

УДК 541.61

## ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

*Е. Е. Ергожин и Ф. Т. Шостак*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение . . . . .	2220
2. Синтез окислительно-восстановительных полимеров методом поликонденсации . . . . .	2221
3. Синтез окислительно-восстановительных полимеров методом полимеризации . . . . .	2231
4. Синтез окислительно-восстановительных полимеров введением активных групп в инертный полимер . . . . .	2235
5. Окислительно-восстановительные иониты . . . . .	2238
6. Неорганические электронообменники . . . . .	2243
7. Применение окислительно-восстановительных полимеров . . . . .	2243

## 1. ВВЕДЕНИЕ \*

В последние годы большой интерес вызывают высокомолекулярные соединения нового типа — окислительно-восстановительные полимеры или, как их еще называют, электронообменники. Последнее название взято по аналогии с ионообменниками. Выбрано оно неудачно, поскольку в процессе окисления или восстановления полимера электроны не обмениваются, как ионы в случае ионообменников, а принимаются или отдаются. Все же название широко распространилось как в отечественной, так и в зарубежной литературе. Некоторые авторы предпочитают термин «редокссмолы» или редокситы.

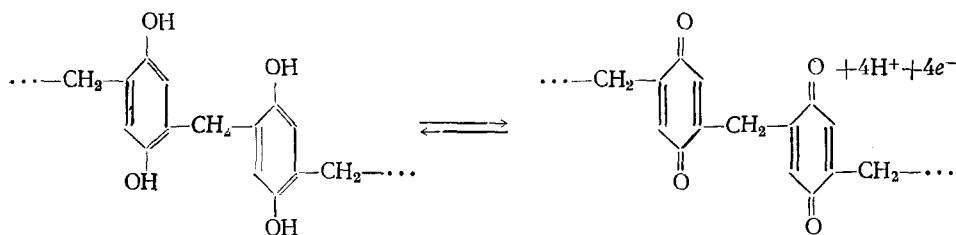
Синтез ионообменных смол осуществлен в 1936 г. Установлено, что кислотные или основные группы исходных мономеров сохраняют свои свойства и в полимерных соединениях. Естественно, возник вопрос о возможности получения подобных систем, имеющих иные функциональные группы. Много внимания уделялось синтезу высокомолекулярных соединений, содержащих группы, способные к обратимому окислению и восстановлению. О роли подобной системы писал Цвет еще в 1906 г.<sup>1</sup> в статьях, посвященных хроматографическому методу исследования. Многими исследователями показано, что редоксгруппы сохраняют свои окислительно-восстановительные функции и в полимерных соединениях. Опубликованы многочисленные статьи, посвященные синтезу и применению окислительно-восстановительных полимеров, однако обычно они касаются отдельных частных вопросов и не отражают современного состояния и перспективы этого класса соединений. Немногие статьи и обзоры<sup>2–25, 205–207</sup> общего характера не дают всестороннего освещения вопроса. До сих пор отсутствуют систематика окислительно-восстановительных полимеров и рациональная их номенклатура.

Окислительно-восстановительные полимеры представляют собой ограниченно набухающие высокомолекулярные соединения трехмерной структуры (иногда линейные), различные по составу, но содержащие группы, способные вступать в обратимые окислительно-восстановитель-

\* За время пребывания статьи в редакции опубликованы новые данные, они собраны в дополнительной литературе (см. 205–275).

ные реакции с веществами, склонными к этим реакциям и находящимися в контакте с ними. Они ведут себя так же, как и растворимые окислительно-восстановительные системы. Отличие заключается главным образом в том, что окислительно-восстановительные полимеры получают в виде нерастворимых гранул и поэтому легко могут быть отделены от раствора, с которым они находятся в контакте, и не загрязняют продуктов реакции.

Реакция проходит подобно окислительно-восстановительному процессу между гидрохиноном и хиноном. Окислительно-восстановительный процесс редоксполимера может быть представлен схемой:



Окислительно-восстановительные полимеры по своей природе не являются ионообменниками, так как они не содержат фиксированных ионов и поэтому вступают в реакцию окисления и восстановления, а не ионного обмена, хотя фенольные гидроксилы некоторых окислительно-восстановительных полимеров в сильно щелочной среде ведут себя как фиксированные ионогенные группы. Отдельные окислительно-восстановительные полимеры, полученные в последние годы, наряду с редокс-группами содержат еще фиксированные сильнокислотные группы (их иногда называют редоксионитами<sup>25</sup>).

Работы по синтезу окислительно-восстановительных полимеров начаты недавно. В начале 40-х годов Прохоров и Янковский<sup>26</sup> обработкой сульфогугля раствором соли закисного железа впервые получили окислительно-восстановительные иониты. Позднее Миллз и Диккенсон<sup>27</sup> обработкой анионитов растворами солей меди (серебра) получили окислительно-восстановительные иониты.

В 1944 г., по данным Сансони<sup>15</sup>, появились патентные заявки, в которых предлагается получать окислительно-восстановительные полимеры методами поликонденсации.

С конца 40-х годов Кассиди с сотрудниками<sup>28, 29</sup> широко проводят исследования по синтезу и применению полимеризационных электронообменников на основе винилгидрохинона.

Несколько позже появились работы Сансони<sup>30</sup>, получавшего окислительно-восстановительные иониты на основе мономерных редокс-систем, сорбированных ионитами.

Манекке<sup>31</sup> синтезировал поликонденсационные полимеры на основе полиоксibenзолов, а Солоуэй и Шварц<sup>32</sup> — на основе нафтохинонов. Широко известны также работы Грегора с сотрудниками<sup>33, 208</sup>, Овербергера и Лебовитса<sup>34</sup>, Тростянской<sup>2</sup>, Берлина и других<sup>35-37</sup>, Даванкова<sup>38, 39</sup>, Далибора<sup>40</sup> и т. д.

## 2. СИНТЕЗ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛИКОНДЕНСАЦИИ

Были попытки получения окислительно-восстановительных полимеров поликонденсацией многоатомных фенолов, аминофенолов, фениленполиаминов с формальдегидом<sup>15</sup>.

Поликонденсацией гидрохинона или резорцина с формальдегидом, гидрохинона и фенола, пирогаллола и фенола или пирокатехина и фенола с формальдегидом синтезированы <sup>41, 42</sup> окислительно-восстановительные полимеры, а также описаны синтез и свойства мономолекулярных гидрохинонфенолформальдегидных соединений <sup>43</sup>.

Запатентован <sup>44</sup> метод получения ряда конденсационных окислительно-восстановительных полимеров на основе пирогалловой кислоты, пирокатехина, резорцина.

С целью повышения химической устойчивости полимеров синтезированы <sup>45, 46</sup> редоксполимеры на основе многоядерных ароматических производных юглона, 2-оксиантрахинона, ализарина, антраруфина, хинализарина, хризазина и порфирина.

Окислительно-восстановительные полимеры получены также на основе гидрохинона и формальдегида, или гидрохинона, фенола, формальдегида <sup>19, 47-49</sup>, или резорцина, метиленблау и формальдегида <sup>50</sup>, или резорцина, различных красителей и формальдегида <sup>40</sup>.

Уточнены условия и отработан режим получения резорцин-гидрохинон-формальдегидных полимеров <sup>51</sup>.

Берлин с сотрудниками <sup>35-37, 52, 53</sup> синтезировали новый класс высокомолекулярных соединений — полиаминохиноны, способные вступать в реакцию окисления-восстановления и отличающиеся повышенной термостойкостью. Их получали взаимодействием хлоранила с бензидином (гексаметилендиамином), хинона с диаминами, *p*-бензохинона с бис-диазотированными *p*-фенилендиамином, бензидином и бензидиндикарбоновой-3,3' кислотой. Они представляют большой интерес повышенной термостойкостью, магнитными, электрическими, а также ионообменными свойствами <sup>54-56</sup>.

Поликонденсацией исходного мономера с формальдегидом получены <sup>57</sup> окислительно-восстановительные полимеры из *p*-нитрозофенола, *p*-нитрозоанилина, гидразобензола, арсенобензола, индоаминов, индофенолов, полиоксибензолов, полиоксиантраценов, диоксинафталинов, полиоксифенантронов и др. <sup>209</sup>

Синтезирован <sup>32</sup> полимер, обладающий высокой окислительно-восстановительной емкостью, на основе нафтазарина (5,8-диокси-2,4-нафтохинон) и формальдегида.

Линейный редоксполимер получен <sup>58</sup> превращением *N*-метоксиметилленполиамидов в *N*-меркаптометиловую форму, которая, в свою очередь, может, по-видимому, обратимо окисляться и восстанавливаться.

Поликонденсацией <sup>59</sup> эквимольных количеств  $C_6H_4(ONH_2)_2$ -1,4 и 2,5- $(CH_3O)_2-C_6H_2(CH_2Cl)_2$ -1,4 получен поли-(2,5-диметокси-1,4-фениленметилен), который после деметилирования и окисления дал полихинон. Полимерные хиноны также получены окислением продукта поликонденсации гидрохинона, фенола и формальдегида, взятых в молярном соотношении 1 : 1 : 3 и др. <sup>210, 211</sup>

Поликонденсационные окислительно-восстановительные полимеры отличались малоудовлетворительными кинетическими свойствами <sup>25</sup>. Это является одной из главных причин ограниченности их применения. Низкие кинетические свойства в значительной мере определяются малой набухаемостью полимеров. Диффузионная способность <sup>19, 25, 60, 61</sup>, определяющая в этих случаях скорость реакции, не была достаточно высокой. Углеродородный скелет ионитов гидрофобен и только введение в скелет полярных групп сообщает полимеру гидрофильность, а следовательно — способность к ограниченному набуханию. В макромолекуле поликонденсационных окислительно-восстановительных полимеров хотя и содержатся полярные (фенольные) группы, однако они мало-

диссоциированы в водных растворах; поэтому набухаемость полимера низка. С другой стороны, известно, что окислительно-восстановительные реакции, в противоположность ионообменным, не являются ионными и поэтому протекают медленно.

Окислительно-восстановительные процессы в растворе могут катализироваться определенными веществами<sup>62, 63</sup>. Например, окисление  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  происходит быстрее в присутствии ионов хлора. При исследовании электронообменников установлено<sup>64</sup>, что ионы хлора ускоряют реакцию ионов церия с полимером. Манекке с сотрудниками<sup>46</sup> подобного влияния ионов хлора на своих редоксполимерах не наблю-

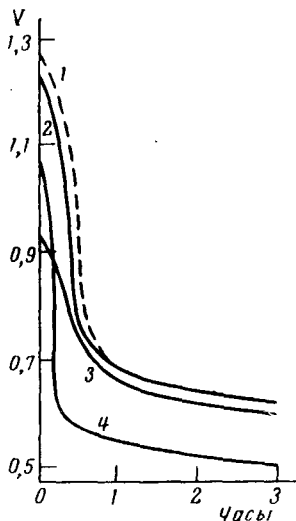


Рис. 1. Падение потенциала во времени при восстановлении сернокислого раствора  $\text{Ce}^{4+}$  различными окислительно-восстановительными полимерами<sup>46</sup>: 1 — редокс-полимер из гидрохинона, фенола и формальдегида; 2 — редоксполимер из гидрохинона, фенолсульфокислоты и формальдегида; 3 — как 2 в 1 *N* растворе KCl; 4 — как 2 с добавками катализатора (диметилбензохинон)

дали, но они показали, что при введении в раствор мономерных хинонов реакция между окислителем и полимером протекает быстрее и потенциал полимера при титровании устанавливается за короткий промежуток времени (рис. 1). Мономерный хинон здесь играет роль катализатора. По-видимому, хинон реагирует с гидрохинонной формой полимера с образованием семихинона, а семихинонная форма полимера окисляется быстрее<sup>46</sup>. Возможность взаимодействия, в известных условиях, между мономерными гидрохиноном и хиноном, а также образования промежуточных продуктов при окислении гидрохинона общеизвестна<sup>65, 66</sup>. Поэтому нет основания полностью исключать возможность подобных процессов и в полимерных соединениях.

Для повышения гидрофильности и улучшения кинетических свойств предложено вводить в состав окислительно-восстановительных полимеров иные полярные группы, главным образом сульфогруппы<sup>46, 212</sup> (рис. 1). Однако оказалось, что они понижают устойчивость полимера, и, главное, не дают достаточного эффекта.

Введение катализаторов окисления и восстановления не решает проблему кинетики процесса. Определяющим фактором скорости реакции является диффузия реагирующих веществ в глубину полимера. Низкая набухаемость полимера не обеспечивает достаточного размера внутримолекулярных пор, соизмеримых с радиусом ионов или молекул реагирующих веществ. Поэтому реакция проходит только на поверхности гранул полимера или же и в глубине зерна, но с весьма малой скоростью. Ускорение процесса на поверхности зерен не имеет существенного значения, поскольку окислительно-восстановительная ем-

кость в таких случаях незначительна. Лимитирующим фактором скорости является не сама реакция, а процесс диффузии.

Авторы считают, что ускорить окислительно-восстановительные процессы можно созданием определенной структуры полимера, например макропористой, которая обеспечивала бы легкий доступ реагирующих веществ ко всем функциональным группам.

О влиянии структуры на процессы ионного обмена<sup>213</sup> и об использовании ионообменных сит существует большая литература<sup>67-96</sup>. Для ионного обмена веществ с большим молекулярным весом решающее значение имеет применение сильнонабухающих полимеров, обладающих большой внутримолекулярной пористостью<sup>97,98</sup>. В последнее время разработан синтез и организован промышленный выпуск макропористых ионообменников с малой набухаемостью. Такие смолы имеют значительное преимущество перед обычными сильнонабухающими ионитами, отличаясь более высокими физико-химическими показателями<sup>99, 214-232</sup>.

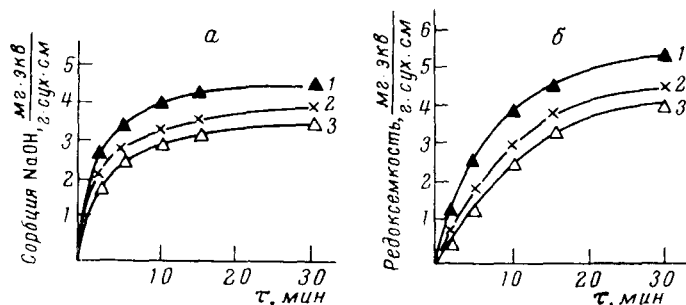


Рис. 2. Кинетические кривые макропористых окислительно-восстановительных полимеров<sup>100</sup>: а — сорбция NaOH, б — восстановление  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ , порообразователь — изоамиловый спирт (1 — 0,55 моля, 2 — 0,92 моля, 3 — без порообразователя)

Предложен<sup>100</sup> метод синтеза макропористых окислительно-восстановительных полимеров, допускающих возможность значительного повышения и регулирования их влагоемкости, а следовательно, и скорости реакции. Способ обеспечивает получение полимеров с высокой регулируемой пористостью. Пористость создается введением в реакционную массу достаточно инертных разбавителей, вымываемых впоследствии из готового продукта. В качестве таких веществ могут применяться соединения, содержащие гидроксильные, карбоксильные или карбонильные группы, некоторые неорганические соли, углеводы и другие вещества, которые совмещаются с исходными мономерами. Наиболее эффективны изоамиловый спирт, олеиновая кислота; менее эффективны пиридин, хлористый натрий, глюкоза и др. Синтезированные окислительно-восстановительные полимеры отличались повышенной влагоемкостью, редокс-емкостью и улучшенными кинетическими свойствами (рис. 2). Существенное значение при этом имеет количество вводимых добавок.

Методы синтеза фенолформальдегидных полимеров разработаны достаточно детально. Однако первые попытки синтеза гидрохинонфенолформальдегидных редоксполимеров были мало успешными. Полимеры получались в виде пылевидной массы и отличались гидрофобностью и низкой редокс-емкостью. Позже были предложены<sup>42</sup> в качестве растворителей этиловый спирт и другие органические вещества. Это

позволило значительно улучшить свойства получаемых электронообменников.

Для синтеза полиоксibenзолформальдегидных редоксполимеров в качестве третьего компонента применяли также фенол, который вводили с целью: 1) получения нерастворимых сшитых полимеров; 2) во избежание образования семихинонов.

Предложенные методы синтеза этого типа окислительно-восстановительных полимеров мало отличаются друг от друга. В качестве характерного примера можно привести синтез гидрохинонформальдегидных полимеров<sup>19, 42, 100</sup>. Смесь гидрохинона и фенола растворяли в этиловом спирте, добавляли концентрированную соляную кислоту, а затем постепенно вводили раствор формальдегида. Реакционную массу нагревали примерно до 60° и при этой температуре выдерживали вначале при перемешивании в реакторе и затем в термостате. Полученный полимер дробили, не вступившие в реакцию мономеры отмывали и экстрагировали спиртом и водой.

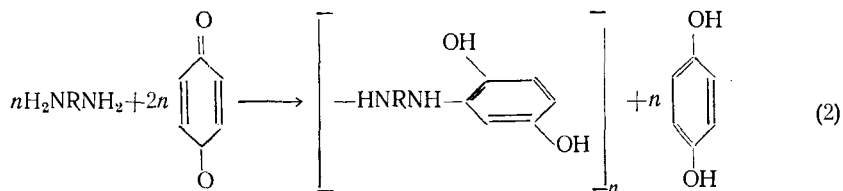
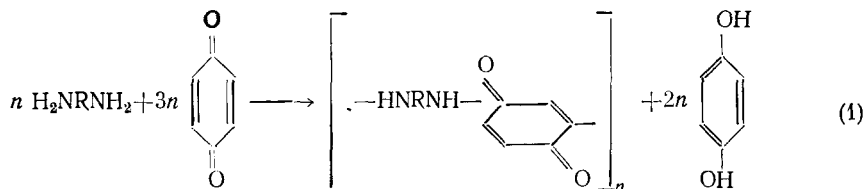
При получении редоксполимеров на основе смесей полиоксibenзолов в реактор вводили раствор формальдегида и гидрохинона в метаноле. Через некоторое время при повышенной температуре добавляли резорцин и кислый катализатор, в результате чего начиналась экзотермическая реакция. Полимер очищали от непрореагировавших примесей отгонкой их водяным паром<sup>51</sup>.

Получены окислительно-восстановительные полимеры на основе резорцина и метиленового синего<sup>50</sup>, резорцина, различных красителей<sup>32, 40</sup>.

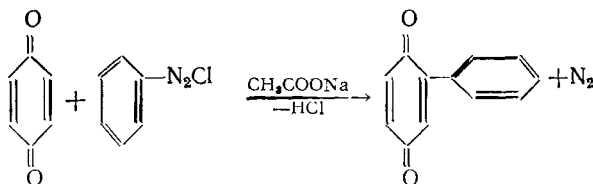
Полимеры на основе юглона, 2-оксиантрахинона, ализарина, антрафурина, хризаина, хинализарина и порфирина получали таким же образом, как гидрохинонфенолформальдегидные полимеры в спиртовой среде, однако при более жестких условиях: форконденсация при 100°, отверждение и созревание геля — при 100—150° в течение нескольких часов. Более жесткие условия процесса отрицательно сказываются на окислительно-восстановительных свойствах синтезированных полимеров<sup>45, 46</sup>.

Полиаминохиноны получали взаимодействием различных диаминов с хлоранилом и *p*-бензохиноном в спирте при повышенной температуре<sup>35, 52</sup>.

Реакцию взаимодействия хинонов с диаминами можно представить схемой<sup>52</sup>:

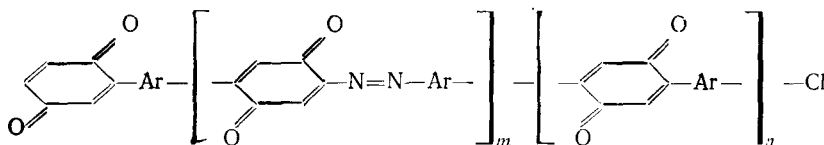


Увеличение количества диамина не влияло на выход полиаминохинона.

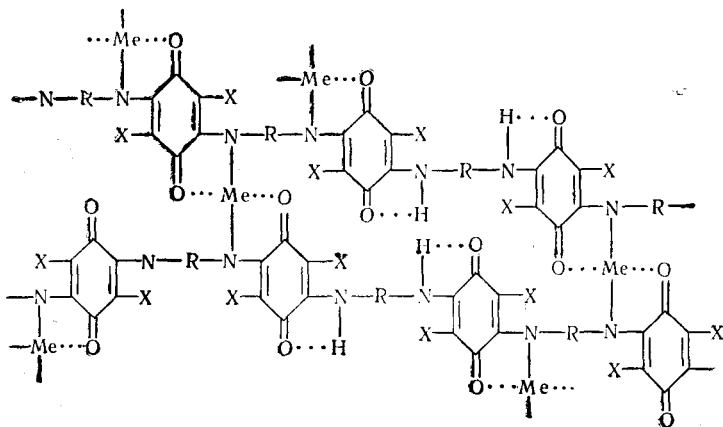
Способ арилирования хинонов действием солей диазония<sup>101, 102</sup>

и применение этого способа для получения арилзамещенных хинонов<sup>103</sup>, а также синтез дихинонилбензола взаимодействием солей *p*-фенилен-бис-диазония с *p*-бензохиноном описаны ранее<sup>104</sup>.

Взаимодействием<sup>53</sup> бис-диазотированного *p*-фенилендиамина, бензидина и бензидиндикарбоновой-3,3' кислоты с хиноном получены не описанные в литературе полимерные азофениленхиноны общего состава:



Полимеры обладали электронообменными свойствами и заметной электропроводностью, были довольно термостойки и давали узкие сигналы ЭПР с интегральной интенсивностью порядка  $10^{18}$ — $10^{20}$  парамагнитных частиц на грамм<sup>53</sup>. Полимерные аминоквиноны обладали также способностью образовывать с солями металла нерастворимые и неплавкие комплексы примерно следующего строения<sup>35</sup>:



Для многих типов окислительно-восстановительных полимеров исследованы электронообменные свойства, скорость реакции, химическая устойчивость, редокспотенциал и некоторые другие свойства. При исследовании окислительно-восстановительных процессов окисленные полимеры могут восстанавливаться различными восстановителями: аммиачным раствором гидросульфита натрия (10%-ный раствор в 1*N* аммиаке), сернокислым раствором хлористого титана (10%-ный раствор в 1*N* серной кислоте). Скорость окисления обычно выражают величиной изменения потенциала полимера во времени. Полученные кри-

вые потенциометрического титрования показывают, что продукты конденсации гидрохинона реагируют медленнее полимеров пирогаллола и пирокатехина, при этом для всех образцов отмечено постепенное замедление окислительно-восстановительного процесса<sup>31</sup>.

Полимеры, полученные на основе пирогаллола с большим содержанием фенола, обладали повышенной скоростью реакции (рис. 3), при низкой химической устойчивости<sup>31</sup> (табл. 2). Скорость реакции окисления нафтохиноновых (юглон) полимеров была выше скорости реакции полимеров антрахинонового (хинализарин) ряда, но ниже скорости гидрохиноновых<sup>45, 46</sup> (рис. 4).

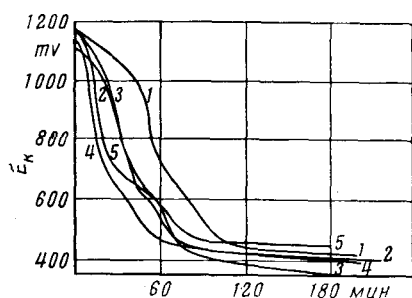


Рис. 3. Падение потенциала во времени при окислении различных редокс-полимеров с одинаковым количеством окислителя<sup>31</sup>: 1 — гидрохинон : фенол : формальдегид = 1 : 1 : 2; 2 — пирогаллол : фенол : формальдегид = 1 : 1 : 3; 3 — пирогаллол : фенол : формальдегид = 1 : 0,5 : 2; 4 — пирокатехин : фенол : формальдегид = 1 : 2 : 4; 5 — пирокатехин : фенол : формальдегид = 1 : 1 : 2

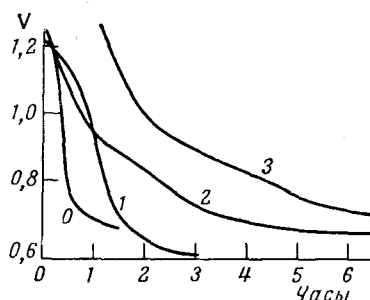


Рис. 4. Падение потенциала во времени при восстановлении сернокислого раствора  $Se^{4+}$  различными редокс-полимерами<sup>46</sup>: 0 — гидрохинон : фенол : формальдегид = 1 : 1 : 3; 1 — юглон : фенол : формальдегид = 1 : 1 : 3; 2 — хинализарин : фенол : формальдегид = 1 : 1 : 4; 3 — хинализарин : фенол : формальдегид = 1 : 2 : 3

Наиболее часто величина окислительно-восстановительной емкости определялась по числу миллиэквивалентов трехвалентного железа, восстанавливаемого одним граммом полимера (в пересчете на сухое вещество) в равновесных условиях<sup>233</sup>. Показатели окислительно-восстановительной емкости некоторых полимеров приведены в табл. 1 и 2.

Химическая устойчивость обычно определялась повторным проведением окислительно-восстановительных циклов. После каждого цикла определяли редокс-емкость и по ее изменению судили об устойчивости полимера. Образцы полимеров, получаемые на основе двухатомных фенолов, были недостаточно стабильны: при многократном чередовании окислительно-восстановительных циклов их емкость несколько снижалась (табл. 2)<sup>19, 31</sup>. Падала также устойчивость при действии растворов окислителей и щелочей. Неустойчивыми оказались полимеры, полученные обработкой сульфированных фенолформальдегидных смол новолачного типа солью Ферми или диазотированной сульфаниловой кислотой с последующим восстановлением раствором гидросульфита натрия<sup>47</sup>.

Падение окислительно-восстановительной емкости могло быть следствием: 1) постепенного вымывания низкомолекулярных компонентов, содержащих активные группы; 2) необратимого окисления оксibenзолов в полимере до хинонметидов<sup>31, 105</sup>; 3) деструктивных процессов.



ТАБЛИЦА 1

Окислительно-восстановительная емкость нафто- и антрахиноновых полимеров <sup>46</sup>

Реакционные компоненты	Молярные соотношения	Редокс-емкость, мг-экв/г
Юглон: фенол: формальдегид	1:1:3	4,5
2-Оксиантрахинон: фенол: формальдегид	1:1:2	1,1
Ализарин: фенол: формальдегид	1:1:3	0,5
Антраруфин: фенол: формальдегид	1:1:2	1,4
То же	1:1:3	1,3
» »	1:1:4	2,1
» »	1:2:3	1,1
Хризазин: фенол: формальдегид	1:1:2	1,5
То же	1:1:3	1,5
» »	1:1:4	2,5
» »	1:2:3	1,5
Пурпурин: фенол: формальдегид	1:1:3	0,7
Хинализарин: фенол: формальдегид	1:1:2	1,7
То же	1:1:3	1,7
» »	1:1:4	2,5
» »	1:2:3	1,4

ТАБЛИЦА 2

Падение окислительно-восстановительной емкости некоторых полимеров <sup>31</sup>

Реакционные компоненты	Молярное соотношение	Окислительно-восстановительная емкость, мг-экв/г		Падение емкости, %
		1-е определение	2-е определение	
Гидрохинон: фенол: формальдегид	1:1:2	6,4	6,4	0,0
То же	1:1:2,5	7,0	6,9	1,4
» »	1:1:3	6,8	6,7	1,5
» »	1:0,5:2	9,9	9,2	7,1
» »	1:0:1	14,7	12,6	14,3
Пирогаллол: фенол: формальдегид	1:1:2	5,9	5,3	10,2
То же	1:1:3	5,5	5,1	7,3
» »	1:1:4	5,3	4,6	13,2
» »	1:1:2,5	3,9	3,3	15,4
» »	1:2:3	4,2	3,6	14,3
» »	1:2:4	4,0	3,6	10,0
» »	1:0,5:1,5	7,5	6,3	16,0
» »	1:0,5:2	7,7	6,5	15,6
» »	1:0,5:2,5	7,7	6,5	15,6
Пирокатехин: фенол: формальдегид	1:1:2	7,3	5,8	20,6
То же	1:1:3	7,1	5,7	19,7
» »	1:0,5:1,5	9,1	7,5	17,6
» »	1:0,5:2	9,5	7,4	22,1

Полимеры, полученные на основе хлоранила и бензидина, были черного цвета, не плавилась и не растворялись в обычных органических растворителях, растворялись лишь в концентрированной серной и частично муравьиной кислотах и диметилформамиде, а полимеры хлоранила и гексаметилендиамин представляли собой неплавкие розовато-серые порошки, нерастворимые в обычных органических растворителях и растворимые в концентрированной серной кислоте <sup>35, 37</sup>. Недостатком их является трудность количественного восстановления активных групп. Полиаминохиноны восстанавливаются труднее <sup>52</sup>, чем поливинилгидрохиноны <sup>28, 29</sup>, и близки в этом отношении к ароматическим полихинонам <sup>106</sup>, содержащим системы сопряженных связей.

Исследована<sup>107, 234</sup> способность полихинонов к набуханию в окисленном и восстановленном состояниях. На основе изучения ИК спектров установлено, что через несколько циклов окисления и восстановления полихиноны приобретают незначительное количество карбоксильных групп.

Исследованы<sup>51</sup> физико-механические свойства и химическая устойчивость, статическая и динамическая окислительно-восстановительная емкость резорцин-гидрохинон-формальдегидных полимеров в зависимости от концентрации ионов водорода, скорости фильтрации и концентрации восстанавливаемого иона железа, а также воспроизводимость статической окислительно-восстановительной емкости синтезированных полимеров. При проведении семи циклов окисления и восстановления емкость уменьшилась с 4,4 до 3,6 мг-экв/г; при этом среднее падение ее за один цикл составляет 2,6% (рис. 5). Методом потенциометрического титрования определен кажущийся окислительно-восстановительный потенциал, а также разработана методика регенерации окисленного полимера. В качестве восстановителей использованы хлористое олово, сульфит и гидросульфит натрия, гидроксилламин и другие вещества. Наиболее удачным восстановителем этого полимера оказался гидросульфит натрия. Физико-механические свойства и химическая устойчивость синтезированных полимеров представлены в табл. 3.

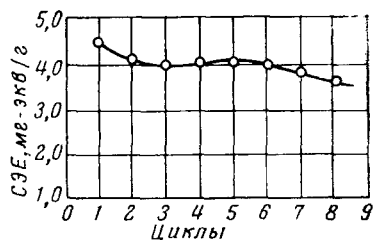


Рис. 5. Воспроизводимость статической окислительно-восстановительной емкости резорцин-гидрохинон-формальдегидного полимера по иону железа<sup>51</sup>

ТАБЛИЦА 3

Физико-механические свойства и химическая устойчивость гидрохинон-резорцин-формальдегидных полимеров<sup>51</sup>  
(определенные по методам, описанным в монографии<sup>108</sup>)

Условия		Растворитель	Потеря веса, %
Термостойкость, °С	150	Метанол	20,45
Измельчение, %	93,2	Этанол	17,4
Истирание, %	102,7	Ацетон	19,7
Насыпной вес воздушно-сухого полимера $\tau$ /м <sup>3</sup>	0,686	Бензол	2,5
Насыпной вес влажного полимера $\tau$ /м <sup>3</sup>	0,588	Гидрированный керосин	2,0
Набухаемость, %	11,66	Азотная кислота 3,5N	4,2
		Соляная кислота 3,5N	0,2
		Серная кислота 6,0N	1,5
		Едкий натр 2,5N	6,1

На основании анализа кривых потенциометрического титрования сделан вывод, что при окислительно-восстановительном титровании полимера, полученного на основе гидрохинона, резорцина и формальдегида или гидрохинона, фенола и формальдегида, образуется семихинон<sup>41, 109</sup>. При помощи предложенного ранее уравнения<sup>110</sup> вычислялась константа равновесия окисленной и восстановленной форм продуктов конденсации, которая во втором случае (мол. соотношение 1:1:2) равна 43<sup>41</sup>.

Определен  $E_0$  — нормальный окислительно-восстановительный потенциал этих полимеров. Для полимеров первой группы  $E_0 = 0,68$  <sup>51</sup>, для полимеров второй группы при pH 1,67  $E_0 = 0,605$  V <sup>41</sup> и при pH 0,2  $E_0 = 0,70$  V <sup>31</sup>.

Способ потенциометрического титрования для измерения окислительно-восстановительного потенциала электронообменных полимеров заключается в том, что нерастворимый полимер смешивают с растворимым соединением, обладающим окислительно-восстановительной функцией, у которого редокспотенциал легко измерим <sup>23, 41, 111</sup>. В момент равновесия редокспотенциал полимера ( $E_{\text{пол}}$ ) равен потенциалу раствора ( $E_p$ ). Поэтому с помощью вспомогательной системы в растворе одновременно можно измерять равновесный потенциал твердого редоксполимера.

Если <sup>23</sup> концентрацию окисленных веществ обозначать [ок], восстановленных [вос], то при этом для раствора получим значение:

$$E_p = E_{\text{ор}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок}]_p}{[\text{вос}]_p} \quad (1)$$

для полимера:

$$E_{\text{пол}} = E_{0 \text{ пол}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок}]_{\text{пол}}}{[\text{вос}]_{\text{пол}}} \quad (2)$$

где  $E_0$  — нормальный окислительно-восстановительный потенциал, V;  $n$  — число электронов, участвующих в реакции;  $F$  — число Фарадея, равное 96 500° К;  $R$  — газовая постоянная, равная 8,31 Дж/град.моль,  $T$  — абсолютная температура; и в момент наступления равновесия:

$$E_{\text{ор}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок}]_p}{[\text{вос}]_p} = E_{0 \text{ пол}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок}]_{\text{пол}}}{[\text{вос}]_{\text{пол}}} \quad (3)$$

Преобразуя это равенство:

$$E_{0 \text{ пол}} = E_{0 p} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок}]_p}{[\text{вос}]_p} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок}]_{\text{пол}}}{[\text{вос}]_{\text{пол}}} \quad (4)$$

После подстановки в уравнении (5) значения разности потенциалов из уравнения (1) получим конечное выражение для окислительно-восстановительного потенциала полимера:

$$E_{0 \text{ пол}} = E_p - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок}]_{\text{пол}}}{[\text{вос}]_{\text{пол}}} \quad (5)$$

Если известны  $\frac{[\text{ок}]_{\text{пол}}}{[\text{вос}]_{\text{пол}}}$ , то можно рассчитать  $E_{0 \text{ пол}}$ . При окислении 50% реакционноспособных групп полимера:

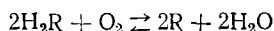
$$\frac{[\text{ок}]_{\text{пол}}}{[\text{вос}]_{\text{пол}}} = 1 \text{ и } \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ок}]_{\text{пол}}}{[\text{вос}]_{\text{пол}}} = 0 \quad (6)$$

т. е.

$$E_{0 \text{ пол}} = E_p \quad (7)$$

Константа равновесия может быть рассчитана, как описано Манеке <sup>112</sup>. Например, реакцию взаимодействия редоксполимера в восста-

новленной форме ( $H_2R$ ) с кислородом можно схематически представить уравнением



Константа равновесия ( $k$ ) для этой реакции рассчитывается из разности потенциалов кислорода ( $E_{O_2}$ ) и полимера ( $E_{пол}$ );

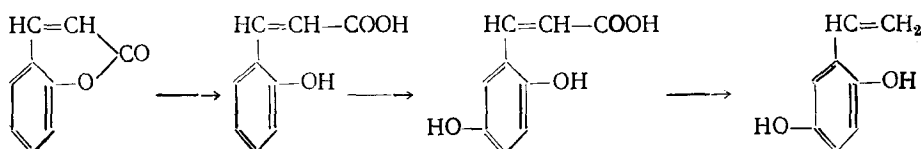
$$E_{O_2} - E_{пол} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{a_R^2 \cdot a_{H_2O}^2}{a_{H_2R}^2 \cdot p_{O_2}} = \frac{RT}{4F} \ln k \quad (8)$$

$$\ln k = \frac{4R}{RT} (E_{O_2} - E_{пол}) \quad (9)$$

Подставляя  $E_{O_2} = 1,23$  В и  $E_{пол} = 0,7$  В<sup>31, 41, 42</sup>, находим  $k = 3 \cdot 10^{36}$ .

### 3. СИНТЕЗ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

В 1949 г. полимеризацией винилгидрохинона получены<sup>28, 29</sup> способные к окислению и восстановлению высокомолекулярные соединения. Исходный винилгидрохинон синтезировали по схеме<sup>28, 29, 113, 114</sup>:

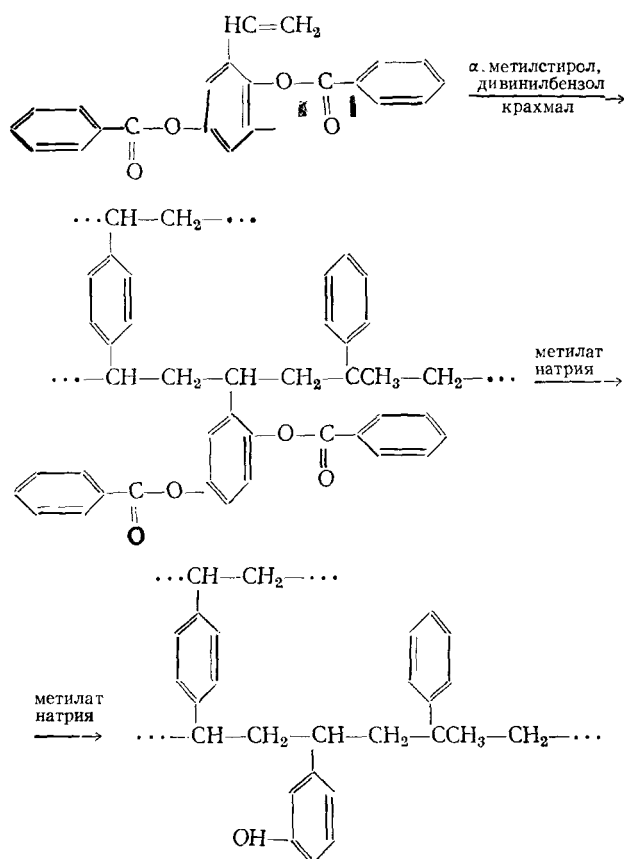


Его можно синтезировать также другим способом<sup>115, 116</sup>. Способ отличается многостадийностью и большой трудоемкостью. Конечный выход винилгидрохинона низок, как и в предыдущем случае.

Полимеризацию винилгидрохинона проводили в запаянных ампулах при 125° без катализатора. После охлаждения полимер экстрагировали горячим бензолом для удаления не вступившего в реакцию мономера. Полимер представлял собой хрупкую твердую массу бледно-янтарного цвета, растворимую в полярных органических растворителях и нерастворимую в бензоле. В присутствии воды полимер размягчался и становился липким. Он оказался неудачным: хотя все активные группы восстанавливались, но при повторных циклах окисления и восстановления полимер постепенно терял свою активность<sup>28, 29</sup>.

Как было установлено позднее<sup>117, 118</sup>, изученные полимеры состояли преимущественно из ди- и тримеров винилгидрохинона. Получение высокомолекулярных соединений затруднено тем, что сам гидрохинон ингибирует полимеризацию<sup>119</sup>.

Защищая гидроксильные группы винилгидрохинона превращением его в бензоаты или диацетаты, удалось получить полимеры с молекулярным весом порядка 70 000<sup>117, 121</sup>. Дибензоат или диацетат сополимеризовали также со стиролом,  $\alpha$ -метилстиролом, винилпиридином, метилметакрилатом, метилакрилатом или дивинилбензолом в присутствии инициатора (перекись бензоила, азобисбутиронитрила) и защитного коллоида (крахмала) в запаянных ампулах при повышенной температуре (58—90°). Ампулы предварительно освобождали от воздуха и заполняли азотом. Полимеризацию проводили в толуоле (стирол и  $\alpha$ -метилстирол), хлороформе (4-винилпиридин) и бензоле (метилметакрилат и метилакрилат). Длительность полимеризации 30 мин., конверсия <10%<sup>121-125</sup>.



Линейные полимеры осаждали гексаном<sup>124</sup>. Линейные бензоилированные полимеры растворялись в толуоле лучше, чем в уксусной кислоте, растворимость ацетилированных полимеров, наоборот, была больше в уксусной кислоте.

Иного состава полимеры получены<sup>126</sup> сополимеризацией винилгидрохинона с акриловой или малеиновой кислотами.

С целью улучшения кинетических свойств<sup>64, 121–123, 127</sup> сшитые полимеры и сополимеры приведенных выше дибензоатов или диацетатов подвергали сульфированию и исследовали их ионообменные и электронообменные свойства. Процессы окисления и восстановления сульфированных полимеров протекали весьма медленно, но вполне обратимо в пределах  $8,5 > \text{pH} > 4,7$ . Вне указанных пределов pH наблюдали частичное разложение полимеров и необратимость процесса окисления и при некоторых условиях снижение катионообменной емкости. Отмечена возможность повышения стабильности полимеров за счет замены винилгидрохинона его метилпроизводными, а divinylбензола другими сшивающими агентами. Полимеризацией 2,5-диметокси-3,4,6-триметилстирола и 2,5-диметокси-3,6-диметилстирола получены<sup>128</sup> новые метилированные поливинилгидрохиноновые полимеры, обладающие окислительно-восстановительными свойствами: поливинил-3,4,6-триметилгидрохинон и поливинил-3,6-диметилгидрохинон. Полимеризацию проводили при низкой температуре ( $-20^\circ$ ) в течение 36 час., в присутствии эфира  $\text{BF}_3$ . Полученный полимер обрабатывали бромистоводородной кислотой

в ледяной уксусной кислоте. Первый растворялся в органических растворителях; второй оказался нерастворимым каучукоподобным веществом.

Измерены<sup>129</sup> химические сдвиги сигналов ЯМР некоторых метилированных гидрохинонов и их производных, а также изучено<sup>130</sup> поведение диметилвых эфиров гидрохинона и метилзамещенных гидрохинонов при окислении и др.<sup>120, 235, 236</sup>

Окислительно-восстановительные полимеры предложено<sup>127</sup> получать также сополимеризацией винилгидрохинона с мономерами, имеющими общую формулу:  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})(\text{Ar})$ , где R=алкил с 1—8 атомами углерода, Ar=фенил, дифенил, нафтил или их производные. Иногда в состав исходной реакционной массы вводили и другие компоненты.

Реакцией взвеси хлоргидрата 2,5-диацетоксифенилаланина<sup>131</sup> в диоксане с фосгеном получен 4-(2,5-диацетоксибензил)-2,5-оксазолидиндион, полимеризацией которого в диоксане в присутствии спиртовой щелочи синтезирован поли-β-(2,5-диацетоксифенил)-DL-аланин с  $M=11\,000$ , гидролизующий щелочью и концентрированной соляной кислотой в поли-β-(2,5-диоксифенил)-DL-аланин. Эти методы могут быть использованы для получения новых окислительно-восстановительных полимеров полипептидного характера.

Разработан<sup>132</sup> общий метод получения гидроксилсодержащих полистиролов, обладающих электронообменными свойствами и высокими окислительно-восстановительными потенциалами, и улучшены методы синтеза поливинилгидрохинона. Получены поли-3-винилпирокатехин и поли-3-винил-4,4'-диоксибифенил из диметоксиметилового эфира 3-винилгидрохинона, диметоксиметилового эфира 3-винилпирокатехина и диметоксиметилового эфира 3-винил-4,4'-диоксибифенила соответственно. Строение эфиров установлено гидролизом и восстановлением до этилпроизводных фенолов, а также ИК и УФ спектроскопией. Полимеризацию полученных мономеров проводили в толуоле в присутствии перекиси бензоила.

Получены<sup>133</sup> также сульфопроизводные дициклопентадиенилжелеза, которые, однако, оказались нестойкими по отношению к окислителям. Они выделяли железо. Проведено потенциометрическое титрование дициклопентадиенилжелеза («ферроцена») и некоторых его производных. Титрование диаммонийной соли дисульфоната дициклопентадиенилжелеза не дало положительных результатов, так как наряду с обратимым процессом перехода железа из закисной в окисную форму идут побочные реакции.

Определены<sup>64, 134</sup> редокспотенциалы, сняты УФ спектры полимеров и сополимеров винилгидрохинона и изучены влияния pH, концентрации солей и сульфирования на спектры поглощения; установлено, что кажущийся стандартный окислительно-восстановительный потенциал зависит от степени восстановления и не зависит от молекулярного веса при больших значениях последнего. Потенциал полимеров оказался выше, чем у мономеров. Потенциал полимера при титровании на платиновом электроде устанавливался медленно.

Описаны<sup>135</sup> методы получения β-винилантрахинона из 2-метилантрахинона. Полимеризацией β-винилантрахинона или сополимеризацией его со стирилом, α-метилстирилом или малеиновым ангидридом в присутствии азодиизобутиронитрила, перекиси бензоила, хлористого титана или металлического натрия получены высокомолекулярные соединения с электронообменными свойствами.

Окислительно-восстановительные антрахиноновые полимеры получены<sup>136</sup> полимеризацией винил-2-антрахинона, взаимодействием формил-2-антрахинона и оксиметил-2-антрахинон-*p*-толуолсульфоукислоты с

поливиниловым спиртом, а также поликонденсацией этилового эфира антрахинон-2-молоновой кислоты с гликолем, бутандиолом-1,4, диэтиленгликолем или глицерином и др.<sup>237</sup>

Для получения окислительно-восстановительных полимеров синтезированы следующие мономеры: 1-винил-2,4,5-триметил-3,6-диоксибензол<sup>137</sup>, 2-метил-3-винилнафтохинон-1,4<sup>138</sup>, 2 и 1-винилантрахинон-9,10<sup>139</sup>, 1-винил-4,5-диметил-3,6-диацетоксибензол, 1-винил, 2,4,5-триметил-3,6-диацетоксибензол<sup>140</sup>. Синтезированы и другие мономеры<sup>238–248</sup>.

На основе<sup>141, 142</sup> растворимого и сшитого поли-*m*-аминостирола синтезированы поли-6-винилизатин, поли-6-винилиндирубин и поли-(6-винилиндо-3)-(тионафтен-2)-индиго и исследованы их окислительно-восстановительная емкость, кажущийся нормальный редокспотенциал и другие свойства. Из пористого поли-*m*-аминостирола получены пористые индиговые смолы.

С целью получения окислительно-восстановительных полимеров более упорядоченной структуры<sup>143, 144, 249</sup> с улучшенными химическими свойствами использованы 2-метил-3-винилнафтохинон-1,4 и 2-винилантрахинон-9,10. Производные нафтохинона не полимеризовались, а их диацетаты полимеризовались с большим трудом. Поэтому были получены только сополимеры 2-винилантрахинона-9,10 со стиролом и дивинилбензолом, обладающие окислительно-восстановительными свойствами. Сополимеризацию 2-винил-антрахинона со стиролом и дивинилбензолом проводили в диметилсульфоксиде при 140°. При замене части диметилсульфоксида *n*-бутилацетатом и проведении сополимеризации при 100° получены окислительно-восстановительные полимеры с губчатой структурой. Для улучшения кинетических свойств сополимер сульфировали. Скорость окислительно-восстановительной реакции оказалась достаточно высокой, если используется не более 70–80% их общей редокс-емкости. Другие показатели приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Состав, ионообменная и окислительно-восстановительная емкость сульфированных поли-2-винилантрахиноновых полимеров<sup>144</sup>

Образец полимера	Молярное отношение 2-винилантрахинона к сумме сомономеров	Содержание в полимере ДВБ, мол. %	Ионообменная емкость, мг-экв/г	Окислительно-восстановительная емкость, мг-экв/г
1	1:10	12,5	4,375	1,26
2	губчатый	12,5	4,491	1,01
3	1:10	6,0	3,563	2,60
4	1:3	6,0	3,080	3,24
5	1:2	8,0	2,021	4,76
6	1:1	6,0	2,042	4,61
7	1:1	4,0	2,084	4,46

Синтезированы<sup>145, 146, 250</sup> 2,5-бис-(2-тетрагидропиранилокси)-4'-винилдифенилсульфон, 2-тетрагидропиранил-4-винилфениловый тиоэфир и 2,5-бис-(2-тетрагидропиранилокси)-4-метил-4'-винилдифенилсульфон; эти вещества превращены в окислительно-восстановительные полимеры. Непрерывным титрованием и методом периодического титрования бромом в 80%-ной уксусной кислоте определены нормальные окислительно-восстановительные потенциалы ( $E_0$ ) линейных редоксполимеров: поли-2,5-диоокси-4'-винилдифенилсульфона ( $0,753 \pm 0,005$  V) и 2,5-диоокси-4-метил-4'-винилдифенилсульфона ( $0,718—0,721$  V), а также  $E_0$  промежуточных и модельных соединений. Установлено, что заместители у неокисленного бензоидного кольца не оказывают существенного влияния

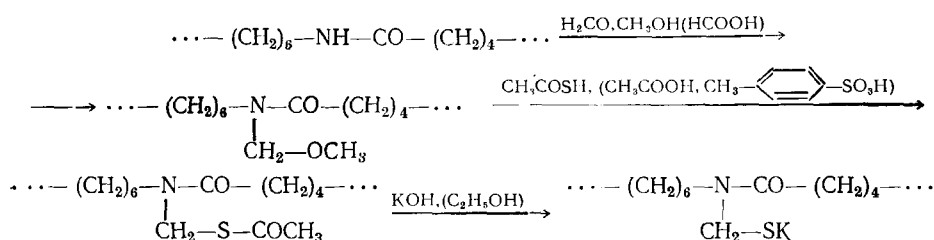
на величину  $E_0$ , тогда как природа заместителя у хиноидного кольца заметно сказывается на его значении. Присоединение  $\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{R}$ -группы к хинонам увеличивало  $E_0$  в пределах 44—66 mV для производных гидрохинона и 77—88 mV в случае толуилгидрохинона.

Высокомолекулярные окислительно-восстановительные системы могут быть получены на основе соединений типа поливинилформалия<sup>147</sup>.

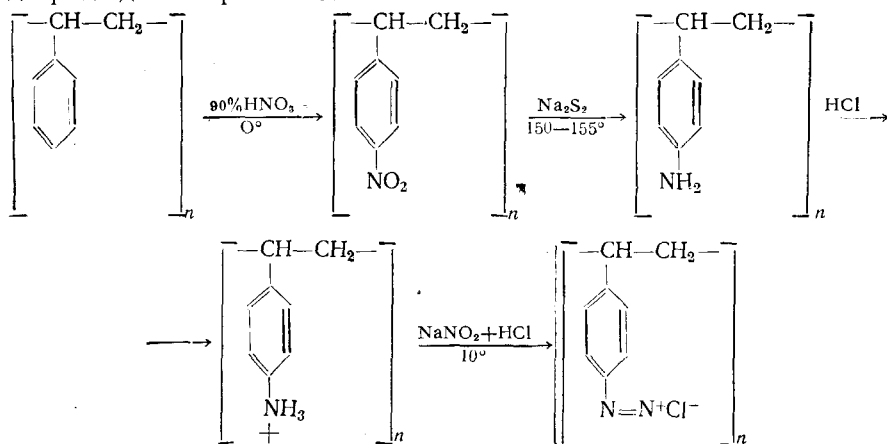
#### 4. СИНТЕЗ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ ВВЕДЕНИЕМ АКТИВНЫХ ГРУПП В ИНЕРТНЫЙ ПОЛИМЕР

Для получения окислительно-восстановительных полимеров использованы инертные высокомолекулярные соединения, не содержащие редоксгрупп.

Введением меркаптогруппы в полиамиды (нейлон) получены электрообменные полимеры<sup>25</sup>:



Сансони<sup>15</sup> нитровал<sup>148</sup> сшитый полистирол; полученный поли-4-нитростирол восстанавливал в поли-4-аминостирол и последний затем подвергал диазотированию:

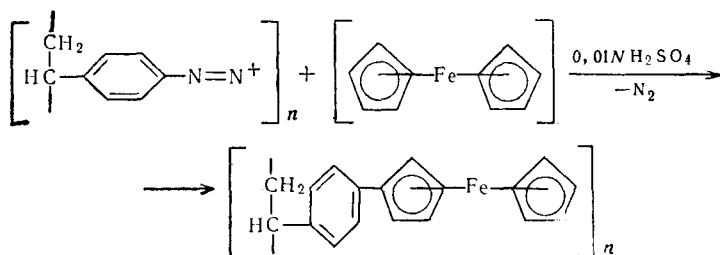


Он<sup>15, 21</sup> получил окислительно-восстановительные полимеры марки KVPAS, MVPAS, PFPAS, WBPAS, MBPAS, CHPAS — путем сочетания диазотированного поли-4-аминостирола с кристаллвиолетом, метилвиолетом, парафуксином, тетраметил-*p*-фенилендиамин, метиленовым синим или *p*-бензохиноном. Эти полимеры имели различную окраску в окисленной и восстановленной формах. Наиболее удачным оказался продукт сочетания с метиленовым синим.

Сочетанием диазотированного поли-4-аминостирола<sup>251</sup> с *p*-бензохиноном, 1,4-нафтохиноном, нафтохиноноксидом, антрахиноном,  $\alpha$ -хлорантрахиноном получены полимеры с электрообменными свойствами<sup>23</sup>; при применении гидрохинона получены полимеры типа полифенилбензохинона<sup>149</sup>.



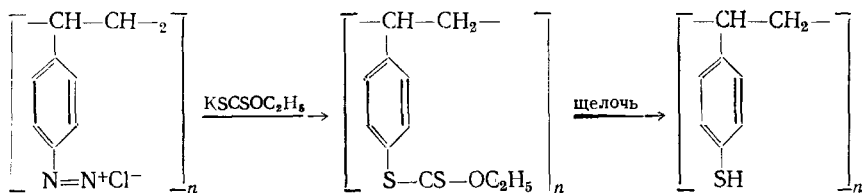
На основе диазотированного поли-4-аминостирола и ферроцена получены ферроценполистирольные редокситы<sup>150, 207</sup>: определен их ка-



жущийся окислительно-восстановительный потенциал (415—10 мА) и редокс-емкость по иону  $\text{Fe}^{3+}$  (5,4 мг-экв/г). После 12 циклов окисления и восстановления редокс-емкость уменьшилась с 5,4 до 2,4 мг-экв/г.

Такой же метод получения окислительно-восстановительных полимеров описан другими авторами<sup>151, 152, 252</sup>.

Аналогичным путем получены окислительно-восстановительные полимеры тиофенольного типа<sup>33, 153</sup>. Диазотированный полиаминостирол действием этилксантата калия превращен в полистиролксантат, а последний гидролизован в соответствующий тиоспирт:



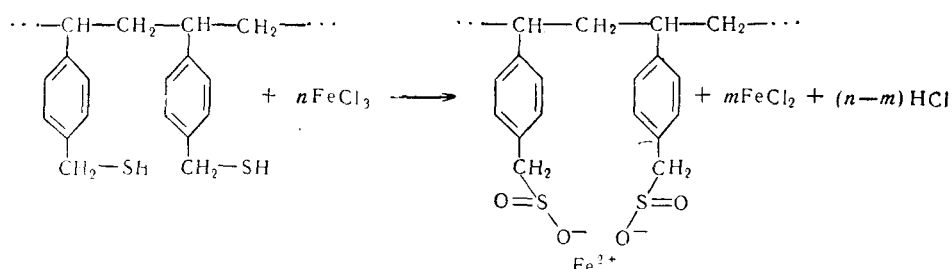
Редокс-емкость полученного полимера составила 6,6 мг-экв/г.

Этот же полимер синтезирован из *p*-аминоацетофенона<sup>34</sup>.

Предложено<sup>154</sup> получать окислительно-восстановительные полимеры введением сульфгидрильных и других<sup>253, 254</sup> групп в сополимеры стирола и дивинилбензола (ДВБ).

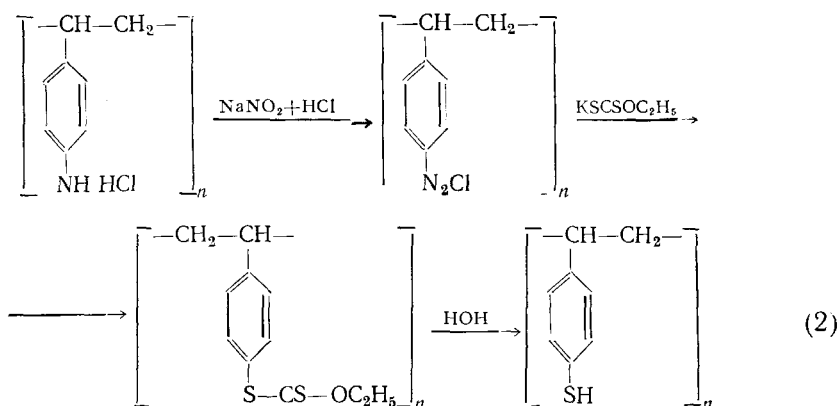
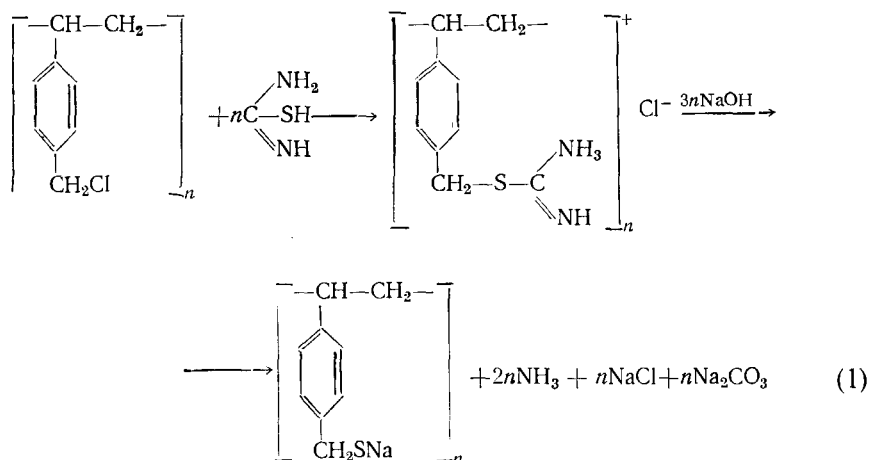
Тростянская и Тевлина<sup>155</sup> проверили методы получения тиолсополимеров стирола и ДВБ и нашли оптимальные условия синтеза. Сополимеры стирола и ДВБ или диаллилмалеината, полученные сополимеризацией в суспензии, хлорметилировали действием параформа и хлористого водорода в присутствии хлористого цинка<sup>156</sup>. Замещение атомов хлора в сополимерах на сульфгидрильные группы осуществили действием сульфида натрия или тиомочевины с последующим гидролизом.

Тиосополимеры показали высокую окислительно-восстановительную способность, не изменяющуюся в течение 8—10 циклов. Обменная емкость по иону натрия была 2,9 мг-экв/г при pH выше 10 и 1,9 мг-экв/г при pH 7, а электрообменная емкость по иону  $\text{Fe}^{3+}$  составляла 0,4 мг-экв/г. Авторы указали на возможность окисления большей части сульфгидрильных групп до сульфеновой кислоты и участия их в реакции ионного обмена с восстановленными катионами железа:



Тиолсополимеры стирола и ДВБ использованы для восстановления ионов двухвалентной меди из раствора  $\text{CuCl}_2$  в одновалентную медь и ионов серебра в металлическое серебро.

Описан синтез<sup>38</sup> и свойства полимеров двух типов, содержащих тиольные и тионные группы: хлорметилированный сополимер стирола и ДВБ обрабатывали раствором тиомочевины (схема 1) или аминированный сополимер диазотировали, ксантогенировали и гидролизовали (схема 2):



Полимеры обладали как электрообменными, так и ионообменными свойствами. Динамическая обменная емкость по иону  $\text{Ag}^+$  из 0,1 N раствора азотнокислого серебра равна 2,7–2,8 мг-экв/г для (1) и 2,13 мг-экв/г для (2).

Разработан<sup>157-159</sup> упрощенный метод получения электронообменных полимеров сульфгидрильного типа на основе сополимеров стирола с ДВБ — обработкой набухшего сополимера при нагревании раствором элементарной серы в четыреххлористом углероде, в присутствии хлористого алюминия. Продолжительность реакции при 75—78° 8—9 часов. Окислительно-восстановительная емкость такого полимера ниже 1,6 мг-экв/г.

Изучены<sup>160, 161</sup> условия взаимодействия серы и полистирола в дихлорэтане и нитробензоле в присутствии катализаторов Фриделя — Крафта. Продукты обладали незначительной окислительно-восстановительной способностью.

Взаимодействием формил-2-антрахинона с поливинилацетатом и поливиниловым спиртом<sup>162, 255</sup>, восстановлением сульфхлоридов сополимера стирола с ДВБ полисульфидами<sup>163</sup>, обработкой полимеров 2-винилпиридина хлористым или бромистым метилом<sup>164</sup>, обработкой полимеров и сополимеров винилового эфира монохлоруксусной кислоты гидросульфидами щелочных или щелочноземельных металлов<sup>165</sup> и т. д.<sup>166</sup> получены окислительно-восстановительные полимеры. Обработкой поливинилхлорида сероводородом под давлением получен поливинилтиохлорид<sup>167</sup>. Реакцией полиметил- $\alpha$ -бромакрилата с KSH получен полиметил- $\alpha$ -тиоакрилат.

Взаимодействием раствора поливинилового спирта с тиомочевинной в присутствии бромистого водорода получена соль тиурония<sup>168-170</sup>, гидролизованная щелочью в поливинилмеркаптан.

Реакцией<sup>171</sup> сополимеров стирола и малеинового ангидрида с  $\alpha$ -аминоантрахиноном, 7-аминопентазоном-2 и 4-амино-4',4''-бис-диметиламинотрифенилметаном получены высокомолекулярные соединения, обладающие окислительно-восстановительными свойствами.

Предложен<sup>172</sup> способ получения термостойких полимеров с электронообменными свойствами. К горячему спиртовому раствору *p*-бензохинона быстро добавляли при перемешивании спиртовый раствор ди- и (или) полиамина. Смесь кипятили ~40 мин. и через несколько часов отделяли полимер.

Для получения окислительно-восстановительных полимеров использована реакция полимерного первичного или вторичного амина с лактоном 2,5-диоксигидрокоричной кислоты<sup>173</sup>.

Электронообменные полимеры получены обработкой порошка политрифторхлорэтилена (Kel-F) раствором тетрагидрохинона в эфире<sup>174</sup>. Редокс-емкость полимеров составляла 1,6 мг-экв/г сухого вещества. Эти редокс-полимеры малоустойчивы — после проведения нескольких циклов окисления и восстановления наблюдается некоторое падение и без того низкой редокс-емкости (возможно за счет вымывания низкомолекулярных активных компонентов).

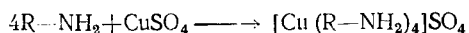
## 5. ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ИОНИТЫ

Исходными веществами для синтеза окислительно-восстановительных ионитов могут быть ионообменные материалы, употребляемые в качестве каркаса. Дополнительные функциональные группы придаются им последующей обработкой мономерными соединениями, которые обладают окислительно-восстановительными свойствами. Мономерные соединения вступают со смолой в реакцию или адсорбируются ею.

Прохоров и Янковский<sup>26</sup> предложили способ удаления растворенного кислорода из воды путем пропускания ее через слой сульфогля,

предварительно обработанный раствором соли закисного железа. Этим был впервые открыт путь получения окислительно-восстановительных ионитов.

Редоксиониты получались также обработкой анионитов растворами солей меди или серебра<sup>27</sup>, которые образовывали комплексные соединения с аминогруппами анионита:



Последующей обработкой щелочным раствором гидросульфита натрия им придавали восстановительные свойства. При такой обработке медь (серебро) восстанавливалась до тонко-дисперсного металлического состояния и легко вступала в соответствующие реакции окисления, а продукты взаимодействия снова могли быть восстановлены. Цикл мог повторяться много раз. Однако при пропускании воды через слой такого ионита небольшие количества ионов меди (серебра) за счет диссоциации комплексных соединений на поверхности анионита переходили в фильтрат. Для улавливания ионов было предложено использовать катионит в натриевой форме или анионит в гидроксильной форме.

Окислительно-восстановительные иониты получены<sup>15,30,175</sup> обработкой набухших в воде катионитов вофатит F, амберлит IR 120, дауэкс 50 растворами солей железа, олова, церия, титана, фуксина, метилвиолета, кристаллвиолета, толусафранина, розиндулина, каприблау или метиленового синего и анионитов вофатит M, амберлит IRA 400 растворами гидрохинона, антрагидрохинона, дигидрохлоранила и дигидроиндигодисульфокислоты.

Таким же образом<sup>175-178</sup> на основе сильноосновных анионитов приготовлены редоксиониты с неорганическими анионами:  $H_3PO_2^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $SO_3^{2-}$ ,  $S_2O_4^{2-}$ ,  $NH_2-NHCSO_2^{2-}$  и  $BH_4^-$ . Величина их окислительно-восстановительной емкости и редокспотенциалы приведены в табл. 5.

ТАБЛИЦА 5

Свойства некоторых окислительно-восстановительных ионитов<sup>176</sup>

Связанный анион	Окислительно-восстановительная емкость			Нормальный редокспотенциал свободного аниона по <sup>179</sup>
	мг-экв/г	Достигает 50%, мин	Достигает 100%, мин	
$SO_3^{2-}$	0,83	5,0	20	-0,17
$S_2O_3^{2-}$	2,14	8,7	35	-0,08
$H_3PO_2^-$	0,37	8,3	30	+0,50
$S_2O_4^{2-}$	1,99	3,3	25	+1,12
$NH_2-NH-CSO_2^{2-}$	2,13	5,4	60	
$BH_4^-$	8,4	—	—	

Окислительно-восстановительные иониты (табл. 6) получены также обработкой сильноосновного анионита дауэкс 2 растворами ализарина, тимолфалеина, индиготетрасульфоната, индигосульфоната, тимолблау или слабоосновного анионита дауэкс 3 раствором тимолфалеина, а катионитов дауэкс 50, амберлит IRC 50 растворами метиленового синего или кристаллвиолета<sup>180</sup> (см. также<sup>256</sup>).

Аналогично синтезированы редоксиониты с использованием фуксина и других активных веществ<sup>19, 257, 258</sup>.

ТАБЛИЦА 6

Количество адсорбируемых красителей на различных ионообменниках<sup>180</sup>

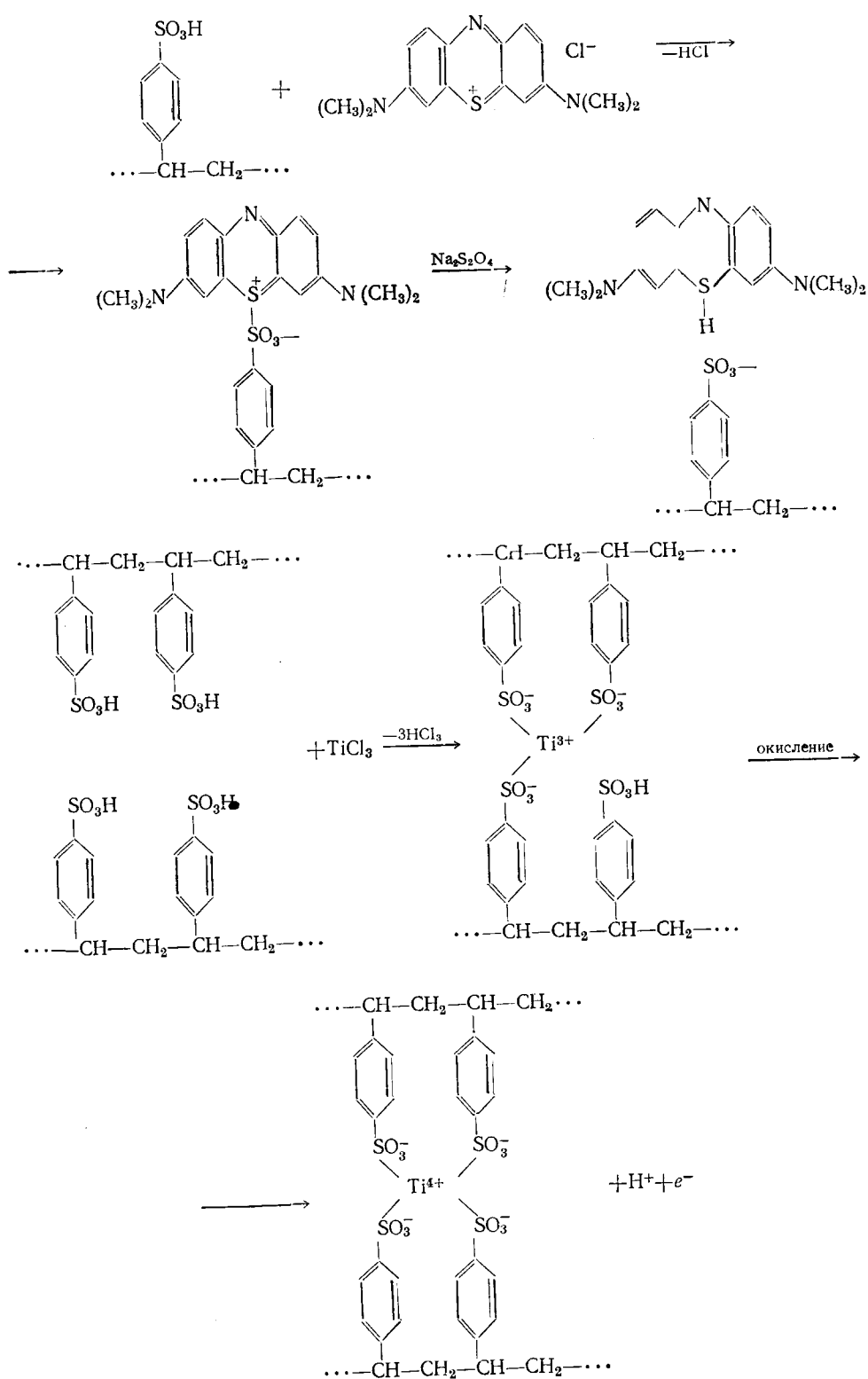
Краситель	Иониты	Количество связанного красителя, мг/2 г ионита
Тимолблау	Дауэкс 2 (сильноосновный)	58,0
Индигодисульфонат	То же	100,0
Индиготетрасульфонат	» »	100,0
Тимолфталенин	» »	40,0
Ализарин	» »	99,8
Тимолблау	Дауэкс 3 (слабоосновный)	8,0
Тимолфталенин	То же	10,0
Метиленовый синий	Дауэкс 50 (сильнокислотный)	98,2
Кристаллвиолет	То же	99,2
Кристаллвиолет	Амберлит IRC50 (слабокислотный)	99,4

ТАБЛИЦА 7

Количество связанного красителя или титана на катионите<sup>40</sup>

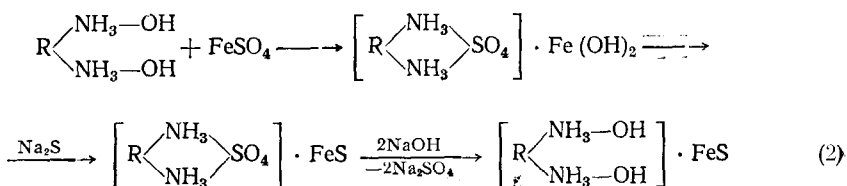
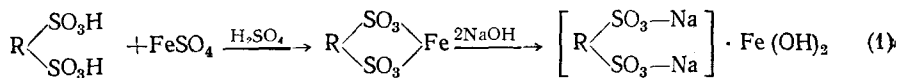
Краситель или титан	Катионит и его степень спивки, %	Количество связанного красителя или титана, мг
Метиленовый синий	KPS (сильнокислотный) 3	557
То же	То же 6	204
» »	» » 8	292
» »	CP (слабокислотный) 3	162
» »	То же 5	144
Нейтралрот	KPS (сильнокислотный) 3	276
То же	То же 6	176
» »	» » 8	200
» »	CP (слабокислотный) 3	201
» »	То же 5	137
Янусгрюн (хлористый: 10-фенил-3-диэтил-амино-2,7-диметил-(6-азо-4)-1-диметил-анилинфеназоний	KPS (сильнокислотный) 3	332
То же	То же 6	80
» »	» » 8	112
» »	CP (слабокислотный) 3	156
» »	То же 5	98
Каприблау	KPS (сильнокислотный) 3	540
То же	То же 6	318
» »	» » 8	403
» »	CP (слабокислотный) 3	22
» »	То же 5	28
Титан	KPS (сильнокислотный) 3	51,0
То же	То же 6	49,8
» »	» » 8	48,0

Далибор<sup>40, 259</sup> получил окислительно-восстановительные иониты обработкой сильнокислотного KPS- и слабокислотного CP-катионитов растворами красителей (каприблау, тионина, метиленового синего, нилблау или нейтралрота и др.) и неорганических солей ( $TiCl_3$ ,  $CrCl_2$ ,  $CuCl_2$ ,  $Na_2S_2O_4$ ), а также насыщением анионита L 150 растворами тиогликолевой или  $\alpha$ -тиомолочной кислоты. При этом красители или неорганические соли ионогенно связывались со смолой. Взаимодействие метиленового синего и хлористого титана с катионитом можно представить следующими схемами:



Количество связываемого красителя (но не титана) зависит от степени сшивки и пористости ионита (табл. 7). Это можно объяснить тем, что размеры пор катионита меньше радиуса молекулы красителя и соизмеримы с радиусом иона титана.

Вольф с сотрудниками<sup>181-184</sup> получили редокс-иониты последовательной обработкой катионитов (1) и анионитов (2) растворами сернистого закисного железа, щелочи и сернистого натрия (см. также<sup>260, 261</sup>):



Редоксиониты также были получены насыщением слабоосновного анионита раствором  $\text{CuSO}_4$  с последующим восстановлением щелочным раствором гидросульфита натрия, сильноосновного анионита раствором  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  и полистирольного катионита раствором  $\text{FeSO}_4$ <sup>49</sup>.

В соответствии с имеющимися данными, в США фирмой «Кемикл процесс компани оф Калифорния» выпущен в продажу окислительно-восстановительный ионит «Дуалит S-10», полученный обработкой анионита «Дуалит А-3» раствором соли меди<sup>16, 19, 22, 185</sup>.

Насыщением<sup>186</sup> анионита, содержащего сильно и слабоосновные функциональные группы (в соотношении 1:1) аммиачным раствором гидросульфита натрия получен редоксанионит и использован для удаления растворенного кислорода из обессоленной воды. В качестве анионита применялся продукт конденсации феноксиэтилхлорида с тетраэтиленпентамином.

Способ получения окислительно-восстановительных ионитов довольно прост. Набухший в воде катионит в водородной или анионит в гидроксильной форме перемешивают определенное время в растворе соответствующих красителей или неорганических солей и затем тщательно промывают водой и спиртом для удаления не вступивших в реакцию красителей или солей. В качестве восстановителей применяют вышеописанные соединения.

Редоксиониты до сих пор не нашли широкого практического применения. Как уже указывалось, это обуславливается главным образом малой их устойчивостью, низкой редокс-емкостью и постепенным падением ее, а иногда малоудовлетворительными кинетическими свойствами. Поэтому окислительно-восстановительные иониты менее перспективны по сравнению с окислительно-восстановительными полимерами.

Следует упомянуть о другом классе соединений, имеющих в своем составе металлы переменной валентности, в частности, производные хлорофила и гемина, обладающие окислительно-восстановительными функциями<sup>187</sup>. Они не имеют практического значения вследствие их незначительной окислительно-восстановительной емкости, но вызывают определенный интерес как модели ферментов<sup>187-193</sup>. Природные соединения подобного типа играют важную роль в биологических процессах<sup>187</sup>.

## 6. НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОНООБМЕННИКИ

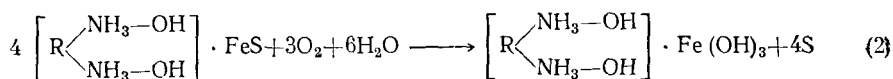
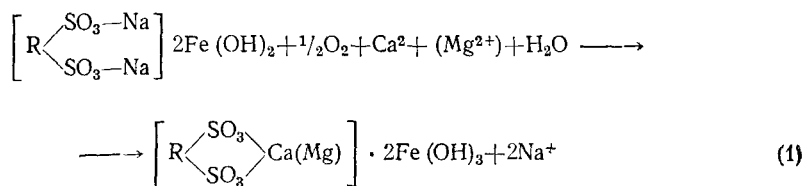
Известен ряд окислительно-восстановительных неорганических электронообменников. Окислительно-восстановительная емкость минерала нантронита равна 0,16 мг-экв/г, что соответствует  $1/3$  части общего содержания железа<sup>194</sup>. Обменная емкость восстановленной формы по иону хлора приблизительно равна 0,005 мг-экв/г, а по иону  $^{60}\text{Co}^{2+} \sim 0,085$  мг-экв/г. Существуют и другие неорганические электронообменники: поливанадат натрия, оксифениловый эфир кремневой кислоты и др. Преимущества неорганических электронообменников перед окислительно-восстановительными полимерами: отсутствие реакций необратимого окисления, относительно высокая скорость окисления и высокая устойчивость к повышенной температуре и радиации. Недостатки — очень низкая емкость, неустойчивость в сильноокислых и сильнощелочных средах.

## 7. ПРИМЕНЕНИЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Окислительно-восстановительные полимеры могут быть использованы для восстановления ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{V}^{5+}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Pu}^{2+}$  и др.<sup>2, 48, 100, 174, 175, 195</sup>; разделения катионов путем селективного восстановления<sup>15</sup>; избирательного восстановления альдегидов в спирты<sup>164</sup>; окисления ионов меди, олова, хрома, брома, иода<sup>100, 155</sup>; окисления альдегидов в кислоты<sup>164</sup>; для дегидрирования гидразобензола, цистеина, аскорбиновой кислоты, тетралина и др.<sup>112, 196</sup>, а также для получения перекиси водорода<sup>17, 19, 100, 197, 198</sup>. Их можно использовать для удаления перекисных или легко восстанавливающихся веществ от смазочных и трансформаторных масел, удаления серы из осветленных нефтяных фракций<sup>164</sup>, очистки ацетиленов от кислорода<sup>19</sup> (см. также<sup>261–265</sup>).

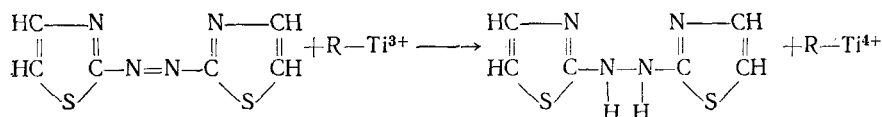
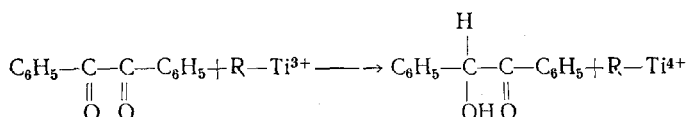
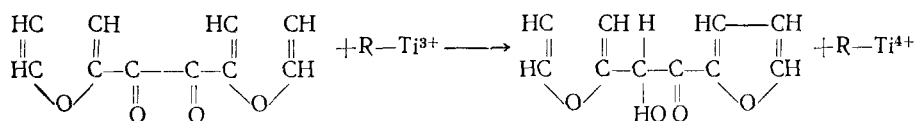
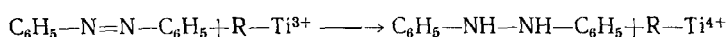
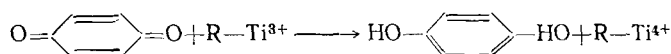
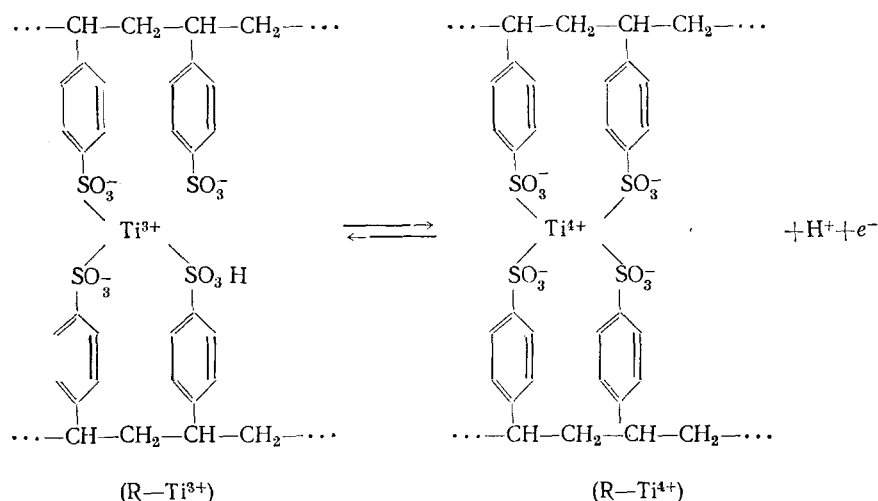
С их помощью можно также удалить растворенный кислород из воды, что очень важно в борьбе с коррозией<sup>17, 19, 42, 186, 199, 261, 266–269</sup>.

Окислительно-восстановительные иониты можно применять для одновременного обескислороживания и умягчения воды<sup>183, 184</sup>:



Редоксиониты, полученные на основе метиленового синего, тионина, каприблау, нилблау, нейтралрота и некоторые другие, были использованы для восстановления индиготетрасульфата, индигодисульфата и розиндулина-2. Окислительно-восстановительные иониты, синтезированные на основе  $\text{Ti}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{2+}$ , применены для восстановления *p*-бензохинона, 1,4-нафтохинона, бензила, фурила, азобензола, 2,2'-азотиазола, метаванадата аммония и др. (см. схему)<sup>40</sup>.





Окислительно-восстановительные иониты, синтезированные обработкой анионита L 150 раствором дитионита натрия, применены для восстановления хлористого трифенилтетразола и некоторых других веществ. Восстановление теллурита натрия и бромистого 2,2'-*p*-(ди-*o*-метокси)-дифенилен-3,3' 5,5'-тетрафенилдитетразола анионитом L 150 с адсорбированной тиогликолевой или  $\alpha$ -тиомолочной кислотой ускорялось действием света<sup>40</sup>.

Бумага, пропитанная раствором или покрытая нерастворимым порошкообразным окислительно-восстановительным полимером, может быть использована в радиальной хроматографии<sup>121</sup> и в качестве индикаторов для обнаружения малых следов кислорода, хлора и других окислителей<sup>50, 201</sup>.

Окислительно-восстановительные полимеры могут быть применены в качестве электродов для измерения рН растворов<sup>202</sup> и как катализаторы окисления или восстановления<sup>17, 19, 100, 164</sup> и других реакций<sup>203</sup>.

Применение окислительно-восстановительных полимеров в медицине для терапевтических целей<sup>163</sup>, главным образом для защиты от радиации<sup>204</sup>, по-видимому, приобретет важное значение (см. также<sup>270-275</sup>).

До сих пор окислительно-восстановительные полимеры не получили широкого практического распространения. Это объясняется, с одной стороны, малоудовлетворительными кинетическими свойствами, неустойчивостью показателей емкости и, с другой,—высокой стоимостью исходных компонентов.

Задачей ближайшего времени является разработка методов синтеза окислительно-восстановительных полимеров, обеспечивающих высокую скорость реакции и химическую стабильность полимеров.

Улучшение кинетики окислительно-восстановительных процессов может быть осуществлено созданием редоксполимеров макропористой структуры. Химическая устойчивость, по-видимому, может быть повышена при использовании винильных мономеров высокой степени чистоты и созданием полимеров более регулярной структуры.

Разработка малостадийных и эффективных методов синтеза исходных мономеров может в заметной степени понизить стоимость окислительно-восстановительных полимеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. М. С. Цвет, *Ber. Deut. Botan. Ges.*, **24**, 316 (1906).
2. Е. Б. Тростянская, И. П. Лосев, А. С. Тевлина, *Усп. химии*, **24**, 69 (1955).
3. Е. Б. Тростянская, А. Б. Пашков, *Хим. наука и пром.*, **2**, 593 (1957).
4. А. Б. Пашков, К. М. Салдадзе, *Хим. пром.*, **1956**, 371.
5. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, *Зав. лаб.*, **23**, 1042 (1957).
6. В. С. Титов, *Вестн. техн. и экон. информ.*, **1957**, № 1, 45.
7. Сюй Цзя-ми, Хуасюэ шицзе, *Hua Hul Shi jie*, **13**, 65 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 29553.
8. Ода Рёхэй, Караку, *Chemistry (Япония)*, **13**, 600 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 44202.
9. Н. Р. Gregor, *Chem. Eng.*, **68**, 73 (1961).
10. Ода Рёхэй, Караку, *Chemistry (Япония)*, **13**, 686 (1958); *РЖХим.*, **1959**, 84101.
11. М. Okawara, J. Sumitomo, Кобунси, **7**, 435 (1958).
12. M. Doucet, *Techn. tijdschr. U. I. Iv.*, **90**, 17 (1962); *РЖХим.*, **1962**, 24П269.
13. M. Braun, *Prax. Naturwiss.*, **A11**, 1 (1962).
14. Hoyben-Weyl, *Methoden des Organischen Chemie, Makromolekulare Stoffe*, Georg thieme Verlag, Stuttgart, **14/2**, 272, 705, 755 (1963).
15. B. Sansoni, *Elektronenaustauscher, Dissertation, Ludwig — Maximilians — Universität, München*, 1956.
16. G. H. Osborn, *Synthetic Ion-Exchangers*, London, 1961.
17. С. Е. Бреслер, *Усп. химии*, **29**, 993 (1960).
18. Е. В. Тростянская, *Сб. Ионный обмен и его применение*. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 11.
19. Ф. Т. Шостак, в монографии Ф. Т. Шостак и Ю. Г. Горохолинский, *Ионообменные смолы*, Изд. УФ АН СССР, Свердловск, 1960, стр. 149.
20. T. Rabek, *Teoretyczne Podstawy Syntezy Polielektrolitów iwymieniaczy Ionowych*, Warszawa, 1960, стр. 448.
21. B. Sansoni, *Chem. Techn.*, **10**, 580 (1958).
22. K. Dorfner, *Chem.-Ztg Chem. Appar.*, **85**, 80 (1961).
23. K. Dorfner, Там же, **85**, 113 (1961).
24. Р. Кунин, Р. Майерс, *Ионообменные смолы*, ИЛ, М., 1952, стр. 60.
25. Ф. Гельферих, *Иониты*, ИЛ, М., 1962, стр. 468.
26. Ф. Г. Прохоров, К. А. Янковский, *Авт. свид. СССР 66054* (1943).
27. G. F. Mills, B. N. Dickinson, *Ind. Eng. Chem.*, **41**, 2842 (1949).
28. H. Cassidy, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 402 (1949).
29. H. Updegraff, H. Cassidy, Там же, **71**, 407 (1949).
30. B. Sansoni, *Naturwiss.*, **39**, 281 (1952).
31. G. Manecke, *Ztschr. Elektrochem.*, **57**, 189 (1953).
32. S. Soloway, L. Schwartz, *Science*, **121**, 730 (1955).
33. H. Gregor, D. Dolar, G. Hoeschele, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3675 (1955).
34. C. G. Overberger, A. Lebovits, Там же, **77**, 3675 (1955).
35. А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, *Высокомол. соед.*, **1**, 1643 (1959).

36. Л. А. Блюменфельд, А. А. Берлин, Н. Г. Матвеева, А. Э. Калмонсон, Там же, **1**, 1647 (1959).
37. Н. Н. Берлин, Н. Г. Матвеева, Авт. свид. СССР 129016 (1 июня 1960); РЖХим., **1961**, 22П138.
38. А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская, Высокомол. соед., **2**, 1330 (1960).
39. А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская, Тр. Всес. совещ. по хроматографии, Изд. АН СССР, 1960, стр. 242.
40. H. Dalibor, Reduktionsversuche an Elektronenaustauschern, Dissertation, Universität, Greifswald, 1957.
41. G. Manecke, Ztschr. Elektrochem., **58**, 363, 369 (1954).
42. G. Manecke, Angew. Chem., **67**, 613 (1955).
43. G. Manecke, H. Förster, Makromolek. Chem., **52**, 147 (1962).
44. H. Lauth, Пат. ГДР 6554 (22 февраля 1954); РЖХим., **1955**, 52754П.
45. G. Manecke, Ch. Bahr, Naturwiss., **44**, 260 (1957).
46. G. Manecke, Ch. Bahr, Ztschr. Elektrochem., **62**, 311 (1958).
47. V. Verplanken, H. Cassidy, J. Polymer Sci., **19**, 307 (1956).
48. А. Б. Даванков, Т. А. Аптова, Э. М. Гитерман, ЖПХ, **34**, 1852 (1961).
49. I. Abrams, R. Breslin, Proc. Internat. Water Conf., **22**, 101 (1961).
50. B. Sansoni, Naturwiss., **41**, 212 (1954).
51. А. В. Гордиевский, Э. В. Ренард, М. Н. Вороновская, Пластмассы, 1961, № 3, 20.
52. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Высокомол. соед., **3**, 402 (1961).
53. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Окорокова, А. А. Берлин, Там же, **4**, 510 (1962).
54. А. А. Берлин, Хим. пром., **1960**, 375.
55. А. А. Берлин, Там же, **1962**, 881.
56. В. В. Пеньковский, Усп. химии, **33**, 1232 (1964).
57. E. L. Kgora, R. P. Welcher, Ам. пат. 2703792 (8 марта 1955); РЖХим., **1956**, 59786П.
58. T. Cairns, H. Gray, A. Schneider, R. Schreiber, J. Am. Chem. Soc., **71**, 655 (1949).
59. S. E. Hunt, A. S. Lindsey, J. Chem. Soc., **1962**, 4550.
60. G. E. Boyd, A. W. Adamson, L. S. Myers, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2836 (1947).
61. W. Holm, Angew. Chem., **66**, 142 (1954).
62. J. Silverman, R. W. Dodson, J. Physic. Chem., **56**, 846 (1952).
63. D. J. Meier, C. S. Garner, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1894 (1951).
64. L. B. Luttinger, H. G. Cassidy, J. Polymer Sci., **22**, 271 (1956).
65. T. James, J. Snell, A. Weissberger, J. Am. Chem. Soc., **60**, 98, 2084 (1938).
66. W. Eller, K. Koch, Ber., **53**, 1469 (1920).
67. Е. И. Люстгартен, В. П. Ли, А. Б. Пашков, Н. Б. Скакальская, Г. И. Давыдова, М. А. Жуков, Пласт. массы, **1964**, № 5, 7.
68. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Ф. А. Наумов, Авт. свид. СССР 152570 (12 февраля 1963); РЖХим., **1964**, 8С536П.
69. J. Seidl, J. Malinsky, Chem. průmysl., **13**, 100 (1963).
70. J. Seidl, J. Malinsky, Anomalien bei Ionenaustausch — Vorgängen, Akademie — Verlag, Berlin, 1962, стр. 153.
71. J. Seidl, J. Malinsky, Chem. průmysl., **11**, 446 (1961).
72. J. Malinsky, I. Raht, F. Krška, Там же, **13**, 386 (1963).
73. И. Сайдл, Я. Малински, К. Душек, Пласт. массы, **1963**, № 12, 7.
74. А. А. Тагер, Высокомол. соед., **2**, 994 (1960).
75. А. А. Тагер, А. Б. Пашков, М. В. Цилипоткина, Н. И. Быкова, Там же, **2**, 997 (1960).
76. J. A. Mikes, J. Polymer Sci., **30**, 615 (1958).
77. H. Wagner, Там же, **25**, 500 (1957).
78. I. M. Abrams, Ind. Eng. Chem., **48**, 1469, (1956).
79. Chem. Eng. News., **34**, 3296 (1956).
80. K. Ueberreiter, G. Kanig, J. Chem. Phys., **18**, 399 (1950).
81. N. Grubhofer, Makromolek. Chem., **30**, 96 (1959).
82. Herbert Corte, Пат. ФРГ, 1049583 (23 января 1964); РЖХим., **1964**, 20С507П.
83. Намики Кадзуко, Эмото Саказ, J. Agric. Chem. Soc. Jap., **35**, 566 (1961).
84. Эмото Саказ, Намики Кадзуко, Там же, **35**, 570 (1961).
85. T. R. Kressman, J. R. Millar, Англ. пат., 860695 (8 февраля 1961); РЖХим., **1962**, 16П197.
86. K. Gärtner, R. Griessbach, E. Anton, Koll. Ztschr., **175**, 123 (1961).

87. R. Kunin, E. Meitzner, N. Bortnick, J. Am. Chem. Soc., **84**, 305 (1962).
88. R. Schlögl, H. Schurig, Ztschr. Elektrochem., **65**, 863 (1961).
89. Чжу Сю-чан, Кэсюэ тунбао, **1961**, № 6, 7; РЖХим., **1962**, 11П121.
90. Н. Г. Полянский, Г. Л. Шик, Уч. зап. Даугавпилск. гос. пед. ин-та, **2**, 133 (1959).
91. А. А. Северов, Т. Б. Горбачева, Б. В. Лукин, В. К. Сергеев, Пласт. массы, **1964**, № 9, 13.
92. E. Blasius, W. Hein, Angew. Chem., **73**, 676 (1961).
93. R. Kunin, E. F. Meitzner, J. A. Oline, S. A. Fisher, N. Frisch, Ind. E. Chem., Prod. Res. Dev., **1**, 140 (1962).
94. Франц. пат. 1315028 (10 декабря 1962); РЖХим., **1964**, 5С266П.
95. Намики Кадзуко, Эмото Саказ, J. Agric. Chem. Soc., Japan, **35**, 659 (1961).
96. Намики Кадзуко, Эмото Саказ, Там же, **35**, 878 (1961).
97. Г. В. Самсонов, Сорбция и хроматография антибиотиков, Изд. АН СССР, М.—Л., 1960.
98. Г. В. Самсонов, Хроматография, Применение в биохимии, Медгиз, Л., 1955.
99. Dow Chem. Co., Dowex Prospekt, 1956.
100. Ф. Т. Шостак, Е. Е. Ергожин, Сб. Теория и практика ионного обмена, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1963, стр. 24.
101. Fritz Günther, Ам. пат. 1735432 (12 ноябр. 1929); С., **101**, 137 (1930).
102. Герм. пат. 508395 (1 окт. 1930); С., **102**, 1676 (1931).
103. D. E. Kvalnes, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2478 (1934).
104. T. Ploetz, Z. Pflanzenernährung, Düngung, Bodenk., **69**, 50 (1955).
105. Б. Голдинг, Хим. и хим. техн. полим. матер., ИЛ, М., 1963, стр. 230.
106. B. Pullman, S. Diner, J. Chim. Phys., et Phys-chem. biol., **55**, 212 (1958).
107. A. S. Lindsey, M. E. Peover, N. G. Savill, J. Chem. Soc., **1962**, 4558.
108. И. Э. Апельцин, В. А. Клячко, Ю. Ю. Лурье, А. С. Смирнов, Иониты и их применение, Стандартгиз, 1949.
109. H. Diebler, M. Eigen, P. Matthies, Ztschr. Elektrochem., **65**, 634 (1961).
110. L. Michaelis, Chem. Revs., **16**, 243 (1935).
111. Г. А. Соломин, К методике определения окислительно-восстановительного потенциала и pH осадочных пород, Изд. «Наука», М., 1964.
112. G. Manecke, Ch. Bahr, Ch. Reich, Angew. Chem., **71**, 646 (1959).
113. G. Ebert, Апп., **226**, 347 (1884).
114. O. Neubauer, L. Flatow, Ztschr. Physiol. Chem., **52**, 375 (1907).
115. Синтез органических препаратов, Сб. 4, М., 1955, 136.
116. D. Reynolds и др., J. Org. Chem., **18**, 1709 (1953).
117. M. Ezrin, I. Updegraff, H. Cassidy, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1610 (1953).
118. Nature, **170**, 150 (1952).
119. Styrene, Its Polymers, Copolymers and Derivatives, ed. by R. H. Boundy, R. E. Boyer, S. M. Stoesser, N. Y., 1952.
120. K. A. Kyn, H. G. Cassidy, J. Org. Chem., **27**, 841 (1962).
121. M. Ezrin, H. Cassidy, Ann., N. Y. Acad. Sci., **57**, 79 (1953).
122. M. Erzin, H. Cassidy, J. Am. Chem. Soc., **78**, 2525 (1956).
123. L. Luttinger, H. Cassidy, J. Polymer Sci., **20**, 417 (1956).
124. H. Kamogawa, H. Cassidy, Там же, **A1**, 1971 (1963).
125. H. G. Cassidy, Proc. Nat. Acad. of Sci., **38**, 934 (1952).
126. M. Minsk, Ам. пат. 2694693 (16 ноября 1954); С. А., **49**, 2779e (1955).
127. H. Cassidy, M. Ezrin, Ам. пат. 2900353 (18 авг. 1959); РЖХим., **1961**, 19П182.
128. K. Kun, H. Cassidy, J. Polymer. Sci., **56**, 83 (1962).
129. K. Kun, H. Cassidy, J. Organ. Chem., **26**, 3223 (1961).
130. Y. C. Giza, K. Kun, H. Cassidy, Там же, **27**, 679 (1962).
131. H. Harwood, H. Cassidy, J. Am. Chem. Soc., **79**, 4360 (1957).
132. R. Stern, I. Englisch, H. Cassidy, Там же, **79**, 5792 (1957).
133. Y.-H. Chen, M. Fernandez-Refojo, H. Cassidy, J. Polymer Sci., **40**, 433 (1959).
134. I. D. Robinson, M. Fernandez-Refojo, H. Cassidy, Там же, **39**, 47 (1959).
135. M. Fernandez-Refojo, Y.-L. Pan, K. Kun, H. Cassidy, J. Organ. Chem., **25**, 416 (1960).
136. G. Izoret, Ann. Chim., **7**, 151 (1962).
137. G. Manecke, C. Bourwieg, Ber., **92**, 2958 (1959).
138. G. Manecke, W. Storck, Там же, **94**, 300 (1961).
139. G. Manecke, W. Storck, Там же, **94**, 3239 (1961).
140. G. Manecke, C. Bourwieg, Там же, **95**, 1413 (1962).

141. G. Manecke, G. Kossmehl, *Makromolek. Chem.*, **70**, 112 (1964).
142. Г. Манеке, Г. Коссмел, *Хим. и техн. полим.*, **1964**, № 9, 73.
143. G. Manecke, W. Storck, *Angew. Chem.*, **74**, 903 (1962).
144. G. Manecke, W. Storck, *Хим. и техн. полим.*, **1964**, № 3, 98.
145. I. H. Spinner, I. Yannopoulos, W. Metanowski, *Canad. J. Chem.*, **39**, 2529 (1961).
146. I. H. Spinner, W. D. Raper, W. Metanowski, Там же, **41**, 483 (1963).
147. D. McQueen, D. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 4930 (1951).
148. A. Skogseid, Noen derivater av polystyrol og deres anvendelse ved studium av ioneutvekslingsreaksjoner, Dissertation, Norges Tekniske Hiskole, Oslo, 1948.
149. M. L. Bhaskara Rao, B. Mukerjee, S. R. Palit, *Chem. a. Ind.*, **1961**, 145.
150. B. Sansoni, O. Sigmund, *Angew. Chem.*, **73**, 298 (1961).
151. N. Grubhoffer, L. Schleith, *Naturwiss.*, **40**, 508 (1953).
152. G. Manecke, Там же, **42**, 212 (1954).
153. D. Braun, *Chimia*, **14**, 24 (1960).
154. I. R. Parrish, *Chem. a. Ing.*, **1956**, 137.
155. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, *Ж. анал. химии*, **15**, 402 (1960).
156. Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, А. С. Тевлина, *Хим. пром.*, **1959**, 577.
157. Е. В. Замбровская, А. Б. Даванков, З. В. Геращенко, Авт. свид. 144027 (27 января 1962); *РЖХим.*, **1962**, 23П496.
158. А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская, З. В. Геращенко, *Высокомолекуляр. соед.*, **3**, 1468 (1961).
159. А. Б. Даванков, Е. В. Замбровская, Сб. Исследование свойств ионообменных материалов. Изд. «Наука», М., 1964, стр. 225.
160. Е. В. Замбровская, А. Б. Даванков, Сб. Исследования в обл. хим. и техн. орган. веществ, Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева, **42**, 167 (1963).
161. А. В. Даванков, Е. В. Замбровская, А. В. Алферов, Там же, **42**, 174 (1963).
162. A. Etienne, G. Isoret, *C. r.*, **252**, 2111 (1961).
163. H. Seifert, Пат. ФРГ 1067217 (31 марта 1960); *РЖХим.*, **1961**, 11П246.
164. C. E. Adams, C. N. Kimberlin, Ам. пат. 2899396 (11 авг. 1959); *РЖХим.*, **1961**, 23П218.
165. E. Trommsdorff, H. Zima, Пат. ФРГ 1074860 (28 июля 1960); *РЖХим.*, **1962**, 6П384.
166. C. H. Hwa Iesse, Ам. пат. 2891916 (23 июня 1959); *РЖХим.*, **1961**, 11П247.
167. Y. Hamamura, H. Uejima, N. Ishikawa, S. Iguchi, K. Hayashiya, *J. Agric. Chem. Soc., Japan*, **31**, 703 (1957).
168. J. Cerny, O. Wichterle, *J. Polymer Sci.*, **30**, 501 (1958).
169. I. Nakamura, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **58**, 269 (1955).
170. M. Okawara, I. Sumitomo, Там же, **61**, 1508 (1958).
171. W. Kern, R. C. Schulz, *Angew. Chem.*, **69**, 153 (1957).
172. В. П. Парини, З. С. Казакова, М. Н. Огорокова, Авт. свид. 139079 (25 июня 1961); *РЖХим.*, **1962**, 14П180.
173. L. D. Taylor, *J. Appl. polym. Sci.*, **6**, 13 (1962).
174. E. Cerrai, C. Testa, *Analyt. Chim. Acta*, **28**, 205 (1963).
175. B. Sansoni, *Angew. Chem.*, **66**, 143 (1954).
176. B. Sansoni, K. Dorfner, Там же, **71**, 160 (1959).
177. B. Sansoni, Там же, **72**, 569 (1960).
178. B. Sansoni, O. Sigmund, *Naturwiss.*, **48**, 598 (1961).
179. В. Латимер, Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах, ИЛ, М., 1954.
180. N. Grubhoffer, *Naturwiss.*, **42**, 557 (1955).
181. И. В. Вольф, А. С. Моисеев, Т. И. Вехотко, П. В. Корыстин, А. В. Кожевников, Авт. свид. СССР 16299 (1955).
182. Т. И. Вехотко, И. В. Вольф, А. С. Моисеев, П. В. Корыстин, А. В. Кожевников, Авт. свид. СССР 16420 (1955).
183. И. В. Вольф, Т. И. Вехотко, А. С. Моисеев, П. В. Корыстин, А. В. Кожевников, Сб. Вопросы очистки воды, Тр. ВНИИГСа, Госстройиздат, Л.—М., 1959, № 12, стр. 4.
184. Т. И. Вехотко, А. С. Моисеев, И. В. Вольф, П. В. Корыстин, А. В. Кожевников, Там же, 1959, № 12, стр. 12.
185. W. Buser, P. Graf, W. Grütter, *Chimia*, **9**, 92 (1955).
186. K. Naagen, Пат. ФРГ 1136646 (11 апреля 1963); *РЖХим.*, **1964**, 12П203П.
187. Ферменты, под ред. А. Н. Баха и В. А. Энгельгардта, Изд. АН СССР, М.—Л., 1940.
188. W. Lautsch, W. Broser, U. Döring, H. Zoschke, *Naturwiss.*, **38**, 210 (1951).

189. W. Lautsch, W. Biederman, W. Broser, Там же, **38**, 478 (1951).
190. W. Broser, W. Lautsch, Там же, **38**, 208 (1951).
191. W. Lautsch, W. Broser, W. Biedermann, U. Döring, H. Zoschker, Kolloid.-Zschr., **125**, 72 (1952).
192. W. Lautsch, W. Broser, W. Biedermann, H. Gnichtel, Angew. Chem., **66**, 123 (1954).
193. W. B. Elliott, Biochim. biophys. acta, **28**, 440 (1958).
194. B. Sansoni, O. Sigmund, Angew. Chem., **74**, 695 (1962).
195. А. В. Гордиевский, Э. В. Ренарди, ЖПХ, **36**, 264 (1963).
196. W. Камр, Pharmac. Weekbl., **97**, 141 (1962); РЖХим., **1962**, 15Л155.
197. G. Manescke, Angew. Chem., **68**, 582 (1956).
198. G. Манеске, Пат. ФРГ, 1029807 (6 ноября 1959); РЖХим., **1959**, 71942П.
199. С. Калмон, А. В. Кангсбери, в сб. Ионобменная технология, под ред. Ф. Находа и Дж. Шуберта, Металлургиздат, М., 1959, стр. 260.
200. H. Cassidy, M. Ezrin, I. Updegraff, J. Am. Chem. Soc., **75**, 1615 (1953).
201. B. Sansoni, Naturwiss., **41**, 213 (1955).
202. S. Miyamoto, T. Sasaki, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **74**, 120 (1953); РЖХим., **1955**, 13661.
203. H. Cassidy, Ам. пат. 2700029 (18 янв. 1955); РЖХим., **1956**, 17642.
204. U. Hagen, Arzneimittel-Forsch., **6**, 384 (1956); РЖБюхим., **1957**, № 1, 704.

*Дополнительная литература*

205. V. Kadlec, A. Brodsky, Chem. listy, **58**, 891 (1964).
206. Report of the National Chemical Laboratory, 1961, London, Her Majesty's Stationery Office, 1962, стр. 20—29.
207. B. Sansoni, Anomalien bei ionenaustausch-vorgängen, Akademie-Verlag, Berlin, **1962**, стр. 411.
208. H. P. Gregor, M. Beltzer, Angew. Chem., **72**, 712 (1960).
209. Y. Hamamura и др., J. Agric. chem. Soc. Japan, **29**, 194 (1955).
210. S. E. Hunt, A. S. Lindsey, Chem. a. Ind., **1961**, 1272.
211. A. S. Lindsey, S. E. Hunt, Англ. пат. 949302 (12 февраля 1964); РЖХим., **1965**, 15С597П.
212. Н. М. Кругликова, Авт. свид. СССР, 168430 (17 декабря 1962); Бюлл. изобр. и тов. знаков, **1965**, № 4, 60.
213. К. М. Saldadze, J. Polymer Sci., **54**, 627 (1961).
214. Г. В. Самсонов, В. А. Динабург, К. М. Генендер, Г. Э. Елькин, С. Ф. Белая, В. С. Юрченко, Тезисы докл. XII научн. конф. Ин-та высокомо-мол. соед. АН СССР, Л., 1965, стр. 20.
215. В. С. Юрченко, Г. В. Самсонов, Л. В. Дмитренко, Там же, стр. 20.
216. Е. Б. Тростянская, С. Б. Макарова, Т. А. Аптова, Тезисы докл. на совещ. по произв. и примен. ионообменных полимеров в промышл., ГОСИНТИ, М., 1964, стр. 4.
217. Е. И. Люстгартен, А. Б. Пашков, Т. И. Давыдова, Н. Б. Скакальская, Там же, стр. 7.
218. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Ф. А. Наумова, Высокомо-мол. соед., **5**, 1240 (1963).
219. J. Breitenbach, Хим. и техн. полим., **1964**, № 4, 3.
220. E. Blasius, W. Hein, Anomalien bei ionenaustausch-vorgängen Akademie-Verlag, Berlin, 1962, стр. 127.
221. R. Schlögl, Там же, стр. 149.
222. K. Gärtner, E. Anton, Там же, стр. 151.
223. J. Seidl, J. Malinsky, Чехосл. пат. 102478 (15 января 1962); РЖХим., **1963**, 17Т243П.
224. K. Dušek, J. Seidl, J. Malinsky, Chem. průmysl, **13**, 662 (1963).
225. J. Seidl, J. Malinsky, J. Rahm, Chem. listy, **58**, 651 (1964).
226. J. Malinsky, J. Seidl, Chem. průmysl, **14**, 416 (1964).
227. H. Wagner, J. Organ. Chem., **22**, 1059 (1957).
228. D. Downing, R. Hetherington, Internat. Water Conf. 24th Annual Meet. Pittsburgh, Pa, 1963, 79—81.
229. Zs. Levai, J. Mikes, L. Kovacs, Period. polytechn. Chem. Engng., **3**, 143 (1959).
230. K. A. Kun, R. Kunin, J. Polymer Sci., **2**, 587 (1965).
231. Water and Water Engng., **69**, 16 (1965).
232. Куяма Хирочи, Уцуномия Йоити, Сугиура Такаси и др., Яп. пат. 13С131, 12196 (15 июля 1963); РЖХим., **1965**, 15С595П.
233. З. В. Архангельская, Н. В. Батенина, см.<sup>216</sup>, стр. 37.
234. M. E. Peover, A. S. Lindsey, Chem. a. Ind., **1961**, 1273.
235. R. Stern, J. English, H. Cassidy, J. Am. Chem. Soc., **79**, 5797 (1957).

236. K. A. Kuin, H. G. Cassidy, J. Polymer Sci., **44**, 383 (1960).  
237. G. Izoret, C. r., **253**, 274 (1961).  
238. G. Manecke, G. Kossmehl, Ber., **93**, 1899 (1960).  
239. G. Manecke, G. Bourwieg, Ber., **96**, 2013 (1963).  
240. A. Étienne, G. Izoret, F. Moritz, C. r., **249**, 708 (1959).  
241. A. Étienne, J. Camier, Там же, **251**, 100 (1960).  
242. A. Étienne, G. Izoret, Там же, **254**, 2184 (1962).  
243. A. Étienne, G. Arditti, A. Chmelevsky, Там же, **256**, 2429 (1963).  
244. L. Horner, K.-H. Teichmann, K. H. Weber, E. Geyer, Ber., **98**, 1233 (1965).  
245. L. Horner, K.-H. Weber, Там же, **98**, 1246 (1965).  
246. L. Horner, W. Dürckheimer, K.-H. Weber, K. Dölling, Там же, **97**, 312 (1964).  
247. L. Horner, K.-H. Weber, Там же, **96**, 1568 (1963).  
248. L. Horner, K.-H. Weber, Там же, **95**, 1227 (1962).  
249. G. Manecke, W. Storck, Makromolek. Chem., **75**, 159 (1964).  
250. I. H. Spinner, H. P. Kasserra, W. Metanowski, Canad. J. Chem., **42**, 554 (1964).  
251. K. Dorfner, Untersuchungen über Redoxaustauscher, Dissertation, Marburg, 1959.  
252. F. S. Arimoto, A. C. Haven, J. Am. Chem. Soc., **77**, 6295 (1955).  
253. G. Manecke, G. Kossmehl, Makromol. Chem., **80**, 22 (1964).  
254. K. A. Kun, J. Polymer Sci., **3**, 1833 (1965).  
255. G. Izoret, C. r., **254**, 671 (1962).  
256. F. M. Taylor, Англ. пат., 876034 (30 августа 1961); РЖХим., **1962**, 10П250.  
257. Н. М. Кругликова, А. Б. Пашков, Авт. свид. СССР, 161905 (1 апреля 1964); Бюлл. изобр. и тов. знаков, **1964**, № 8, 56.  
258. Н. С. Мусалев, Авт. свид. СССР, 168872 (5 января 1962); Там же, **1965**, № 5, 69.  
259. H. Dalibor, Ber., **91**, 1955 (1958).  
260. К. М. Салдадзе, Н. Л. Лукьянов, Г. А. Бобкова, Л. Д. Гаганова, Е. Н. Федотова, см.<sup>216</sup>, стр. 34.  
261. А. С. Смирнов, З. В. Архангельская, Н. В. Батенина, см.<sup>216</sup>, стр. 35.  
262. L. Erdey, J. Inczédy, I. Markovits, Talanta, **4**, 25 (1960).  
263. J. Inczédy, Chem. Techn., **14**, 123 (1962).  
264. J. Inczédy, Acta chim. Acad. Sci. Hung., **27**, 185 (1961).  
265. А. Б. Даванков, Т. А. Аптова, ЖПХ, **35**, 2171 (1962).  
266. П. В. Корыстин, И. В. Вольф, А. В. Кожевников, А. С. Мөңсеев, П. П. Ярош, Авт. свид. СССР 119484 (15 апреля 1959); РЖХим., **1960**, 81524П.  
267. B. Sansoni, Angew. Chem., **73**, 763 (1961).  
268. Sturla Piego, Proc. Amer. Power Conf. Chicago III, **25**, 635 (1963).  
269. Б. Сансони, Тезисы докл. представл. на XX междун. конгресс по теорет. и прикл. химии, М., 12—18 июля 1956, секция Е, стр. 98.  
270. С. Н. Ушаков, Тезисы докл. IX научн. конф. ин-та высокомолекуляр. соединений АН СССР, Л., 1962, стр. 1.  
271. W. Kuhn, Makromolek. Chem., **35**, 200 (1960).  
272. Л. А. Блюменфельд, А. Е. Калмансон, И. Г. Харитоненков, А. Г. Четвериков, в сб. Механизм и кинетика ферментативного катализа, Изд. «Наука», М., **1964**, стр. 83.  
273. Ю. М. Торчинский, О. Л. Поляновский, Там же, стр. 107.  
274. Л. В. Горбунова, О. Н. Ефимов, В. В. Карпов, Г. А. Разуваев, В. Б. Турчанинов, М. Л. Хидекель, Там же, стр. 227.  
275. В. И. Розенгарт, Л. В. Шепшелевич, Там же, стр. 245.

Институт химических наук  
АН КазССР  
(Алма-Ата)