

УДК 541.64:547.431

## ОПТИМИЗАЦИЯ СИНТЕЗА СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА. РЕАКЦИИ С ОБРАЗОВАННЫМ IN SITU МОНОХЛОРДИМЕТИЛОВЫМ ЭФИРОМ

© 2022 г. М. П. Цюрупа<sup>а,\*</sup>, Ю. А. Давидович<sup>а</sup>, З. К. Блинникова<sup>а</sup>,  
М. М. Ильин<sup>а</sup>, В. А. Даванков<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук  
119334 Москва, ул. Вавилова, 28, Россия

\*e-mail: mts@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 06.06.2022 г.

После доработки 20.09.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

Данное исследование направлено на разработку “one-pot”-метода получения сверхсшитых полистирольных сорбентов. Метод основан на in situ с образованием монохлордиметилового эфира в процессе реакции метилаля с хлорангидридами органических и неорганических кислот, при этом использованного количества хлорангидридов достаточно не только для формирования монохлордиметилового эфира, но и для полного устранения метанола в момент его образования в ходе последующей реакции эфира с полистиролом. В качестве хлорангидридов выступали  $(\text{COCl})_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COCl}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{POCl}_3$ , катализатором служил  $\text{FeCl}_3$ . Хлорангидриды расходуются полностью, они не играют роли сшивающих агентов и не вводят каких-либо функциональных групп. Внутренняя удельная поверхность, поглощение метанола и воды, адсорбция органических веществ из водных растворов на полученных сверхсшитых полимерах не отличаются от таких же характеристик сорбентов, образующихся прямым сшиванием полистирола монохлордиметиловым эфиром.

DOI: 10.31857/S2308113922700206

### ВВЕДЕНИЕ

Сверхсшитый полистирол является предшественником нового класса полимерных материалов, включающего жесткие трехмерные сетки, полученные традиционными методами полимеризации, поликонденсации и полимер-аналогичных превращений [1]. Такие материалы, как металл-органические сетки (MOF) [2], жесткие рыхлые ковалентно-связанные сетки (COF) [3] и сетчатые полимеры с характеристической микропористостью (PIM) [4] также могут быть отнесены к семейству сверхсшитых полимеров. Образование жесткой однофазной ажурной структуры в сольватирующей среде объединяет перечисленные материалы в один класс. Все члены этого ряда отличаются высокой пористостью. Например, COF на основе трифенилметановых сеток [5] обладают кажущейся внутренней удельной поверхностью  $S_{ap}$  от 400 до 1500 м<sup>2</sup>/г, тогда как содержащий цирконий MOF  $(\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_4))$  – BUT-30 демонстрирует впечатляюще большую  $S_{ap}$  – 3940 м<sup>2</sup>/г [6]. К сожалению, значительный адсорбционный потенциал такого рода полимерных материалов едва ли может быть использован в промышленном масштабе. Напротив, еще в по-

следней декаде XX века “Purolite Co.” (Великобритания, США), “Dow Chemical Co.” (США), “Rohm&Haas Co.” (США), а позднее и “Jiangsu Co.” в Китае успешно организовали промышленное производство гранульных, прочных сверхсшитых полистирольных смол.

В то время упомянутые компании слыли первоклассными производителями анионообменных смол. Хорошо известно, что хлорметилованные сополимеры стирола с дивинилбензолом являются незаменимыми промежуточными продуктами для производства анионообменных смол. Поскольку прямое применение монохлордиметилового эфира для хлорметилирования исходных сополимеров давно было запрещено, все компании использовали (и продолжают по сей день) методы in situ с образованием монохлордиметилового эфира. Конечно, эти методы считаются ноу-хау каждой компании, но некоторые из них все же находятся в открытом доступе.

Примерами безопасных “one-pot”-методов хлорметилирования сополимеров стирола с ДВБ служат некоторые мультикомпонентные смеси метилаля, сульфурилхлорида и хлорсульфоновой кислоты, параформальдегида, метанола, хлорсульфоновой кислоты и воды или смесь метилаля

и хлорсульфоновой кислоты в присутствии катализатора Фриделя–Крафтса (за исключением  $\text{FeCl}_3$ ) [7–9]. Желаемые сверхсшитые смолы получают простым нагреванием хлорметилированного сополимера в присутствии катализатора Фриделя–Крафтса [8]. Здесь надо отметить, что безопасное хлорметилирование сополимера и последующее самосшивание выделенных гранул выполняются раздельно. Понятно, что такой двухстадийный процесс хлорметилирования–сшивания всегда менее выгоден, чем любой одностадийный (или “one-pot”) метод.

В настоящее время нет достоверной информации о том, был ли реализован какой-либо одностадийный метод производства сверхсшитого полистирола и отражено ли это в научной литературе. В связи с чем разработка безопасного одностадийного метода синтеза НР (от англ. *Hypercrosslinked Polystyrene*), исходя из нетоксичного метилаля с использованием небольшого количества активного и недорогого катализатора  $\text{FeCl}_3$ , представляется важной задачей. В данной работе предложены возможные пути решения этой проблемы.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Материалы*

Использовали стирол (99%), перекись бензоила (75%), оксалилхлорид и ацетилхлорид (“Across Organics New Jersey”, США), дивинилбензол (65%, “Merck”, Германия), поливиниловый спирт (Gashinol – GM-14, “Nippon Synthetic”, Япония), дихлорэтан,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{COCl})_2$ ,  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{POCl}_3$  (квалификация х.ч., “Реахим”, Россия), сополимер стирола с дивинилбензолом PA-100 (“Purilite Co.”, США и Великобритания).

### *Синтез*

**Макропористый сополимер стирола с 7.0 мол. % ДВБ (MP-7)** получали свободнорадикальной полимеризацией сомономеров, используя суспензионный метод. В однолитровую трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, вносили 520 мл воды, 0.87 г GM-14, 17.0 г  $\text{NaCl}$ , 0.10 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , после чего нагревали смесь при 60°C до полного растворения всех компонентов. Полученный прозрачный раствор охлаждали до 20–40°C, а затем в водной фазе суспендировали раствор 75 мл стирола, 11 мл 65%-ного ДВБ, 1.5 г перекиси бензоила и 86 мл изобутанола. Полимеризацию вели при 80°C в течение 8 ч при постоянном перемешивании. После охлаждения до комнатной температуры образовавшиеся гранулы промывали горячей водой, ацетоном и избытком дистиллированной воды. Небольшую пор-

цию смоченных водой гранул брали для определения их водопоглощения.

**Гелевый сополимер стирола с 0.5 мол. % ДВБ** также получали суспензионным методом, используя водную фазу того же состава и органическую фазу, включающую 75 мл стирола, 0.72 мл ДВБ и 1.04 г перекиси бензоила. Соотношение объема водной и органической фазы 3 : 1. Температура, время и обработка образующихся гранул идентичны упомянутым выше условиям.

**Сверхсшитые полистирольные смолы** получали следующими способами.

Двухстадийный процесс (способ 1). В стамиллитровую трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром, капельной воронкой и магнитной мешалкой, вносили 8 мл (91.7 ммоль) метилаля и 60 мг  $\text{FeCl}_3$ . Затем при перемешивании прикапывали 6.52 мл (91.7 ммоль) ацетилхлорида таким образом, чтобы температура не превышала 40°C. По окончании смешения образовавшийся прозрачный раствор выдерживали при комнатной температуре не менее 3 ч. Далее раствор выливали в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и мешалкой. В этой колбе уже содержалось 7 г (67.3 ммоль) гранульного макропористого PA-100 (или MP-7), предварительно набухшего в 35 мл дихлорэтана, 4 мл (91.7 ммоль) ацетилхлорида и необходимое количество  $\text{FeCl}_3$  (табл. 1). Смесь нагревали при температуре 80°C в течение 10–12 ч при постоянном перемешивании. После завершения реакции гранулы отфильтровывали, промывали ацетоном, разбавленной соляной кислотой и избытком воды. Небольшую порцию смоченных водой гранул отбирали для определения их водопоглощения. Гранулы высушивали в шкафу при 100°C. Реакцию с участием  $\text{SOCl}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{POCl}_3$  проводили таким же образом (табл. 1).

Одностадийный процесс (способ 2а). В пятидесятимиллитровую трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником и хлоркальциевой трубкой, термометром, капельной воронкой и магнитной мешалкой, вносили 3.5 г (33.65 ммоль) макропористого сополимера стирола с 7% ДВБ, 4 мл (45.8 ммоль) метилаля, 17 мл ДХ и 60 мг  $\text{FeCl}_3$ . Смесь оставляли на 2 ч при комнатной температуре для полного набухания сополимера. Затем по каплям добавляли 4 мл (91.7 ммоль) ацетилхлорида таким образом, чтобы температура не превышала 40°C, после чего вносили 1.8 г (11.1 ммоль)  $\text{FeCl}_3$ . Нагревали смесь при температуре 80°C в течение 10 ч. После завершения реакции гранулы отфильтровывали и обрабатывали так же, как и в случае двухстадийного процесса.

**Таблица 1.** Синтез и свойства сверхсшитых сеток, полученных в присутствии различных хлорангидридов

Обозначение	Способ	Исходный полимер	Хлорангидрид		FeCl <sub>3</sub> *, моль/моль метилала	S <sub>ар</sub> , м <sup>2</sup> /г	Поглощение растворителей	
			тип	моль/моль метилала			CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O
TD-6	2б	РА-100	SOCl <sub>2</sub>	1	0.25	480	1.21	0.97
TD-9	1	РА-100	SOCl <sub>2</sub>	1	0.25	530	1.35	1.11
TD-13	1	РА-100	CH <sub>3</sub> COCl	2	0.22	900	1.22	1.0
TD-17	1	MP-7	CH <sub>3</sub> COCl	2	0.12	1000	0.72	0.50
TD-20	1	РА-100	CH <sub>3</sub> COCl	2	0.095	745	1.15	0.94
TD-19	1	РА-100	CH <sub>3</sub> COCl	2	0.064	560	1.19	0.90
TD-18	1	MP-7	SO <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	1	0.12	1000	0.72	0.50
TD-16	1	MP-7	POCl <sub>3</sub>	0.66	0.25	1300	0.75	0.39

\*Общее количество катализатора, включающее малую порцию, использованную для синтеза МХДЭ, и большую порцию, использованную для синтеза НР.

“One-pot”-метод (способ 2б). В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, термометром и мешалкой, вносили 3.0 г (28.8 ммоль) гранул гелевого сополимера стирола с 0.5% ДВБ, 2.19 г (28.8 ммоль) метилала, 3.66 г (28.8 ммоль) оксалилхлорида и 25 мл ДХ. Смесь выдерживали в течение ночного времени суток при комнатной температуре для полного набухания сополимера. Затем смесь охлаждали до 5–10°C, после чего при перемешивании медленно добавляли 0.047 г (0.29 ммоль) безводного FeCl<sub>3</sub>. Далее смесь перемешивали при температуре 80°C в течение 10 ч. После завершения реакции гранулы отфильтровывали и обрабатывали так же, как и в случае двухстадийного процесса.

#### Измерения

Кажущуюся внутреннюю удельную поверхность  $S_{ар}$  определяли методом тепловой десорбции аргона, используя одноточечный метод БЭТ.

Адсорбцию органических соединений из водного раствора осуществляли следующим образом. Сухой полимер в количестве 0.125 г смачивали 0.3 мл метанола и добавляли 10 мл раствора тестируемого анализта с концентрацией 0.05 г/л. Далее раствор встряхивали в течение 3 ч при температуре 23–24°C. Затем супернатант отделяли и концентрацию анализта определяли спектрофотометрическим методом. Степень экстракции анализта рассчитывали, как  $C_e/C_0 \times 100\%$ , где  $C_0$  и  $C_e$  – концентрация анализта до и после контакта с полимером.

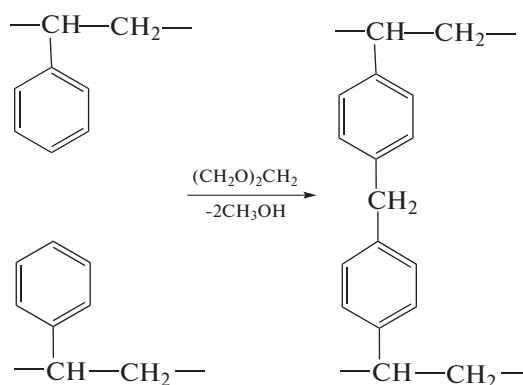
Измерение поглощения растворителя было описано в работе [10].

ИК-спектры снимали методом нарушенного полного внутреннего отражения на ИК-фурье-

спектрометре “Vertex-70v” (“Bruker”), разрешение 4 см<sup>-1</sup> с использованием программного обеспечения “Omnics”.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В 1983 году мы предложили использовать метилал в качестве сшивающего агента для получения сверхсшитого полистирола [11]. Показано, что метилал легко реагирует с полистиролом в присутствии SnCl<sub>4</sub>, соединяя два фенила полистирольных цепей метиленовой группой, формируя тем самым между кольцами длинные жесткие мостики дифенилметанового типа [1]:



При этом одна молекула метилала продуцирует две молекулы метанола. Как известно, последний образует комплексы с кислотами Льюиса, понижая их каталитическую активность. По этой причине необходимо было использовать два моля SnCl<sub>4</sub> на один моль метилала для того, чтобы получить сетки, структура и набухание которых идентичны сеткам, сшитым моноклордиметиловым эфиром [1]. Менее дорогой и более активный FeCl<sub>3</sub> оказался непригодным для катализа сшивания сополимера стирола и ДВБ метилалем. Дей-

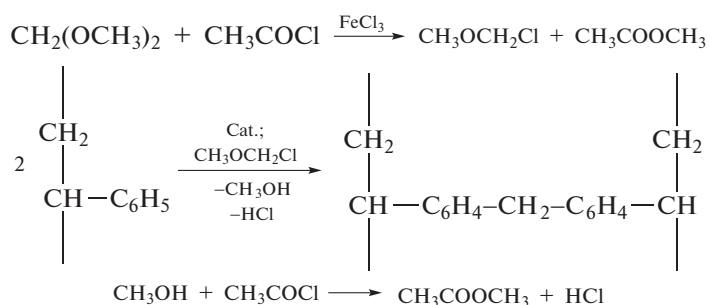
Таблица 2. Одностадийный синтез сверхсшитого полистирола

Обозначение	Способ	Исходный полимер	Хлорангидрид		FeCl <sub>3</sub> , моль/моль метилала	S <sub>ap</sub> , м <sup>2</sup> /г	Поглощение воды, мл/г
			тип	моль/моль метилала			
TD-22	2а	РА-100	(COCl) <sub>2</sub>	1	0.24	1000	–
TD-28	2а	РА-100	CH <sub>3</sub> COCl	2	0.25	850	0.97
ОХ-8	2б	GP-0.5	(COCl) <sub>2</sub>	1	0.10	800	0.55
ОХ-7	2б	GP-0.5	(COCl) <sub>2</sub>	1	0.01	700	0.58
ОХ-12	2б	GP-0.5	(COCl) <sub>2</sub>	1	0.005	0	–
ОХ-11	2б	GP-0.5	(COCl) <sub>2</sub>	1	0	0	0.14

ствительно, если использовать один моль FeCl<sub>3</sub> на моль метилала, то все гранулы сополимера превращаются в пастообразную массу, хотя несколько целых гранул, выделенных из реакционной смеси, имели большую поверхность 700–1000 м<sup>2</sup>/г. Если же количество катализатора понизить до ~0.3 моля, то поверхность уменьшается до 100 м<sup>2</sup>/г, к тому же многие гранулы все равно оказываются разрушенными [12].

Таким образом, применение метилала для прямого сшивания сополимера стирола с ДВБ в присутствии FeCl<sub>3</sub> невозможно. Однако публикация М. Berliner и сотрудников [13] наводит на мысль, что возможно осуществить синтез НР, исходя из метилала с использованием FeCl<sub>3</sub> в качестве катализатора. Авторы описали предвари-

тельный простой метод получения МХДЭ при реакции метилала с хлорангидридом, например, ацетилхлоридом, катализируемой небольшим количеством ZnBr<sub>2</sub>. Возникла очень привлекательная идея использовать *in situ* синтез МХДЭ в сочетании с дальнейшим обычным получением НР. При этом, чтобы избежать выделения метанола, отравляющего FeCl<sub>3</sub>, было решено применять хлорангидрид в количестве, которое могло бы быть достаточным как для получения МХДЭ из метилала, так и для устранения метанола в момент его образования на стадии хлорметилирования стирольных звеньев. Приведенная ниже схема поясняет основной химический принцип, предложенный для синтеза сверхсшитого полистирола:



В этой работе были опробованы пять хлорангидридов органических и неорганических кислот (табл. 1 и 2). Серия экспериментов TD выполнена с использованием 1.36 моля метилала на стирольное звено, тогда как полимеры, помеченные как ОХ, были получены при равномольном соотношении метилала и полистирола. Два макропористых полимера РА-100 и МР-7 служили исходными материалами. Оба исходных полимера имели внутреннюю поверхность 50 м<sup>2</sup>/г, но разный объем пор – 0.82 и 0.60 мл/г соответственно (измеренный по поглощению воды и метанола). Кроме того, набухание обоих полимеров в толуоле было также различно – 1.87 и 1.54 мл/г для РА-100 и МР-7 соответственно.

Для начала двумя путями была оценена целесообразность применения тионилхлорида. В “one-pot”-эксперименте (табл. 1, образец TD-6) все компоненты реакции (набухший в ДХ макропористый сополимер, метилал, SOCl<sub>2</sub> и катализатор) смешивались и нагревались (способ 2б). Когда использовался двухступенчатый процесс (способ 1), сначала был получен МХДЭ путем взаимодействия метилала с половинной порцией SOCl<sub>2</sub> в присутствии малого количества FeCl<sub>3</sub> и только потом образовавшийся прозрачный раствор был добавлен к смеси набухшего сополимера, оставшейся порции SOCl<sub>2</sub> и основной порции катализатора (образец TD-9). Оказалось, что порядок смешения компонентов реакции не влияет

на поверхность пор образующихся материалов, она составляет величину порядка  $500 \text{ м}^2/\text{г}$ . По нашему мнению, основная причина относительно малой  $S_{ap}$  заключается в протекании окислительно-восстановительной реакции, превращающей  $\text{FeCl}_3$  черного цвета в  $\text{FeSO}_4$  светло-зеленоватого. Также обнаружено, что образец TD-6 содержит 4% серы. С одной стороны, наличие гетероатома в полимерном продукте может быть связано с участием  $\text{SOCl}_2$  в побочной реакции в качестве бифункционального сшивающего агента. Действительно, нагревание при  $60\text{--}80^\circ\text{C}$  тест-раствора, состоящего из ДХ, линейного полистирола,  $\text{SOCl}_2$  и  $\text{FeCl}_3$ , через 2 ч приводит к образованию нерастворимого геля. С другой стороны, тионилхлорид, будучи подсоединенным к полистиролу одной функциональной группой  $\text{Cl}$ , может в конце концов образовать группу  $\text{HSO}_3$  после гидролиза и окисления. Чтобы проверить это предположение, был применен простой качественный тест с водным раствором  $\text{NaCl}$ . При контакте с TD-6 этот раствор продемонстрировал сильно-кислую реакцию, подтвердив тем самым присутствие катионообменных групп в этом образце. В целом, пара  $\text{SOCl}_2 + \text{FeCl}_3$  не подходит в качестве комбинации для достижения цели данного исследования. Тем не менее, несмотря на все побочные реакции, удалось получить сверхсшитые TD-6 и TD-9 материалы, которые поглощают метанол и воду (табл. 1) в количестве, превышающем объем пор исходного сухого полимера  $0.82 \text{ мл/г}$ .

Ацетилхлорид ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ) является монофункциональным соединением, поэтому использовались два его моля на один моль метилала (один моль нужен для образования МХДЭ и один моль для последующего удаления метанола из реакции сшивания). Использование  $0.25\text{--}0.12$  моля  $\text{FeCl}_3$  привело к получению сверхсшитых полистирольных смол с  $S_{ap} = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . При дальнейшем понижении количества катализатора с  $0.120$  до  $0.064$  моля поверхность уменьшается, но все же остается высокой,  $650 \text{ м}^2/\text{г}$  (табл. 1, образец TD-19). При этом поглощение воды и метанола последним образцом практически идентично сеткам с  $S_{ap} = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ . В добавление, набухание TD-17 (табл. 1) заметно ниже набухания других образцов, полученных с ацетилхлоридом. По-видимому, это вызвано меньшим набуханием в ДХ исходного МР-7 по сравнению с набуханием РА-100.

Примечательно, что в описанных условиях ацетилхлорид не ацилирует полистирольные цепи. Действительно, в ИК-спектрах TD-13 и TD-17 отсутствует полоса  $1468 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к связи  $\text{Ph}\text{--CO}$  в спектре ацетофенона. Вместе с тем в спектрах обоих образцов НР присутствует интенсивная характеристическая полоса  $1702 \text{ см}^{-1}$ , подтверждающая принадлежность образцов TD-13

и TD-17 к семейству сверхсшитых полистирольных смол (в ИК-спектре ацетофенона этой полосы не наблюдается).

Единственным недостатком  $\text{CH}_3\text{COCl}$  можно назвать низкую температуру кипения побочного продукта метилацетата ( $60^\circ\text{C}$ ), что затрудняет быстрое достижение желаемой температуры ( $80^\circ\text{C}$ ).

Сшивание полистирола, используя  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$  и  $0.12$  моля  $\text{FeCl}_3$ , тоже позволяет получить смолу НР (табл. 1, образец TD-18);  $S_{ap}$  достигает  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ , а поглощение воды и метанола такое же, как и у образца TD-17, полученного сшиванием МР-7 с участием  $\text{CH}_3\text{COCl}$  и  $0.12$  моля  $\text{FeCl}_3$ . Важно, что конечный продукт содержит только 0.5% серы и дает очень слабую реакцию с водным раствором  $\text{NaCl}$ . Следовательно, ни побочная реакция сшивания сополимера  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , ни введение каких-либо кислых функциональных групп не осложняют синтез НР в присутствии пары компонентов реакции  $\text{SO}_2\text{Cl}_2 + \text{FeCl}_3$ .

Когда используют  $\text{POCl}_3$ , реакция протекает активно, причем образующийся сверхсшитый материал имеет большую поверхность  $1300 \text{ м}^2/\text{г}$  и менее выраженную способность набухать в метаноле и воде по сравнению с полимерами, полученными в присутствии тионилхлорида (табл. 1). Здесь важно, что  $\text{POCl}_3$  не реагирует как сшивающий агент, поскольку полимер TD-16 совсем не содержит фосфора.

Несколько экспериментов были выполнены с применением оксалилхлорида для связывания метанола (табл. 2). Сшивание макропористого сополимера РА-100 действием  $(\text{COCl})_2$  или  $\text{CH}_3\text{COCl}$  и  $0.25$  моля  $\text{FeCl}_3$  на один моль метилала приводит к образованию типичных полимеров НР с кажущейся поверхностью  $1000$  и  $850 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно. Сверхсшитый полистирольный продукт ОХ-8 на основе гелевого сополимера с 0.5% ДВБ, полученный в присутствии  $0.1$  моля катализатора, также имеет  $S_{ap} = 800 \text{ м}^2/\text{г}$  и хорошее водопоглощение  $0.65 \text{ мл/г}$ . Понижение количества катализатора в 10 раз способствует уменьшению поверхности только до  $700 \text{ м}^2/\text{г}$ . Однако применение столь малого количества катализатора как  $0.05$  моля, влечет за собой сильное понижение скорости химической реакции, конечная сетка становится плотной и недоступной атомам аргона, и  $S_{ap} = 0$ . Сшивание GP-0.5 метилалем и оксалилхлоридом, но без катализатора, протекает в очень малой степени и продукт ОХ-11 показывает  $S_{ap} = 0$ , тем не менее он способен поглотить  $0.14 \text{ мл/г}$  воды.

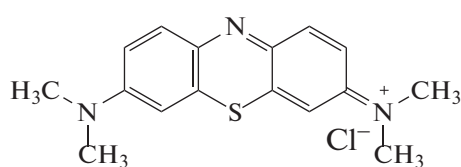
Анализ продукта холостого эксперимента, выполненного без метилала, позволяет сделать вывод, что  $(\text{COCl})_2$  не выступает в роли сшивающего агента и не присоединяется к сетке исходного сополимера только одной функциональной группой. Отсутствие полосы  $\text{Ph}\text{--CO}$  в ИК-спектре

**Таблица 3.** Степень экстракции синтетических органических красителей сверхшитыми полистирольными сетками

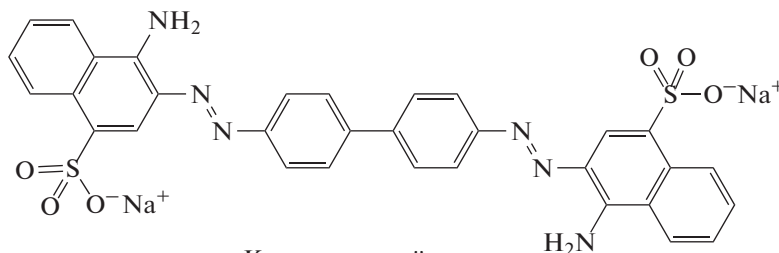
Обозначение	Метиленовый голубой ( $M = 320$ )	Конго красный ( $M = 697$ )	Ксиленовый оранжевый ( $M = 761$ )
ОХ-8	100	35.8	95.4
ОХ-7	100	24.7	94.3
ОХ-12	46.5	3.91	72.8
ОХ-11	19.6	1.42	0.6

этого продукта и кислой реакции при его контакте с водным раствором ацетата натрия надежно подтверждают оба наблюдения. Стоит отметить, что нагревание холостой смеси (без метилаля) при 70–80°C сопровождается выделением хлористого водорода, что, по-видимому, вызвано разложением оксалилхлорида в присутствии  $\text{FeCl}_3$ .

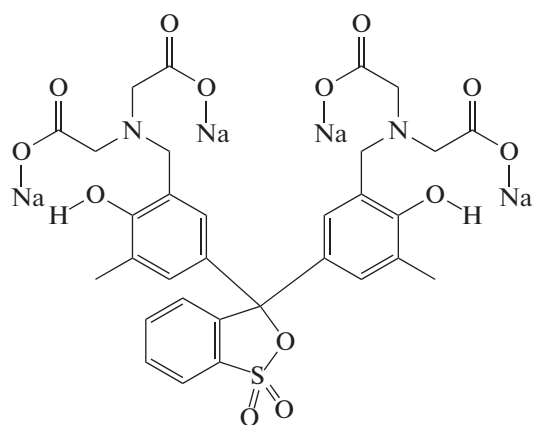
Большая серия сорбционных экспериментов показала, что сорбенты ОХ-7, ОХ-8 и ОХ-12 (табл. 3) великолепно поглощают (из водных растворов в выбранных условиях) малые молекулы синтетического органического красителя Метиленового голубого. Два других красителя – Конго красный и Ксиленовый оранжевый – имеют сходную молярную массу, но различную пространственную структуру:



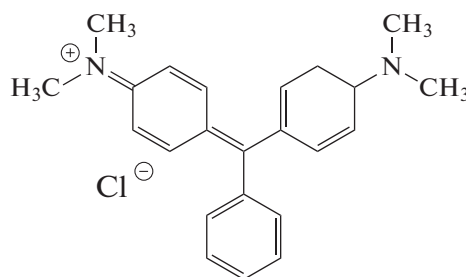
Метиленовый голубой



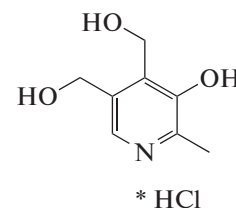
Конго красный



Ксиленовый оранжевый



Малахитовый зеленый

Пиридоксин  
\* HCl

Компактная структура Ксиленового оранжевого облегчает диффузию этих молекул в пористые проницаемые гранулы сверхшитых полимеров, поэтому смолы ОХ и способны адсорбировать 70–95% этого красителя. Напротив, жесткая вытянутая структура молекул Конго красного препятствует их проникновению, вследствие чего степень извлечения красителя не превышает 30% (ОХ-11, полученный без катализатора, не поглощает эти красители; табл. 3).

Образцы НР серии ТД очень хорошо адсорбируют такие органические вещества, как токсичный фенол, гербицид (1,4-дихлорфенокси)уксусная кислота, витамин В6, Метиленовый голубой, Малахитовый зеленый, но при этом только 10–15% белка Цитохром С, моделирующего средние молекулы плазмы крови (табл. 4). Несколько меньшая адсорбция гербицида и двух красителей образцом ТД-16, полученным в присутствии  $\text{POCl}_3$ ,

**Таблица 4.** Степень экстракции органических соединений (процент от исходной концентрации) сверхсшитыми полистирольными сетками

Обозначение	Фенол ( $M = 88$ )	(1,4-Дихлор- фенокси)уксу- сная кислота	Малахитовый зеленый ( $M = 376$ )	Метиленовый голубой ( $M = 320$ )	$V_6^*$ ( $M = 206$ )	Цитохром С ( $M = 12 \times 10^3$ )
TD-13	99.7	92.1	94.1	99.7	78.5	44.4
TD-17	98.9	58.9	94.5	98.9	83.1	10.8
TD-20	99.8	96.9	73.3	98.0	94.6	15.2
TD-19	99.7	94.6	99.9	98.1	94.9	30.4
TD-18	99.6	86.6	99.9	99.5	94.2	12.6
TD-16	99.3	81.1	62.3	75.6	93.4	13.4

Примечание. TD-17, TD-18, TD-16 получены на основе МР-7. \* $V_6$  – пиридоксин хлоргидрат.

вызвана, скорее всего, его меньшим водопоглощением.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, обобщая результаты настоящей работы, можно прийти к заключению, что  $SO_2Cl_2$  в комбинации с  $FeCl_3$ , а также  $CH_3COCl$ ,  $(COCl)_2$  и  $POCl_3$  применимы как для *in situ* с образованием монохлордиметилового эфира, так и для устранения метанола в момент его появления в ходе последующей реакции эфира с сополимером стирола с ДВБ. Среди указанных хлорангидридов сульфурилхлорид, в принципе, мог бы играть роль дополнительного сшивающего агента. Однако наиболее вероятно, что в ходе НР-получения  $SO_2Cl_2$  быстрее действует при связывании метанола, чем сшивающий агент, так как образующийся полимер НР содержит только незначительные следы серы. Два хлорангидрида  $CH_3COCl$  и  $(COCl)_2$  не ацилируют полистирольные цепи в присутствии  $FeCl_3$ ;  $POCl_3$  также только удаляет метанол. Важно отметить, что ДХ после реакции содержит лишь сотую долю процента непрореагировавшего МХДЭ. К сожалению, пара  $SOCl_2 + FeCl_3$  оказалась непригодной для получения НР-смол, поскольку образование сверхсшитого материала осложняется многими побочными реакциями, главным образом окислительно-восстановительной, превращающей активный  $FeCl_3$  в неактивный  $FeSO_4$ .

Работа показала, что  $S_{ap}$  полимеров, полученных в присутствии устранителя метанола, не зависит ни от типа использованного хлорангидрида, ни от структурных параметров исходного макропористого сополимера. Вместе с тем внутренняя поверхность материалов НР заметно уменьшается с понижением порции катализатора. Интересно, изменение количества катализатора (от 0.25 до 0.06 моля на моль метанола) не влияет на поглощение продуктами воды и метанола. Эта характеристика зависит только от параметров пористой структуры исходных сополимеров.

В целом, величина внутренней удельной поверхности, поглощение метанола и воды и адсорбционные свойства сверхсшитых полистиролов, полученных в данной работе, не отличаются от этих характеристик материалов НР, синтезированных прямым сшиванием тех же макропористых сополимеров МХДЭ в присутствии хлорангидридов или без них.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Davankov V.A., Tsyurupa M.P. // *Hypercrosslinked Polymeric Networks and Adsorbing Materials. Comprehensive Analytical Chemistry*. New York: Elsevier, 2011. V. 56.
2. Cousin-Saint-Remi J., Van der Perre S., Segato T., Delp-lancke M.-P., Goderis S., Herman Terryn H., Baron G., Denayer J. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. V. 11. P. 13694.
3. Thomas A. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2010. V. 49. № 45. P. 8328.
4. Jeromenok J., Weber J. // *Langmuir*. 2013. V. 29. P. 12982.
5. Di Zhang, Liming Tao, Qihua Wang, Tingmei Wang // *Polymer*. 2016. V. 82. P. 114.
6. Lv X.-L., Tong M., Hong H., Wang B., Gan L., Yang Q., Zhong C., Li J.R. // *J. Solid State Chem.* 2015. V. 223. P. 104.
7. Corte H., Netz O., Heller H. Pat. 3425990A USA. 1972.
8. Burnett L., Rohanna J.C., Rosenberg S., Schultz A.K., de Alaniz J.R. // *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* 2016. V. 54. P. 1955.
9. Galeazzi L. Pat. 1037642 CA. 1973.
10. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Popov A.Yu. // *Polymer Science A*. 2021. V. 63. № 3. P. 260.
11. Tsyurupa M.P., Davankov V.A., Lyustgarten E.I., Pashkov A.B., Belchich L.A. Pat. 948110 SU. 1983.
12. Popov A.Yu., Blinnikova Z.K., Tsyurupa M.P., Davankov V.A. // *Polymer Science B*. 2018. V. 60. № 5. P. 408.
13. Berliner M., Belecki K., Paquette W.D. // *Organic Syntheses*. 2007. V. 84. P. 102.