетерогенные процессы в водных и органических средах. Алма-Ата: КазГУ. 1984. С. 79–89.

69 Нуркеева З.С., Баймагамбетов К.Б., Сигитов В.Б., Ергожин Е.Е. Комплексообразование полимеров винилового эфира моноэтаноламина с ионами Cu^{+2} // Высокомолекул. соед. -1992.- Т.А34, №4.- С. 84-88.

70 Нуркеева З.С., Ергожин Е.Е., Сигитов В.Б., Мун Г.А., Ушанов В.Ж. ИК-, КР- и ЭПР-спектроскопическое изучение реакционной способности виниловых эфиров гликолей и аминоспиртов // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 1990. -№ 5. - С.54-59.

71 А.с. № 1547328. СССР. Способ извлечения благородных металлов из тиомочевинных растворов / Ергожин Е.Е., Нуркеева З.С., Баймагамбетов К.Б., Зайцева В.Н., Пилат Б.В.- С грифом не подлежит к публикации в открытой печати.

72 Баймагамбетов К.Б., Абильсеитов Б.Т., Нуркеева З. С., Ергожин Е.Е. Исследование комплексообразования сетчатых полимеров на основе винилового эфира моноэтаноламина // В кн.: Сборник работ по химии. Алма – Ата: КазГУ.- 1987. Вып. 11. С. 156–162.

73 Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. М.: Химия, 1991. –448 с.

74 Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии. М.: Химия, 1990.- 559 с.

75 Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1991. -560 с.

76 Хобза П., Заградник Р. Межмолекулярные комплексы: роль вандерваальсовых систем в физической химии и биодисциплинах. М.: Мир, 1989.-240 с.

77 Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия М.: Мир, 1974. -1132 с.

78 Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы, структура. – М.: Мир, 1987.- Т.1.- 504 с.

- 79 Марч Дж. Органическая химия. Реакции, механизмы, структура. – М.: Мир, 1987.- Т.2.- 525 с.
- 80 Путь реакций и реакционная способность / Под ред. Клопмана Г. М.: Мир, 1972. – 240 с.
- 81 Терней А. Современная органическая химия. М.: Мир, 1981.-677 с.
- 82 Коршак В.В., Штильман М.И., Мехтиев А.Х., Помазанова А.М. Синтез полимерных эфиров на основе полиглицидилметакрилата и некоторых карбоновых кислот // Высокомолек. соед.- 1979. –Т.А21, №1.- С.42-47.
- 83 Коршак В.В., Штильман М.И., Мехтиев А.Х., Восканян П.С. Некоторые кинетические особенности реакции полиглицидилметакрилата с карбоновыми кислотами в среде ДМФА // Изв. Вузов. Хим. и хим. техн.- 1981.-Т.24, №4.- С.479-482.
- 84 Коршак В.В., Сапунов В.Н., Восканян П.С., Штильман М.И и др. О механизме реакции полиглицидилметакрилата с карбоновыми кислотами // Высокомолек. соед.- 1986.-Т.А28, №3.- С.525-530.
- 85 Коршак В.В., Штильман М.И., Восканян П.С., Денисова Л.А., Зарезова Г.Н. Особенности реакции карбоновых кислот с полимерными и низкомолекулярными эпоксидами //Докл. АН СССР.- 1982.-Т.266, № 2. С. 367-369.
- 86 Пат. № 58-49552 (Японии). // РЖХим. 1984. № 23.
- 87 Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж., Бектенов Н.А. Полифункциональные аниониты на основе глицидилметакрилата и некоторых ди- и полиминов // Изв. АН КазССР. Сер.хим. – 1991.- № 4.- С.65-71.
- 88 Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Бостанова Ж.Л. Амотерные иониты на основе сополимеров глицидилметакрилата, метакриловой кислоты и поли-2-метил-5-винипиридина и их реакционная способность // Докл. НАН РК.- 2000.- № 6.- С.38-43.
- 89 Бектенов Н.А., Ергожин Е.Е., Базарбаева К.Ж. Новые анионо-обменники на основе сополимера глицидилового эфира метакриловой кислоты и винилового эфира моноэтаноламина // Изв. АН КазССР. Сер. хим. – 2000.- № 6.- С.3-8.
- 90 Акимбаева А. М., Бектенов Н. А., Ергожин Е. Е. Анионит на основе сополимера глицидилметакрилата и поли-2-метил-5-винилпиридина // Известия МОН РК, НАН РК. Сер. хим.- 2000.- № 2.- С.3-7.
- 91 Ергожин Е.Е., Бектенов Н.А., Акимбаева А.М. Полиэлектролиты на основе глицидилметакрилата и его сополимеров. Алматы: Эверо.- 2004.- 271 с.
- 92 Hradil J., Svec F. Synthesis of strongly basic anion exchange methacrylate resins // React. Polym.- 1990.- V.13, № 1-2.- P.43-53.
- 93 Simkovic J., Laszlo J.A. Preparation of ion exchangers from bagasse by cross linking with epichlorhydrin - NH₄OH or epichlorhydrinimidazole // J. Appl. Polym. Sci.- 1997.- V.64, № 13.- P.2561-2566.
- 94 Пат. 4605701. США. Small-globular cross linked monoallylamine polymer and process for producing the same. Оpubл. 12.08.86.
- 95 Kobajashi S., Tokuhoh M., Saegusa T. Poly(allylamine): cheating properties and resins for uranium recovery from seawater // Macromolecules.- 1985.-

V.18, №12. -P.2357-2361.

96 Буркитбаев М.М., Иманбеков К.И., Нусипова А.М., Токсейтов К.К. Компьютерная химия: настоящее и будущее // Сборник «Университетское образование и общество в третьем тысячелетии». – Алматы: Казак университети, 2000.- часть 1.- С.217-219.

97 Жапаргазина Г.Х. Квантово-химические расчеты механизм промежуточных стадий реакции эпихлоргидрина и производных пиридинкарбоновых кислот. Автореф. дис. к.х.н. -Алматы, 1999.- 30 с.

98 Нусипова А.М. Квантовохимическое моделирование промежуточных и конечных продуктов реакции эпихлоргидрина и производных пиридина. Автореф. дис. к.х.н. -Алматы, 1999.- 30 с.

99 Сорокин М.Ф., Шодэ Л.Г., Штейнпресс А.Б. Полимеризация фенилглицидилового эфира в присутствии третичных аминов и спиртов // Высокомолек. соед.- 1972.- Т.14 А, № 2.- С.309-316.

100 Куш П.П., Логадзинская Г.В., Комаров Б.А., Розенберг Б.А. Исследование структуры олигомеров фенилглицидилового эфира методом ЯМР высокого разрешения // Высокомолек. соед. -1979.- Т.21В, № 9.- С.708-713.

101 Жорина Л.А., Кнунянц М.И., Владимиров Л.В., Зеленецкий А.Н., Иванов В.В. Особенности реакции гидроксил-эпоксид в сетчатых полимерах на основе ароматических аминов и эпоксидов // Высокомолек. соед. -1986.-Т.28А, № 6.- С.1310-1315.

102 Пирожная Л.Н. Изучение методом ИК-спектроскопии взаимодействия фенилглицидилового эфира и эпоксидного соединения с третичными аминами // Высокомолек. соед. -1970.- Т.12 А, № 11.- С.2446-2450.

103 Швед Е.Н, Петренко Е.Н., Пожидаев М.А. Моделирование механизма и кинетика реакции хлорметилоксирана с фенолами при катализе третичными аминами и производными пиридина // Ж. орг. химии.- 2001.- Т.37, №12.- С.1804-1806.

104 Shved E.N., Petrenko E.N., Pozhidaev M.A. Kinetics and Mechanism of the Chlormethyloxirane Reaction with Phenols Catalyzed by Tertiary Amines and Pyridine Derivatives // Rus. J. Org. Chem. – 2001.- V.37(12).- P.1723-1725.

105 Ергожин Е.Е., Чалов А.К., Исакова Р.А., Сарсенов С.К. Аниониты на основе глицидилпроизводных ароматических диаминов и некоторых аллилгалогенидов // Журн. прикл. химии.-2002.- Т.75, вып. 11.-С.1826-1829.

106 Чалов Т.К. Синтез полифункциональных анионитов на основе тетраглицидилового эфира 4,4-диаминодифенилметана, аллилгалогенидов и некоторых ди- и полиаминов // Изв. МОН РК, НАН РК. Сер.хим.-2002.- №2.- С.98-102.

107 Ергожин Е.Е., Чалов А.К., Исакова Р.А., Клепикова С.Г., Соломин В.А. Исследование поликонденсации аллилбромиды, диглицидилового эфира резорцина и полиэтиленполиамина методом ЯМР ¹³C // Журн. прикл. химии.- 2002.-Т.75, вып.1. -С. 103-106.

108 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Исакова Р.А. Ионообменные полимеры на основе диглицидилового эфира диоксифенилпропана, аллилгалогенидов и аминов // Журн. прикл. химии. -

2005.- Т.78, № 1.- С.146-150.

109 Положит. решение о выдаче патента РК по предпатенту РК № 11850. Способ очистки цианистых растворов / Ергожин Е.Е., Чалов А.К., Кенжалиев Б.Е., Ахметова К.Ш.; опубл. 15.08.02, бюл. № 8.

110 Ахметова К.Ш., Кенжалиев Б.К., Ергожин Е.Е., Чалов А.К. Исакова Р.А. Перспективы применения новых отечественных бифункциональных анионитов // Тезисы докл. межд. симп. «Химическая наука, как основа развития химической промышленности Казахстана в XXI веке», посвященного 100-летию юбилею академика А.Б.Бектурова.- Алматы, 2001.- С. 17-19.

111 Ергожин Е.Е., Чалов А.К., Сарсенов С.К., Исакова Р.А. Сорбция благородных и переходных металлов из цианистых растворов // Тр. межд. симп., посвященного 100-летию К.И. Сатпаева.- Алматы, 1999.- Ч.II.- С.521-524.

112 Ергожин Е.Е., Кенжалиев Б.К., Чалов Т.К., Ахметова К.Ш., Ковригина Т.В. Высокопроницаемые полиэлектролиты для извлечения ионов золота и сопутствующих металлов из цианистых растворов кучного выщелачивания // Цветные металлы.- 2005.- № 3.- С.39-42.

113 Атанова О.В., Ахметова К.Ш., Чалов Т.К., Кенжалиев Б.К., Аманжолова Л.У. Структура и сорбционные свойства анионитов Ионал А-1 и Ионал А-1а в многокомпонентных цианистых растворах // Вестник КазНТУ.- 2005.-№2.-С.141-148.

114 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш., Ковригина Т.В., Ярмухамедов Е.К. Изучение сорбционных свойств анионитов на основе поливинилпирридина, аллильных и эпоксидных соединений по комплексным анионам золота и сопутствующих металлов // Изв. НАН РК. Сер. хим.- 2004.- № 4,- С.50-55.

115 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш., Ковригина Т.В., Ярмухамедов Е.К. Синтез и сорбционные свойства по цианокомплексным анионам золота и примесных металлов анионитов на основе некоторых полиаминов, эпоксидных и аллильных соединений // Изв. научно-техн. общества «Кахак»,- 2004.- № 2 (11).- С.158-162.

116 Предпат. 13158. РК. Способ извлечения золота из цианистых растворов / Ергожин Е.Е., Чалов А.К., Исакова Р.А., Кенжалиев Б.К., Ахметова К.Ш.; опубл. 16.08.04, Бюл. № 8.

117 Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Ахметова К.Ш., Ярмухамедов Е.К., Атанова О.В. Полифункциональные аниониты для извлечения ионов золота и примесных компонентов из цианистых растворов кучного выщелачивания // Межд. научно-практ. конф. мол. учен. и специалистов.- Алматы.- НАН РК.- 2003.- С. 124.

118 Чалов Т.К., Ковригина Т.В., Ахметова К.Ш., Ярмухамедов Е.К., Муқанов Е.Ж. Применение новых полифункциональных анионитов для извлечения ионов золота из цианистых многокомпонентных растворов // Мат. региональной научно-практ. конф. «Технология органических веществ и высокомолекулярных соединений».- Томск, 2003.- С.164-166.

119 Абаренков И.В., Братцев В.Ф., Тулуб А.Б. Начала квантовой химии. - М.: Высш. шк., 1989. -303 с.

- 120 Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций.- М.: Химия, 1986. -248 с.
- 121 Степанов Н.Ф., Пупышев В.И. Квантовая механика молекул и квантовая химия. М.: МГУ, 1991.-381 с.
- 122 Фларри Р. Квантовая химия.- М.: Мир, 1985.- 472 с.
- 123 Цюлике Л. Квантовая химия.- М.: Мир, 1976.- 512 с.
- 124 Слетер Д. Электронная структура молекул.- М.: Мир, 1965.-587 с.
- 125 Жидомиров Г.М., Багатурьянц А.А., Абронин И.А. Прикладная квантовая химия. М.: Химия, 1979.- 296 с.
- 126 Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М. Теория строения молекул: электронные оболочки. М.: Высшая школа, 1979. – 407 с.
- 127 Базилевский М.В. Метод молекулярных орбит и реакционная способность органических молекул. - М.: Химия. 1969. – 304 с.
- 128 Татевский В.М. Строение молекул.- М.: Химия. 1977. – 512 с.
- 129 Бейдер Р. Атомы в молекулах. Квантовая теория. – М.: Мир, 2001. – 532 с.
- 130 Степанов Н.Ф. Квантовая механика и квантовая химия. – М.: Мир, 2001.- 519 с.
- 131 Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.- 528 с.
- 132 Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990. –383 с.
- 133 Соловьев М.Е., Соловьев М.М. Компьютерная химия. М.: СОЛОН-Пресс, 2005.- 536 с.
- 134 Краснощеков С.В., Степанов Н.Ф. и др. Влияние масштабирования квантово-механического силового поля на частоты и формы колебаний молекулы //Ж. структ. хим.- 1998.- Т.39, № 2. -С.210-216.
- 135 Токмачев А.М., Чугреев А.Л. Полуэмпирический метод расчета электронной структуры молекул с учетом парной корреляции электронов // ЖФХ- 1999.- Т.73, № 2.- С.320-333.
- 136 Борисова Н.П. Методы квантовой химии в молекулярной спектроскопии. М.: ЛГУ, 1981. –286 с.
- 137 Csizmadia I.G. Theory and Practice of MO Calculation on Organic Molecules.- Amsterdam: Elsevier, 1976.- 378 p.
- 138 Dewar M.J.S., Zoebisch E.G., Healy E., Stewart J.J.P. AM1: a new general purpose quantum mechanical molecule model // J. Am. Chem. Soc.- 1985. -V.107, № 9. -P.3902-3909.
- 139 Yamaguchi Y., Osamura Y., Goddard I.D., Schaffer H.F. III. A new Dimensions to Quantum Chemistry. Analytic Derivative Methods in Ab Initio Molecular Electronic Structure Theory. Oxford Univ. Press: N-Y.- 1994.- 471 p.
- 140 Burcett U., Allinger N.L. Molecular Mechanics / Wascington: ACS.- 1992. -364 p.
- 141 Заец В.А., Герда В.И., Горлов Ю.И., Клименко В.Е. Квантово-химические расчеты молекул в приближении ПДДП. Сравнение модифицированной версии и метода AM1 // Ж. структ. хим.- 1999.-Т.40, №1. - С.111-120.

142 Грибов Л.А., Маслов И.В. Об одном возможном подходе к моделированию бимолекулярных химических реакций // ЖФХ - 2000.Т.34, №3. -С.441- 448.

143 Poppl J.A., Beveridge D.L. Approximate Molecular Orbital Theory. – New York: McGraw-Hill, 1970.- 214 p.

144 Щембелов Г.А., Устынюк Ю.А., Мамаев В.М. Квантово-химические методы расчета молекул. М.: Химия, 1980.- 256 с.

145 Губанов В.А., Жуков В.П., Литинский А.О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М.: Наука, 1976.- 219 с.

146 Слэтер Дж. Методы самосогласованного поля для молекул и твердых тел. М.: Мир, 1978. –672 с.

147 Bingham R.C., Dewar M.J.S., Lo D.H. Ground states of 6-bonded molecules XXV. MINDO/3. An improved version of the MINDO semiempirical SCF-MO method // J. Am. Chem. Soc.- 1975. -V.97, №4. -P. 1285-1293.

148 Полуэмпирические методы расчета электронной структуры / Под ред. Дж.Сигала. М.: Мир, 1980.- Т1. – 328 с.; Т.2 – 3771 с.

149 Dewar M.J.S., Rzepa H.S. Ground states of molecules. 40. MNDO Results for Molecules Containing Fluorine // J. Am. Chem. Soc. - 1978.- V.4.- P.58-67.

150 Coxon J.M., MacLagan R.G.A., Rauk A., Thorpe A.J., Whalen D. Rearrangement of Protonated Propene Oxide to Protonated Propanal // J. Am. Chem. Soc. - 1997. – V. 119.- P. 4712-4718.

151 Dewar M.J.S., Ford G.P. Ground states of molecules. 40. MINDO/3 Calculations of Absolute Heat Capacities and Entropies of molecules without Internal Rotations // J. Am. Chem. Soc. - 1977. – V. 23, P. 7822-7829.

152 Merrill G.N. The gas-phase reactivity of epichlorohydrin with hydroxide // J. Phys. Org. Chem. – 2004.- V.17.- P.241-248.

153 Колдобский С.Г., Терещенко Г.Ф., Бобылев В.А., Далин А.Р. Исследование механизма аминирования азиридинов и оксиранов. 4. Квантово-химическое изучение влияния среды полярного растворителя // Химия гетероциклич. соединений. – 1986.- № 8.- С.1042-1047.

154 Зефирова Н.С. Компьютерный синтез // Соросовский Образовательный Журнал. – 1997.- N 7.- С.52-56.

155 Степанов Н.Ф. Потенциальные поверхности и химические реакции //Соросовский образов. журнал. – 1996.- № 10.- С.33-41.

156 Baird N.C., Dewar M.J.S. Ground states of 6-bonded molecules IV. MINDO/3. The MINDO method and application to hydrocarbons // J. Chem. Phys.- 1972.-V.3, №5. -P.1262-1274.

157 Никитин Е.Е. Теория элементарных атомно-молекулярных процессов в газах. М.: Химия, 1970. 454 с.

158 Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. М.: Наука. – 1974.- 558 с.

159 Фокин А.В., Ландау М.А. Моделирование реакций фторолефинов методами квантовой химии // Успехи химии.- 1998. Т.67, № 1.- С.28-38.

160 Миняев Р.М. Пути реакции нуклеофильного присоединения аммиака к формальдегиду в газовой фазе и в комплексе с муравьиной кислотой: ab initio

расчеты // Известия Академии наук. Сер. хим. – 1998.- № 1.- С.13-20.

161 Миняев Р.М. Градиентные линии на многомерных поверхностях потенциальной энергии и механизмы реакций // Успехи химии. – 1994.- Т.63, № 11.- С.939-960.

162 Степанов Н.Ф. Потенциальные поверхности и химические реакции: Соросовский Образов. Журнал. – 1996.- № 10.- С.33-41.

163 Базилевский М.В., Рябой В.М. Поверхности потенциальной энергии // Современные проблемы квантовой химии. Методы квантовой химии в теории межмолекулярных взаимодействий и твердых тел // Сб. научн.тр. - Л.: Наука, 1987.-С.3-56.

164 Миняев Р.М. Симметрия переходного вектора и ее сохранение вдоль градиентного пути бимолекулярного нуклеофильного замещения у атома азота // Ж.орг. хим.- 1995.-Т.31, №6.- С.833-839.

165 Эйзнер Ю.Е., Лазарева М.А., Кольцов А.И. Изучение путей элементарных химических реакций методом минимальной кривизны // Динамические свойства молекул и конденсированных систем // Сб. научн.тр.– Л.: Наука, 1988. -С.228-237.

166 Nobes R.H., Rodwell W.R., Bouma W.J., Radom L. The Oxygen Analogue of the Protonated Cyclopropane Problem. A Theoretical Study of the $C_2H_5O^+$ Potential Energy Surface // J. Am. Chem. Soc. - 1981.-V.103.- P.1913-1922.

167 MOPAC 6.0. Frank Seiler Laboratory. USA. Force Akademy. CO 80840. QSPЕ Program No.455.

168 MOPAC 7.0 QCPE. Indiana University. Bloomington, USA, 1996.

169 Schmidt M.W., Baldridge K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S.J., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A. // J. Comput. Chem. – 1993.- V.14.- P. 1347-1363.

170 Шибав А.Ю., Астратъева Н.В., Терещенко Г.Ф. Квантово-химическое исследование реакции аминирования окиси этилена // Журнал общей химии.- 1983.- Т.54, № 12.- С.2745-2747.

171 Ford G.P., Smith C.T. Gas-Phase Hydrolysis of Protonated Oxirane. Ab initio and Semiempirical Molecular Orbital Calculations // J. Am. Chem. Soc. - 1987. -V.109, № 5.- P.1325-1331.

172 Hopkinson A.C., Lien M.H. Quantum Chemical Studies on Electrophilic Addition. III. Reaction of Hydroxonium Ion with Ethylene. Acid Catalysed Ring Opening of Epoxides // Theoret. Chim. Acta (Berlin). - 1978.- № 47.- P.97-109.

173 Hopkinson A.C., Lien M.H. Quantum Chemical Studies on Electrophilic Addition. III. Reaction of the Nitrenium Ion with Ethylene and a Comparison of the Effectiveness of NH_2 , OH, F, Cl and SH as Bridging Substituents // Theoret. Chim. Acta (Berlin). - 1980.- № 55.- P.1-14.

174 Ross H.N., William R.R., Willem J.B., Leo Radom. The Oxygen Analogue of the Protonated Cyclopropane Problem. A Theoretical Study of the $C_2H_5^+$ Potential Energy Surface // J. Am. Chem. Soc. - 1981.-V.103. -P.1913-1922.

175 Scott R.A., Scheraga H.A. Method for Calculating Internal Rotation Barriers // J. Chem. Phys. - 1965.- V.42, № 6.- P.2209-2215.

176 Long F. A., Pritchard J. G. Hydrolysis of Substituted Ethylene Oxides in

H₂O Solutions // J. Am. Chem. Soc. - 1956.- V.78. P.2663-2667.

177 Laurence P. R., Proctor T. R., Politzer P. Reactive Properties of trans-Dichlorooxirane in Relation to the Constraining Carcinogenicities of Vinyl Chloride and trans-Dichloroethylene // Int. J. Quantum Chem. - 1984.- V.26.- P.425-438.

178 Politzer P., Vernon M.E. Catalytic Effect of Hydrogen Bonding Epoxide Ring-Opening // Catalysis in Chemistry and Biochemistry. Theory and Experiment. - 1979.- P.305-321.

179 Flowers M. C. Kinetics of the Thermal Gas-Phase Decomposition of 1,2-Epoxypropane // J. Chem. Soc., Faraday Trans. - 1977. - V.73.- P.1927

180 Lifshitz A., Tamburu C. Isomerization and Decomposition of Propylene Oxide. Studies with a Single-Pulse Shock Tube // J. Phys. Chem.- 1994.- V.98.- P.1161-1170.

181 Long F. A., Pritchard J. G., Stafford F. E. Entropies of Activation and Mechanism for the Acid-catalyzed Hydrolysis of Ethylene Oxide and its Derivatives // J. Am. Chem. Soc. - 1957. - V.79. - P.2362-2364.

182 Bowen R. D., Williams D. H., Hvistendahl G. Potential Surfaces for the Unimolecular Reactions of Organic Ions: C₂H₆N⁺ and C₂H₅O⁺ // J. Am. Chem. Soc. - 1977. - V.99.- P.7509-7515.

183 Dubnikova F., Lifshitz A. Isomerization of Propylene Oxide. Quantum Chemical Calculations and Kinetic Modeling // J. Phys. Chem. - 2000.- V.A104.- P.4489-4496.

184 Coxon J. M., Maclagan R. G. A., Rauk A., Thorpe A. J., Whalen D. Rearrangement of Protonated Propene Oxide to Protonated Propanal // J. Am. Chem. Soc. - 1997.- Vd.119. - P.4712-4718.

185 Hiroyuki S., Michio S., Yoshihiro M., Mineyuki M. Ab initio computations for the ring-opening potential of propylene oxide: roles of a proton and a water molecule // Internet Electronic Conference of Molecular Desing. - 23.11.12. 2003.

186 Айгинина Т.В., Серазетдинов А.Д., Юлдашева Г.А., Еркасов Р.Ш., Нурахметов Н.Н. Квантово-химический расчет моделей (тио)амидов карбоновых кислот // Изв. АН РК. Сер. хим. - 1992.- № 4.- С.59-63.

187 Островский В.А., Ерусалимский Г.Б., Щербинин М.Б. Исследование пятичленных азотсодержащих гетероциклов методами квантовой химии // Ж. орг. химии.- 1995.- Т.31, №.9.- С.1422-1431.

188 Гартман Г.А., Прошутинский В.И., Нейфельд П.Г. Особенности конформационной динамики производных глицидола // Журн. структ. химии. - 1998.- Т.31.- С.346-350.

189 Travoška I. MNDO Conformations of Chloromethyloxirane and Solvent Effect // Coll. Czech. Chem. Commun. - 1982.- V.47.- P.3199-3205.

190 Гаркуша-Божко В.С., Швайка О.П. О реакции пиридинов с эпихлоргидрином // Химия гетероцикл. соед. - 1990.- № 4.- С.507-510.

191 Mohammadi M.A., Brooks W.V.F. The Microwave Spectra and Conformations of Chloromethyl Oxirane // J. Mol. Spectrosc. -1979. V.78. P.89-94.

192 Macdonald C.J., Reynolds W.F. Nuclear magnetic resonance spectra of epihalohydrins. II. Spectral analyses and structural correlations for all the epihalohydrins // Canadian J. Chem. - 1970.- V.48.- P.1046-1053.

193 Charles S.W., Jones G.I.L., Owen N.L. Infrared Spectra and Rotational Isomerism of Epifluorohydrin and other Propene Oxide Derivates // *J. Mol. Structure.* – 1974.- V.20.- P.83-93.

194 Иманбеков К.И. Вращательная динамика конформеров эпихлоргидрина: ab initio расчеты // *Изв. НАН РК. Сер. хим.*- 2003. № 5. С.45-49.

195 Иманбеков К.И, Нусипова А.М., Жапаргазинова К.Х. Квантово-химический расчет структуры N-глицидилпиридиний-ионов / Тез. докл. на XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии.- Санкт-Петербург.- 1998.- С.319-320.

196 Bader R.F.W., *Atoms in Molecules: A Quantum Theory*, Clarendon Press, Oxford, 1990.

197 Biegler-König F. Calculation of Atomic Integration Data. *J. Comp. Chem.* 2000, 21, 1040-1048.

198 Biegler-König F. J. Schönbohm, D. Bayles. AIM2000 - A Program to Analyze and Visualize Atoms in Molecules. // *J. Comp. Chem.* 2001. 22. 545-559.

199 Biegler-König F., J. Schönbohm. An Update of the AIM2000 - Program for Atoms in Molecules // *J. Comp. Chem.* 2002.

200 Frisch M. J., Binkley J. S., Schlegel H. B., Raghavachari K., Melius C. F., Martin R. L., Stewart J. J. P., Bobrowicz F. W., Rohlfing C. M., Kahn L. R., Defrees D. J., Seeger R., Whiteside R. A., Fox D. J., Fluder E. M. and Pople J. A., *Gaussian 86* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1986).

201 Frisch M. J., Head-Gordon M., Schlegel H. B., Raghavachari K., Binkley J. S., Gonzalez C., Defrees D. J., Fox D. J., Whiteside R. A., Seeger R., Melius C. F., Baker J., Kahn L. R., Stewart J. J. P., Fluder E. M., Topiol S. and Pople J. A., *Gaussian 88* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1988).

202 Frisch M. J., Head-Gordon M., Trucks G. W., Foresman J. B., Raghavachari K., Schlegel H. B., Robb M., Binkley J. S., Gonzalez C., Defrees D. J., Fox D. J., Whiteside R. A., Seeger R., Melius C. F., Baker J., Kahn L. R., Stewart J. J. P., Fluder E. M., Topiol S. and Pople J. A., *Gaussian 90* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1990).

203 Frisch M. J., Trucks G. W., Head-Gordon M., Gill P. M. W., Wong M. W., Foresman J. B., Johnson B. G., Schlegel H. B., Robb M. A., Replogle E. S., Gomperts R., Andres J. L., Raghavachari K., Binkley J. S., Gonzalez C., Martin R. L., Fox D. J., Defrees D. J., Baker J., Stewart J. J. P. and Pople J. A., *Gaussian 92* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1992).

204 M. J. Frisch, G. W. Trucks, Schlegel H. B., Gill P. M. W., Johnson B. G., Wong M. W., Foresman J. B., Robb M. A., Head-Gordon M., Replogle E. S., Gomperts R., Andres J. L., Raghavachari K., Binkley J. S., Gonzalez C., Martin R. L., Fox D. J., Defrees D. J., Baker J., Stewart J. J. P. and Pople J. A., *Gaussian 92/DFT* (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1993).

205 Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Gill P. M. W., Johnson B. G., Robb M. A., Cheeseman J. R., Keith T. A., Petersson G. A., Montgomery J. A., Raghavachari K., Al-Laham M. A., Zakrzewski V. G., Ortiz J. V., Foresman J. B., Cioslowski J., Stefanov B. B., Nanayakkara A., Challacombe M., Peng C. Y., Ayala P. Y., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Replogle E. S., Gomperts R., Martin R.

L., Fox D. J., Binkley J. S., Defrees D. J., Baker J., Stewart J. P., Head-Gordon M., Gonzalez C. and Pople J. A., Gaussian 94 (Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1995).

206 Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Zakrzewski V. G., Montgomery J. A., Stratmann R. E., Burant J. C., Dapprich S., Millam J.M., Daniels A. D., Kudin K. N., Strain M. C., Farkas O., Tomasi J., Barone V., Cossi M., Cammi R., Mennucci B., Pomelli C., Adamo C., Clifford S., Ochterski J., Petersson G. A., Ayala P. Y., Cui Q., Morokuma K., Malick D. K., Rabuck A. D., Raghavachari K., Foresman J. B., Cioslowski J., Ortiz J. V., Stefanov B. B., Liu G., Liashenko A., Piskorz P., Komaromi I., Gomperts R., Martin R. L., Fox D. J., Keith T., Al-Laham M. A., Peng C. Y., Nanayakkara A., Gonzalez C., Challacombe M., Gill P. M. W., Johnson B. G., Chen W., Wong M. W., Andres J. L., Head-Gordon M., Replogle E. S. and Pople J. A., Gaussian 98, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.

207 Иманбеков К. Высокопроницаемые аниониты на основе некоторых производных пиридина, ди- и тетраглицидиловых эфиров диоксибензолов и диаминов: автореф. канд. хим. наук: -Алма-Ата, 1987.- 24 с.

208 Иманбеков К. Квантово-химические аспекты синтеза новых ионообменных полимеров на основе эпоксидных соединений и производных пиридина: автореф. докт. хим. наук: -Алматы, 2006. – 33 с.

209 Иманбеков К.И., Нусипова А.М., Жапаргазинова К.Х., Курманаева Ж. Квантово-химическое изучение реакции эпихлоргидрина и пиридина // Вестник КазГУ. Сер. хим.- 1998.- № 10.-С.12-13.

210 Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И. Квантово-химическое моделирование промежуточной стадии реакции эпихлоргидрина и пиридина // Докл. АН РК.- 2000.- №3. С. 50-53.

211 Иманбеков К.И. Исследование структуры интермедиатов пиридина и эпихлоргидрина методом ПМР // Изв. НАН РК. Сер. хим.- 2004. №1. С.64-70.

212 Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И., Жапаргазинова К.Х. О некоторых особенностях расчета поверхности потенциальной энергии химической реакции // Изв. МОН РК. Сер. хим.- 2005.- № 5.- С.7-12.

213 Жапаргазинова К.Х., Рыжак Ю.Ф. Исследование электронных структур промежуточных и конечных продуктов процесса аминирования пиридинпроизводных // Вестник Павлодарского гос. университета. Сер.хим.-биология.- 2004. №1. С.9-15.

214 А.с. № 1083621. СССР. Поли-N-пропенилоксидпиридинийхлорид, обладающий сорбционной способностью к ионам молибдена и ванадия / Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж., Иманбеков К., Суворов Б.В., Толмачева Т., Глубоковских Л.К.

215 А.с. № 1104836. СССР. Поли-N-пропенилоксид-пиридинийхлорид карбоксиамида, обладающий сорбционной способностью к ионам ванадия и молибдена и способ его получения / Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж., Иманбеков К., Суворов Б.В., Афанасьева Т.

216 Ергожин Е.Е., Рафиков С.Р., Менлигазиев Е.Ж. Иманбеков К., Олигомеры на основе эпихлоргидрина и пиридинкарбоновых кислот, обладающих катионо- и анионообменными свойствами // Высокомолек. соед.-

1984- Т.А26, №5.- С.71-75.

217 Иманбеков К.И., Жапаргазинова К.Х. Квантово-химический расчет структуры модельных соединений реакции эпихлоргидрина с пиридинкарбоновыми кислотами и цианпиридинами // Вестник КазГУ. Сер. хим.- 1999.- № 3 (15). С.161-164.

218 F. W. Bobrowicz and W. A. Goddard III, in *Methods of Electronic Structure Theory*, Ed. H. F. Schaefer III, *Modern Theoretical Chemistry*, Vol. 3 (Plenum, New York, 1977) P.79-126.

219 M. Ehara, M. Ishida, K. Toyota, and H. Nakatsuji, in *Reviews in Modern Quantum Chemistry*, Ed. K. D. Sen (World Scientific, Singapore, 2002) 293.

220 H. B. Schlegel, in *New Theoretical Concepts for Understanding Organic Reactions*, Ed. J. Bertran (Kluwer Academic, The Netherlands, 1989) P.33 -53.

221 Колдобский С.Г., Терещенко Г.Ф., Бобылев В.А., Далин А.Р. Исследование механизма аминирования азиридинов и оксиранов. 3. Квантово-химическое изучение эффектов специфической сольватации // *Химия гетероцикл. соед.* – 1986.- № 8.- С.1036-1041.

222 Чумаков Ю.И. Пиридиновые основания. Киев: Техника, 1965.- 192 с.

223 Пожарский А.Ф. Теоретические основы химии гетероциклов.- М.: *Химия*, 1985.- 280 с.

224 Менлигазиев Е.Ж. Новые высокопроницаемые полифункциональные аниониты: Дисс. докт. хим. наук. Алма-Ата. 1989. 382 с.

225 Ергожин Е.Е., Таусарова Б.Р. Растворимые полиэлектролиты. – Алма-Ата: Гылым, 1991.- 224 с.

226 Робетс Д., Кассерио М. Основы органической химии. М.: Мир, 1968.- 592 с.

227 Tiltcher H. *Kinetik und Mechanism der Anlagerung von propylenoxide an Diatylamin under Ausschluss Protoninaktiver Verbindungen* // *Angew. Macromol. Chem.*-1972.-V.25, №1- P.1-14.

228 Шостак Ф.Т., Серикбаева С.М., Любман Н.Я. Модификация ионообменных смол, получаемых на основе эпихлоргидрина и аминов // *Теория и практика ионного обмена* // Сб. научн.тр.- Алма-Ата, 1963.- С.16-20.

229 Зимаков П.В. Окись этилена. М.: Химия, 1967.-320 с.

230 Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.- 809 с.

231 Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия М.: Мир, 1976. - 568 с.

232 Мулдагалиев Х.Х., Хаврюченко В.Д., Заец В.А. Геометрия молекул метиламина, диметиламина и триметиламина в рамках квантово-химического метода AM1 // *Изв. АН Каз.ССР, сер. хим.* -1991.- №6. -С.24-25.

233 Заявка 58-91900. Япония. Способ получения полиглицидиловых производных / Томито Х., Йонэдзава К.; Опубл. 03.12.83, Бюл. № 5.

234 Jarbuglio B.C., Crescentini L., Mula A., Jecrele G.B. Properties of dilute Solutions of poly-(2-methyl-5-vinylpyridines) // *Macromol. Chem.* - 1966. V.97. P. 97-112.

235 Менлигазиев Е.Ж., Атшабарова Р.Б., Бегенова Б.Е., Ергожин Е.Е.

- Синтез и изучение свойств азотсодержащих эпоксидных соединений // Сб. научн. тр.- Алма-Ата: Наука, 1986.- Т.66. -С.61- 86.
- 236 Пат. 4490273. США. Stable blends of N,N-diglicidyl amines and polyglycidyl ethers of polyhydric phenols. Оpubл. 25.12.84.
- 237 Кутепов Д.Ф., Сабиров М.З., Валгина Т.А. Аминоэпоксидные олигомеры на основе метафенилдиамин // Пластмассы.- 1972.- № 4.- С.16-18.
- 238 Пат. 2951822. США. Preparation of polyglycidil aromatic amines and resinous compositions made therefrom. Оpubл. 06.09.60.
- 239 Пат. 30056. Японии. Способ получения эпоксидных фенольных смол. Оpubл. 03.03.67.
- 240 Жубанов Б.А., Любченко Н.П., Джаксиева Т.Г, Архипова И.А., Холина Е.В. Синтез и исследование хлоргидриновых и полиглицидиловых эфиров фенолацетальдегидных смол // Изв. АН КазССР. Сер. хим. -1989. -№ 4. -С.58-64.
- 241 Менлигазиев Е.Ж., Иманбекова С.М., Ергожин Е.Е. Синтез дихлоргидринпроизводных резорцина // Изв.АН КазССР. Сер. хим. -1990. -№ 2. - С.76-79.
- 242 Чалов А.К., Ергожин Е.Е., Сарсенов С.К. Ионообменные полимеры на основе хлоргидрин-производных 4,4-диаминодифенилметана // Изв. МН-АН РК. Сер. хим.- 1998.- № 6.- С.44-50.
- 243 Чалов А.К., Ергожин Е.Е., Тастанов К.Х., Сарсенов С.Х. Хлоргидринпроизводные 4,4-диаминодифенилметана // Изв. МН и ВО РК. Сер.хим. -1999. -№ 2.- С.76-81.
- 244 Ергожин Е.Е., Бегенова Б.Е., Атшабарова Р.Б., Тастанов К.Х. Синтез и исследование механизма образования азотсодержащих полиэлектролитов. // Синтез и исследование мономеров и полимеров // Сб. научн. тр.- Алма-Ата: Наука, 1989. -С. 92-105.
- 245 Грибов Л.А., Муштакова С.П. Квантовая химия. М.: Гардарики, 1999. -390 с.
- 246 Шалве О., Додель Р., Мальрье Ж.-П. Локализация и делокализация в квантовой химии. М.: Мир, 1978.- 411 с.
- 247 Иманбеков К.И. Анализ молекулярных орбиталей моно- и дизамещенных интермедиатов пиридина и эпихлоргидрина // Изв. НАН РК. Сер. хим.- 2004.- № 5.- С.21-27.
- 248 Иманбеков К.И. Молекулярно-орбитальный анализ N-(2,3-эпокси-пропил)-пиридилий-иона // Изв. МН и ВО РК. Сер. хим.- 2000.-№ 4.- С.98-102.
- 249 274 Гордон А., Форд Р. Спутник химика. - М.: Мир, 1976.- 541 с.
- 250 Гюнтер Х. Введение в курс спектроскопии ЯМР. - М.: Мир, 1984.- 478с.
- 251 Ионин Б.И., Ершов Б.А., Кольцов А.И. ЯМР спектроскопия в органической химии. - Л.: Химия, 1983.- 269 с.
- 252 Иоффе Б.В., Костиков Р.Р., Разин В.В. Физические методы определения строения органических соединений. - М.:ВШ, 1984. -336 с.
- 253 Жунке А., Ядерный магнитный резонанс в органической химии. - М.: Мир, 1974.- 176 с.
- 254 Указатель литературных данных по спектроскопии ядерного магнитного резонанса - ЯМР ^1H . Новосибирск, вып. 1, 1976, с. 292..

255 Указатель литературных данных по спектроскопии ядерного магнитного резонанса - ЯМР ¹H. Новосибирск, вып. 2, 1977, с. 21.

256 Гартман Г.А., Прошутинский В.И., Червинский А.Ю. Изучение внутримолекулярной динамики в глицидных производных методом ПМР // Журн. структур. химии.-1990.-31.С.133-136.

257 Aue D.H., Webb H.M., Davidson W.R. Proton Affinities and Photoelectron Spectra of Three-Membered-Ring Heterocycles // J. Am. Chem. Soc. – 1980. – V.102.- P.5151-5157.

258 Hirose C. The Microwave Spectra and r_0 , r_s and r_m Structures of Ethylen Oxide // Bulletin Chem. Soc. Jap. – 1974. V.46 (6).- P.1311-1318.

259 Ергожин Е.Е., Менлигазиев Е.Ж. Полифункциональные ионообменники. Алма-Ата: Наука, 1986. -295 с.

260 Ергожин Е.Е. Менлигазиев Е.Ж., Иманбеков К.И. Самопроизвольная сополимеризация эпихлоргидрина с производными пиридинкарбоновых кислот // Известия АН КазССР. Сер.хим.- 1984. № 2. С.71-75

261 Иманбеков К.И., Жапаргазинова К.Х., Нусипова А.М. Спектроскопическое исследование механизма реакции эпихлоргидрина с 3-цианпиридином // Вестник КазГУ. Сер. хим.- 1999.-№3 (15).- С.164-166.

262 Иманбеков К.И, Еркасов Р.Ш., Нусипова А.М. Физико-химические исследования структуры и свойств промежуточных и конечных продуктов взаимодействия эпихлоргидрина, винилпиридина и алифатических аминов // Вестник Евразийского университета, 1998.- № 1.- С. 102-105.

263 Николаев Л.А. Теоретическая химия. М.: Высшая школа, 1984. - 400 с.

264 Зильберман Е.Н. Реакции нитрилов. М.: Химия, 1972. - 448 с.

265 Ушанов В.Ж. Колебательные спектры и некоторые физико-химические свойства цианбензолов: Автореф. дис. к.х.н. – Алма-Ата, 1989. - 24 с.

266 Фурукава Дж., Саегуса Т. Полимеризация альдегидов и окисей. -М: Мир, 1965.-478 с.

267 Истхем А. Полимеризация эпоксидов. М.: Мир, 1966. –С.341-365.

268 Гиллем А., Штерн Е. Электронные спектры поглощения органических соединений. М.: ИЛ, 1957.-387 с.

269 Красномолова Л.П., Люц А.Е., Артюхин В.И., Агашкин О.В. и др. О некоторых свойствах нитрилов ароматических и пиридинкарбоновых кислот //Журн. физической химии.- 1978.- Т.42, №1.- С.85-88.

270 Иманбеков К.И., Нурахметов Н.Н., Ташенов А.К. Концентрирование молибдат-иона на винилпиридиновых ионитах / Тез. докл. на II-региональной конф. «Химики Северного Кавказа народному хозяйству».- Грозный.- 1989. С.169.

271 Жапаргазинова К.Х., Иманбеков К.И. Влияние среды на взаимодействие эпоксидных соединений с цианпиридинами // Тезисы докл. научно-практ. конф. «Химия: наука, образование, промышленность. Возможности, перспективы развития». – Павлодар, 2001.- С.119-122.

272 Иманбеков К.И, Ергожин Е.Е., Жапаргазинова К.Х., Еркасов Р.Ш. Синтез и исследование физико-химических свойств анионитов на основе цианпиридинов и полиаминов // Изв. МНиВО РК. Сер. хим. 1999. № 4. С.17-21.

273 Иманбеков К.И., Ергожин Е.Е., Еркасов Р.Ш., Жапаргазинова К.Х. Сорбция ионов некоторых переходных металлов амино- и пиридинсодержащими полиамфолитами // Изв. МН и ВО РК. Сер. хим.- 1999.- №4. С. 7-11.

274 Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И., Жапаргазинова К.Х., Нусипова А.М. Синтез и исследование физико-химических свойств полиамфолитов на основе амидов пиридинкарбоновых кислот и полиэтиленimina // ДАН РК. -1999.- №5.- С. 56-63.

275 Еркасов Р.Ш., Жапаргазинова К.Х., Иманбеков К.И. Синтез и исследование полиамфолитов на основе цианпиридина и полиаминов // Тезисы докл. региональной научной конф. «Павлодарское Прииртышье: история и современность».- Павлодар, 1998.- С.123.

276 А.с. 987947. СССР. Способ получения амфотерного ионита / Ергожин Е.Е., Продиус Л.Н., Каппаров Б.; Опубл.15.03.92, Бюл. № 10.

277 Ергожин Е.Е. Высокопроницаемые иониты. Алма-Ата: Наука, 1979.- 304 с.

278 Иманбеков К.И., Еркасов Р.Ш., Жапаргазинова К.Х. Полифункциональные аниониты на основе амида никотиновой кислоты и полиамина // Вестник КазГУ. Сер. хим.- 1997.- №7.- С.37-41.

279 Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И. Реакции эпоксидных соединений // Хим. журн. Казахстана.- 2005.- № 4.- С.154-159.

280 Предпатент № 23839. РК. Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И., Еркасов Р.Ш., Нусипова А.М., Жапаргазинова К.Х. / Способ получения полиамфолита; Опубл.15.12.99. Бюл. № 12.

281 Ергожин Е.Е., Пожидаев Ю.Н., Кириллов А.И., Романенко С.Б., Менлигазиев Е.Ж., Иманбеков К.И. Исследование сорбции платиновых металлов азотсодержащими полимерами // Изв. АН КазССР, Сер. хим.- 1988.- № 3. С.19-21.

282 Иманбеков К.И., Еркасов Р.Ш., Нусипова А.М. Сорбция ионов платины амино- и пиридинсодержащими ионитами // Вестник КазГУ. Сер.хим.- 1998.- № 10. С.14-16.

283 Жапаргазинова К.Х., Иманбеков К.И., Еркасов Р.Ш. Полиамфолиты на основе никотинамида, эпихлоргидрина, ди- и полиаминов // Ученые записки Павлодарского гос. университета.- 1998.- № 4.- С. 40-44.

284 Иманбеков К.И. Винилпиридиниевые иониты // Изв. НТО «Кахак». – 2006.- № 1 (14).- С.22-27.

285 Иманбеков К.И., Кендиржанов Е.Р. Иониты на основе полимеров винилового эфира моноэтаноламина // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2006. № 1. С.77-82.

286 Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И., Кендиржанов Е.Р. Иониты на основе полимеров винилового эфира моноэтаноламина и хлоргидриновых соединений // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 2007. Т.50, вып.2. С.53-56.

287 Чалов Т.К. Высокопроницаемые полиэлектролиты и ионообменные мембраны на основе некоторых кислород- и азотсодержащих соединений: автореф. дисс. докт. хим. наук. Алматы. 2005. 40 с.

288 Барченков В.В. Основы сорбционной технологии извлечения золота и серебра из руд.- М.: Metallurgy.- 1982.- 180 с.

289 Белявский М.А., Мейерович А.С., Мерегуков М.А. Перспективные способы гидрометаллургической переработки золото-серебро-содержащего сырья за рубежом // Обзорн. информ. ЦНИИТИ. Сер. комплексное использование сырья в цветной металлургии.- М.- 1985.- Вып.3.- С.29.

290 Пилат Б.В., Зайцева В.Н., Романенко А.Г. Методы извлечения благородных металлов из растворов и сточных вод // Обзорная информ. Сер. Охрана природной окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов на предприятиях цветной металлургии.- М.- 1983.-Вып.1.- С.16-25.

291 Предпатент № 17988. РК. Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И., Еркасов Р.Ш., Нусипова А.М. / Способ получения шитого полиэлектролита; Оpubл. 16.03.1998. Бюл. № 2.

292 Иманбеков К.И., Нусипова А.М., Еркасов Р.Ш. Сорбция ионов поливалентных металлов amino- и пиридинсодержащими ионитами // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 1998.- Т. 41, вып. 2.- С. 122-124.

293 Иманбеков К.И., Ергожин Е.Е., Еркасов Р.Ш., Нусипова А.М. Иониты на основе 2-метил-5-винилпиридина // Вестник КазГУ. Сер. хим. 1997. №7 С.33-36.

294 Иманбеков К.И., Ергожин Е.Е., Еркасов Р.Ш., Нусипова А. Пиридинсодержащие полифункциональные аниониты // Изв. АН-МН. Сер. хим.- 1997.- № 4.- С.90-94.

295 Иманбеков К.И., Нусипова А.М., Ергожин Е.Е., Еркасов Р.Ш. Новый метод синтеза сетчатых ионитов // Вестник КазГУ Сер. хим.- 1996.- № 5-6. С.174-175.

296 Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И. Иониты на основе интермедиатов винилпиридина и эпихлоргидрина // Хим. журн. Казахстана. - 2006. - № 2.- С. 22-26.

297 Гинзбург С.И. и др. Аналитическая химия платиновых металлов. М., 1972.- 348 с.

298 Бабко А.К., Набиванец Б.И. Изучение состояния молибдатов в растворе. Поглощение молибдена ионитами // Журн. неорг. химии. - 1957.- Т.2. - С.2096-2101.

299 Василенко Л.В., Казанцев Е.И. Исследование состава сорбируемости ионов молибдена на анионитах методом ИК-спектроскопии // Изв. ВУЗов. Цвет. металлургия. - 1975.- № 1.- С.143-145.

300 Холмогоров А.Г., Ильичев С.Н., Кириллова В.П. Некоторые особенности статистики сорбции молибдена на анионите АВ-17П модифицированной структуры // Журн. прикл. химии. -1986.- № 3.- С.659-661.

301 Казанцев Е.И. Закономерности сорбции гидролизированных и полимеризированных ионов ионитами // В кн.: Гидрометаллургия. - М.: Наука, 1974.- С.184-186.

302 Ивакин А.А. Ионное состояние пентавалентного ванадия в растворах // В кн.: Синтез и исследование свойств соединений редких элементов.-

Свердловск: Ин-т химии УФАН СССР, 1968.- Вып.18.- С. 3-17.

303 Менлигазиев Е. Ж., Ергожин Е. Е., Абильсеитов Б. Т. Исследование ионообменной сорбции ванадия из растворов // Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1982.- № 4.- С.24-29.

304 Холмогоров А.Г., Смирнова Г.Д., Стрижко В.С. Закономерности сорбции вольфрама из сернокислых растворов анионитами на основе сополимера метилакрилата // Изв. вузов. Химия и хим. технология.- 1982.- Т.25, №2. -С.187-192.

305 Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И. Амино- и винилпиридиновые иониты // Хим. журн. Казахстана.- 2006.- № 2.- С. 33-38.

306 Иманбеков К.И., Ергожин Е.Е. Иониты аминovinилпиридинового типа // Журн. прикл. химии.- 2006.- Т.79, вып. 8.- С. 1311-1314.

307 Ступин Н.П., Дмитроченкова Т.С., Жукова Н.Г. и др. // Пластмассы. 1983. № 7. С. 59.

308 Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Издательство, 1963. 592 с.

309 Бабко А.К., Набиванец Б.И. Изучение состояния молибдатов в растворе. // Журн. неорг. химии. – 1957.- Т.2. - С.2085-2095.

310 Воробьев О.П., Давыдов И.П., Шилин И.В. Поведение молибдена (VI) в хлорнокислых и азотнокислых растворах // Журн. неорг. химии. – 1967. – Т.12.- С.2142-2147.

311 Птицын А. Н., Яценко А. П., Золотавин В. Л. и др. Химия пятивалентного ванадия в водных растворах / Сб.трудов Ин-та химии УНЦ АН СССР, Свердловск: Россия, 1971.- Вып. 24.- 192 с.

312 Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений: Практическое руководство. – М.: Мир, 1965.- 216 с.

313 Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М., Пахолков В.С., Чемезов В.А. Иониты в цветной металлургии / Под ред. К.Б. Лебедева.- М.: Металлургиздат. 1975.- 352 с.

314 Плаксин И.Н., Тэтару С.А. Гидрометаллургия с применением ионитов. Москва: Россия, 1964.- 282 с.

315 Тарасова Э.Г., Милушева М.А., Дадабаев А.Ю. Исследование методом ИК-спектроскопии механизма сорбции молибдена высокоосновным анионитом АВ-17-12П // Комплексное использование мин. сырья. – 1983.- № 5.- С.46-48.

316 Холмогоров А.Г., Надольский А.П., Пилипчук Ю.М. Исследование сорбции молибдена с помощью ИК-спектроскопии // Изв. ВУЗов. Цвет. металлургия. – 1974.- № 4.- С.109-113.

317 Василенко Л.В., Казанцев Е.И., Фоменко А.Ф., Галицкая Н.Б., Стебенева И.Г. Сорбционное извлечение Мо (VI) и его отделение от Fe (III) из азотнокислых растворов. – Изв. вузов. Цветная металлургия. – 1974. – № 6.- С.114-117.

318 Маурина А.Г., Ласкорин Б.Н., Никольская Г.Н. Влияние структуры макропористых сорбентов на их сорбционные свойства при извлечении полимерных ионов металлов / В кн. Гидрометаллургия: Автоклавное выщелачивание. Сорбция. Экстракция. – М.: Наука, 1976.- С.86-96.

- 319 Сидельковская Ф.П. Химия N-винилпирролидона и его полимеров.- М.: Наука, 1970.- 173 с.
320. Иманбеков К.И., Кендиржанов Е.Р. Амино-винилпиридиновые иониты на основе поливинилового эфира моноэтаноламина // Изв. НТО «Кахак». – 2006. - № 1 (14).- С.13-17.
- 321 Иманбеков К.И., Кендиржанов Е.Р. Полифункциональные иониты на основе поливинилового эфира моноэтаноламина // Вестник КазНУ. Сер. хим. 2006. № 2 (42). С.43-46.
- 322 Заявка № 2006/0139.1. Способ получения винилпиридиновых полиэлектролитов / Е.Е. Ергожин, Иманбеков К.И., Кендиржанов Е.Р.; подано 09.02.06.
- 323 Заявка № 2006/0212.1. Способ получения сшитых комплексообразующих ионитов / Е.Е. Ергожин, Иманбеков К.И., Ерболат Ш.Е.; подано 21.02.06.
- 324 Носков А.М., Гоголев В.Н. Изучение кинетики отверждения эпоксидных смол методом, исключаяющим их взаимодействия с материалом кювет // Журн. прикл. спектроскопии.- 1974.- Т. 22.- Вып.1.- С. 88-91.
- 325 Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И. Ионообменники на основе гомо- и сополимеров винилоксиэтиламина и глицидилметакрилата // Журн. прикл. химии.- 2006.- Т.79, вып. 5.- С.744-746.
- 326 Иманбеков К.И., Ергожин Е.Е. Аниониты на основе гидрохлорида поливинилпиридина и глицидилметакрилата // Хим. журн. Казахстана.- 2005.- № 4.- С.149-153
- 327 Иманбеков К.И. Использование синтезированных поливинилоксиэтиламинных ионитов для извлечения ионов золота и серебра // Хим. журн. Казахстана.- 2006.- № 2.- С. 9-15.
- 328 Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И. Аминопиридиновые ионообменники // Хим. журн. Казахстана.- 2006.- № 2.- С.5-8.
- 329 Ергожин Е.Е., Иманбеков К.И. Пиридинсодержащие иониты на основе эпихлоргидрина и этиленхлоргидрина / Тезисы докл. на II междунаучно-практ. конф. «Естественно-гуманитарные науки и их роль в подготовке инженерных кадров». - Алматы: КазНТУ, 2005.- С.128-130.
- 330 Иманбеков К.И., Ергожин Е.Е., Таипова Р.А., Таусарова Б.Р. Полимерные композиции на основе четвертичных солей никотиновой кислоты и глицидилметакрилата // Тезисы докл. VI междунаучно-практ. конф. «Пути повышения конкурентоспособности и безопасности продукции пищевой и легкой промышленности». – Алматы, 2005.- С. 165-166.
- 331 Кыдырбай Е., Ергожин Е.Е. Моноэтаноламиннін винилді эфирінің диглицидил эфирін синтездеу // Изв. НАН РК. Сер хим. - 2004.- №4.- С.129–133.
- 332 Ергожин Е.Е., Чалов Т.К., Исакова Р.А., Ковригина Т.В. Полифункциональные аниониты на основе аллилглицидилового эфира и некоторых аминов // Журн. прикл. химии. - 2004. Т.77.- Вып. 3.- С.465–469.

Подписано к печати 09.04.2007.

Формат 60x90/16.

Усл.п.л. 14,9.

Тираж 500 экземпляров.

Отпечатано в типографии ТОО «Print-S»
г.Алматы, ул. Жибек Жолы, 60/18.