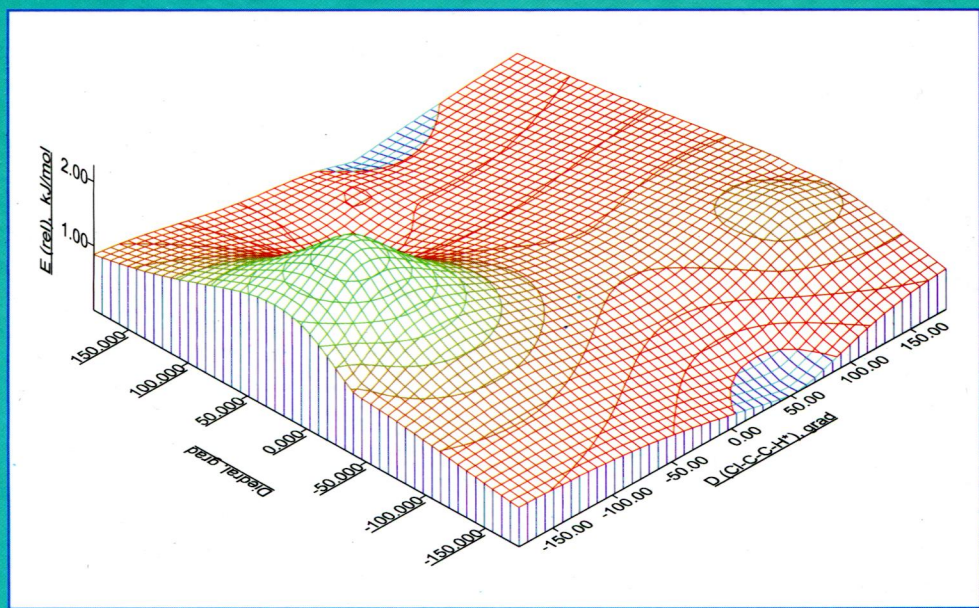


Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химических наук имени А.Б. Бектурова

Е. Е. Ергожин, К. И. Иманбеков

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



Алматы 2007

Министерство образования и науки
Республики Казахстан

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

Е. Е. ЕРГОЖИН, К. И. ИМАНБЕКОВ

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

Алматы 2007

УДК 541.64.183.12: 547.82

ББК 24.5

Е-69

Рецензенты:

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

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

ISBN 9965-877-01-7

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

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

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

ББК 24.5

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

Е $\frac{1706000000}{00(05)-07}$

ISBN 9965-877- 01-07

© Е.Е. Ергожин, К.И. Иманбеков

О Г Л А В Л Е Н И Е

	ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1.	СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ СИНТЕЗА АМИНО- И ПИРИДИНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ	9
	1.1. Синтез и исследование ионитов на основе полупродуктов взаимодействия эпоксидных соединений с первичными, вторичными и третичными аминами	9
	1.2. Синтез и исследование ионитов на основе полупродуктов взаимодействия эпоксидных соединений с первичными, вторичными и третичными аминами	11
	1.3. Синтез и исследование ионитов на основе полупродуктов взаимодействия эпоксидных соединений с карбоновыми кислотами, спиртами и галоидалкилами	21
	1.4. Квантово-химический подход в исследовании механизмов образования аминоксидных интермедиатов	28
Глава 2.	КВАНТОВО – ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ЭПИХЛОРИДРИНА С АМИНАМИ	44
	2.1. Исследование вращательного движения конформеров эпихлоргидрина полуэмпирическими и неэмпирическими методами квантовой химии	44
	2.2. Квантово-химический расчет колебательных частот конформеров эпихлоргидрина методами MP2 и DFT	52
	2.3. Нэмпирический расчет реакции аминирования этиленоксида в присутствии катиона аммония	52
	2.4. Квантово-химическое моделирование промежуточных стадий реакции эпихлоргидрина с пиридином	64
	2.5. Квантово-химическое моделирование промежуточных стадий реакции эпихлоргидрина с цианпиридинами и пиридинкарбоновыми кислотами: RM3-расчет	84
	2.6. Исследование механизма взаимодействия модельных интермедиатов N-(2,3-эпоксипропил)-пиридиний-иона с метиламином	93
Глава 3.	МОЛЕКУЛЯРНО-ОРБИТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ N-(2,3-ЭПОКСИПРОПИЛ)-ПИРИДИНИЙ-ИОНА И ЕГО РАЗЛИЧНЫХ МОНО- И ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ: RM3-расчет	112
	3.1. Молекулярно-орбитальный анализ пиридинзамещенных	113

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

5.7. Синтез и исследование физико-химических свойств amino- и винилпиридиновых ионитов путем поликонденсации интермедиатов на основе эпихлоргидрина и гомополимеров винилпиридина с алифатическими ди- и полиаминами	180
5.8. Amino- и винилпиридиновые иониты на основе полупродуктов взаимодействия поли-2-метил-5-винилпиридина и ди-, три- и тетраглицидиловых эфиров диоксибензолов, аминифенолов и ароматических диаминов с алифатическими полиаминами	182
5.9. Аниониты на основе полупродуктов взаимодействия поли-2-метил-5-винилпиридина и эпоксидных соединений с гомо- и сополимерами винилоксиэтиамина	189
5.10. Синтез и исследование amino- и пиридинсодержащих ионитов на основе мономеров и полимеров глицидилметакрилата	196
5.11. Синтез пиридинсодержащего ионита на основе α -аминопиридина и эпоксидных соединений для сорбции ионов платиновых металлов	210
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	213
ЛИТЕРАТУРА	218