

УДК 543.544.6+577.112.083

І.М. Смоленський, Н.Є. Котюшко  
**Амінокватернізація гуанідиній хлоридом хімічно  
активованих макропористих оксиетилметакрилатних  
гелей (огляд)**

*Івано-Франківський національний технічний університет нафти й газу  
вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019 Україна  
E-mail: ismolensky@ifdtung.if.ua*

На основі запропонованої концепції, проведених синтезів та розглянутого механізму реакцій амінокватернізації гуанідиній хлоридом хімічно активованих каталітичним епоксидуванням та селективним амінуванням оксиетилметакрилатних сферонових гелей одержані два типи макропористих аніонообмінників із заданими властивостями. Розроблені методи направленої синтезу кватернізованих гуанідино-аміносферонових адуктів з кінетично контрольованою буферною ємністю в межах 60÷600 мг-екв/рН-Гсорб, відповідними діапазонами лінійності, концентраційної стаціонарності градієнта рН-середовища за хлорид-аніоном з ефективністю (1600-4000 ВЕТТ) розділення сумішей аніонів мінеральних кислот методом іонообмінної рідинної хроматографії.

**Ключові слова:** амінокватернізація, гуанідин, поліаміни, сферон, матриця сорбента, рідинна хроматографія.

*Стаття постуила до редакції 10.11.2001; прийнята до друку 19.02.2002.*

## ЗМІСТ

- I. Вступ
- II. Концепція та механізм амінокватернізації гуанідиній хлоридом хімічно активованих оксиетилметакрилатних гелей
- III. Термогравіметричні та хроматографічні характеристики гуанідино-аміносферонів у контексті екоаналітичної діагностики
- IV. Експериментальна частина
  - 4.1. Спосіб А. Кватернізований гуанідиній хлоридом аміносферон з буферною ємністю 60-350 мг-екв/рН-Гсорб (IV)
  - 4.2. Спосіб Б. Амінокватернізований гуанідиній хлоридом епоксисферон з буферною ємністю 100-600 мг-екв/рН-Гсорб (VI)
- V. Висновки

## I. Вступ

Дослідження закономірностей іонного обміну як простих органічних іонів (четвертинних амонієвих основ, амінокислот і невеликих олігомерних похідних), так і білкових молекул показують, що в цих процесах поряд з

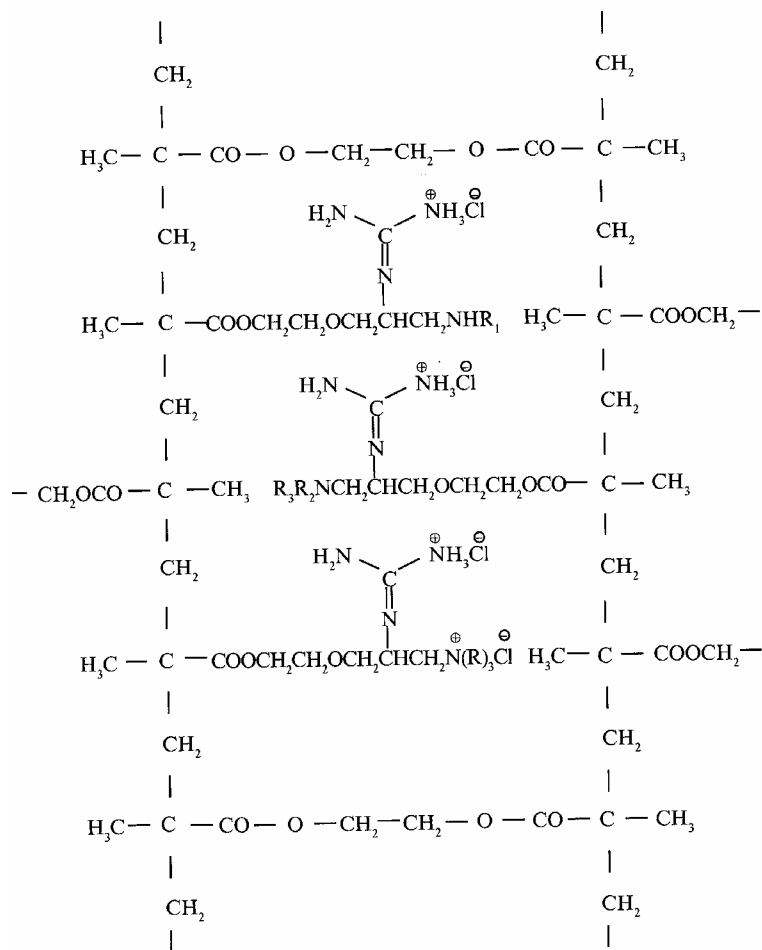
гідрофільно-електровалентними мають місце близькі за значенням гідрофобні взаємодії [1-4]. Величина вільної енергії таких взаємодій залежить від співвідношення гідрофільно-гідрофобних властивостей адсорбата та твердого носія –

іонообмінника, зокрема від його структури та хімічного складу [5]. Вплив останнього фактора проявляється безпосередньо за сукупністю топохімічних характеристик іонообмінного сорбенту (локальних матричних концентрацій адсорбційно активних груп різної природи, локальних стеричних затруднень при адсорбції досліджуваної речовини, послідовності інтра- та інтермолекулярних адсорбційно-дислокаційних центрів та ін.). Дослідження топохімічних властивостей іонообмінників стали привертати увагу тільки після розробки методології синтезу високопроникних іонообмінних сорбентів. В іонообмінних матеріалах, які одержували спочатку на основі полімерної матриці для гель-проникаючої хроматографії [4], передбачалась низька адсорбційна активність матриці, де пріоритетною була адсорбція зумовлена виключно за рахунок іонізованих функціональних груп каркасу, а топохімічні властивості визначалися за різницею їх локальної концентрації. Однак одержані за такою методологією сорбенти практично мало впливали на ефективність хроматографічного розділення та наступні синтетичні роботи. Суттєвими для хроматографічної ідентифікації складних іонообмінних сумішей методом високо-ефективної іонообмінної хроматографії (ВЕІХ) виявилися результати досліджень локальної неоднорідності в іонізованих центрах синтезованих іонообмінників і вплив стеричних факторів – величини та віддалі введеного спейсера від основного полімерного ланцюга, зокрема доступність для елюйованого адсорбату іоноактивних груп твердого носія [6,7]. Поступово після виходу робіт присвячених біоафінній та гідрофобній хроматографії [4,8] було признано доцільним та необхідним направити синтетичні розробки на одержання комплексних високо-ефективних поліфункціональних макропористих полімерних сорбентів, в той же час, в роботах фірми ТОЙО-СОДА (Японія) підкреслена посилена увага до технологій одержання селективних монофункціональних за характером взаємодій сорбент-сорбат і за типом введеної в полімерну

матрицю іоногенної групи, зокрема хроматографічних носіїв ТСК-ГД ДЕАЕ, а також для ВЕІХ та хроматофокусування амінокисотно-білкових субстанцій – до синтезу конкретних “стандартних” матриць хімічно модифікованих сферонів (ХМС) типу СФЕРОН, СЕПАРОН (фірма Ламеха, Чехія), МОНО-БЕАДС (фірма Фармація, Швеція), БІО-РАД (фірма Серва, США) та інші [8,9] з наступною їх хімічно-направленою модифікацією з допомогою спейсерних груп в полімераналогічних реакціях. Таким чином, в даний час, методологія синтезу високоселективних іонообмінних матеріалів на основі ХМС оформилася практично в два напрямки: синтез монофільних стеріоспецифічних сорбентів з акцентом на один пріоритетний тип взаємодії, з однієї сторони, і одержання поліамфолітних гелей з відповідним гідрофільно-гідрофобним балансом спейсерних груп у матричній структурі з орієнтацією на комплексно-складний тип взаємодії сорбент-сорбат, з другої сторони.

## **II. Концепція та механізм аміно-кватернізації гуанідиній хлоридом хімічно активованих оксиетил-метакрилатних гелей**

Найбільш перспективними синтетичними методами для біотехнологій виявилися процеси, які базуються на другому варіанті формування ХМС, зокрема чесько-естонська технологія одержання СФЕРОНІВ заданої структури з наступною їх кінетично контрольованою цільовою модифікацією. Позитивною спробою направленою регулювання локального гідрофобно-гідрофільного балансу в структурі іонітів слід визнати напрям робіт присвячених хімічній модифікації макропористих полімерних аніонообмінних матеріалів шляхом кватернізації третинних аміних груп до іонізованих амонієвих похідних типу СЕФАДЕКС-ОАЕ з диетил-β-гідрокси-пропільними, СЕФАДЕКС-ВД з диетил-бензил-амонієвими (фірма Фармація, Швеція) та СФЕРОН-ДЕАЕ з диетил-



**Рис. 1.** Структурно-умовна матриця ХМС оксикватернізованого гуанідиній хлоридом аміносферону до аміно-амонієвої структури IV (КГАС) гуанідиноаміносферону.

аміноетильними, СФЕРОН-ТЕАЕ з триетил-амонієвоетильними (фірма Лахема, Чехія) групами [7–9]. Дана робота була одним із елементів комплексної науково-дослідної розробки за цільовою програмою “Сорбенти типу сферон” в рамках міжнародного договору з Чеською республікою, що виконувалася під керівництвом завідувача лабораторії дослідження полімерів академіка АН Естонії О. Кіррета та авторами статті на основі українсько-естонського наукового договору ІФДТУНГ (Івано-Франківськ) з інститутом хімії АН Естонії (Таллінн) №223/88 “Синтез і дослідження специфічних сорбентів для газової та рідинної хроматографії” (ТЗ ІГАЦ-200-88 НДР) на протязі 1988-1993 р.р. [10]. Метою нашої роботи було одержання аніоно-обмінних сорбентів шляхом направленої амінокватернізації активованих сферонів

до матрично модифікованих гуанідиноаміносферонових адуктів, розробка методів їх синтезу та вивчення конкретних фізико-хімічних властивостей з точки зору ВЕІХ аніонних тест-систем для можливої діагностики техногенного забруднення навколишнього середовища [11,12] та поліамфолітного контролю екобіологічних субстанцій [13,14].

Згідно запропонованої нами пріоритетної концепції хімічної модифікації сферонів (ХМС) за аналогією з відомими механізмами та методами модифікації поверхні кремнеземів [8,15], найбільш перспективною виявилася технологія цільової хімічної модифікації поверхні “стандартних” матриць сферону І (С) [7], попередньо активованих в режимі “м’якого” каталітичного епоксидування [16,17], з наступними амінуванням спейсерних груп 1,2-епоксипропілпохідних

оксиетилметакрилатного геля (ЕС) II аліфатичними амінами (А) індивідуального (етилендіамін, диетилтриамін, тетраетиленпентамін [9,10]; карбамід, гуанідин [13,14]) та олігомерного (поліетиленполіамін, поліетиленімін чи їх дистиляційні фрагменти [14,18]) складу у присутності триалкіламінічних каталізаторів (триетиламін, триметиламін [19,20]) та селективною кватернізацією відповідно одержаних аміносферононих адуктів III, V за алкіламінічними, оксирановими та спиртовими групами матричних сорбентів галоїд алкілними та гуанідиновими модифікаторами [10,21] з утворенням ХМС заданої структури з відповідним гідрофільно-гідрофобним балансом прищеплених функціональних груп від слабоіонізованих аміноглікольних до сильноіонізованих четвертинних амонієвих фрагментів з кінетично контрольованою

буферною ємністю в широкому діапазоні рН-середовища кінцевого продукту за хлорид аніоном. Реалізація вище наведеної концепції в конкретних методиках цільового синтезу ХМС практично визначатиме основні топохімічні характеристики поверхні матриці синтезованого аїоніта IV, VI; зокрема, в даному випадку, згідно схем реакції (1-7) направлено оксикватернізованого ГУАНІДИНОАМІНОСФЕРОНУ (КГАС) IV (рис. 1) та амінокватернізованого ГУАНІДИНОСФЕРОНУ (КГС) VI (рис. 2) за спиртовими та епоксидними групами, а також забезпечуватиме послідовність та селективність хроматографічного розділення відповідних аніонних тест-систем в режимі ВЕІХ за типом пріоритетних донорно-акцепторних взаємодій і механізмом сорбент-сорбатного іонного обміну [7-14, 18-25].

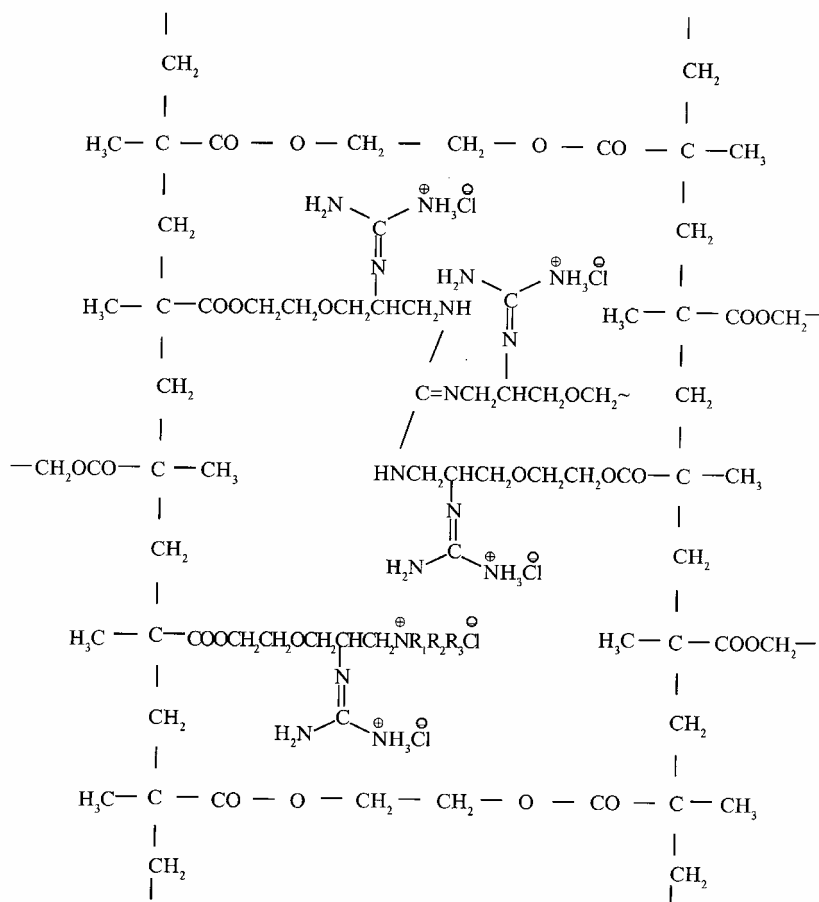
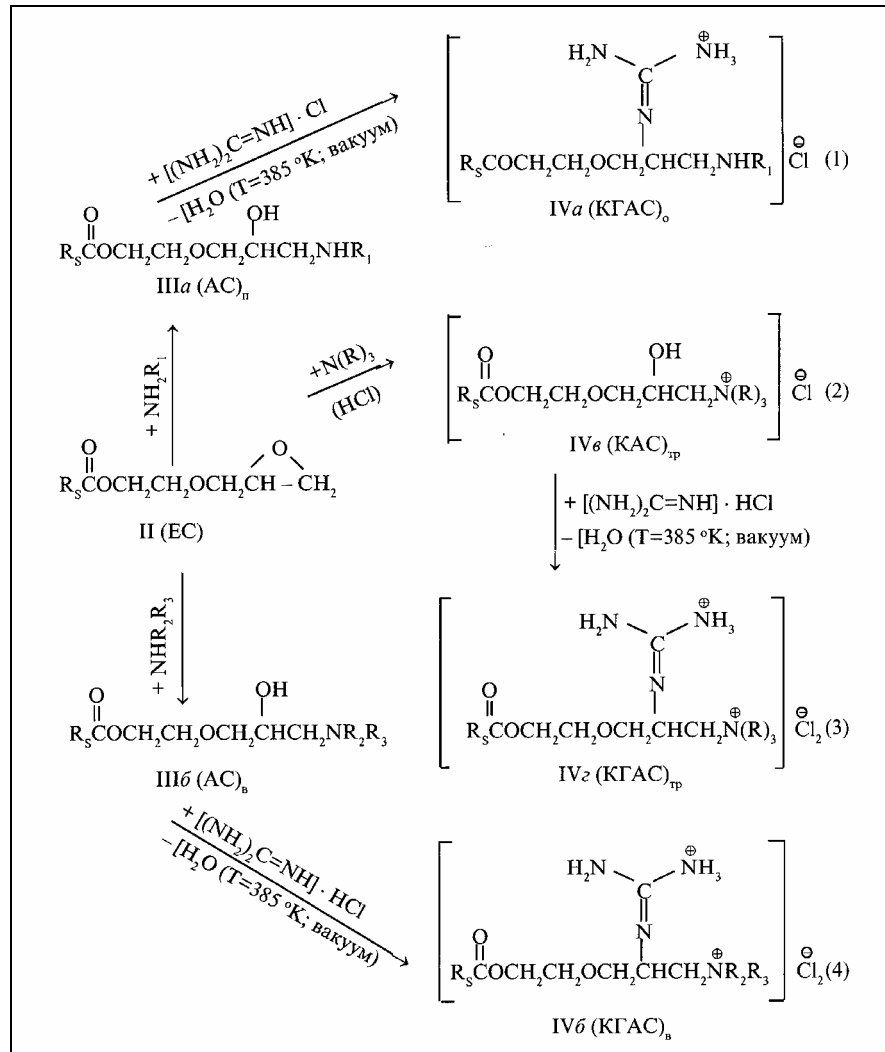


Рис. 2. Структурно-умовна матриця ХМС амінокватернізованого гуанідиній хлоридом епоксисфероноу до аміно-амонієвої структури VI (КГС) гуанідиносфероноу.



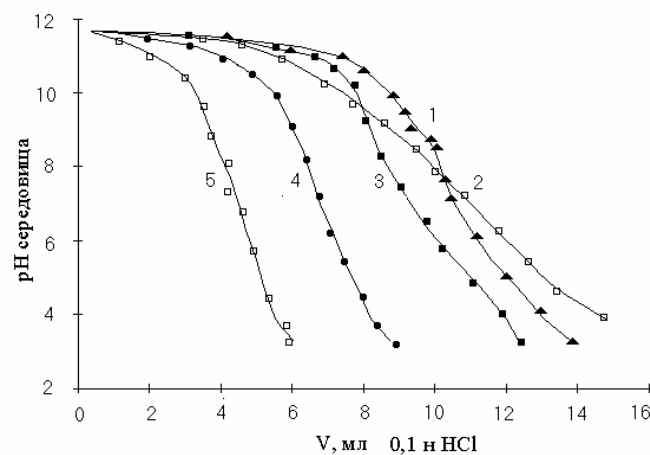
Схеми реакцій хімічної модифікації макропористих епоксисферонових гелей II(ЕС) аліфатичними амінами до аміносферонів (АС) первинної III а та вторинної III б структури, селективної кватернізації третинними амінами до кватернізованих аміносферонів (KAC)<sub>тp</sub> IV в та гуанідиній хлоридом до кватернізованих гуанідиноаміносферонових (KГАС) адуктів IV а, б, г.

ХМС одержують полімераналогічними реакціями за первинними спиртовими групами основних оксиетилметакрилатних гелей (С) I з активним модифікатором. Як показано раніше [16,17] на основі визначених температурно-часових критеріїв реакції каталітичного епоксидування оксиетилметакрилатних гелей типу СФЕРОН (С) I, калориметричних досліджень з допомогою квазідинамічної термогравіметричної системи та тестових випробувань амінокватернізованих адуктів заданої ємності в якості аіонітів [10-14],

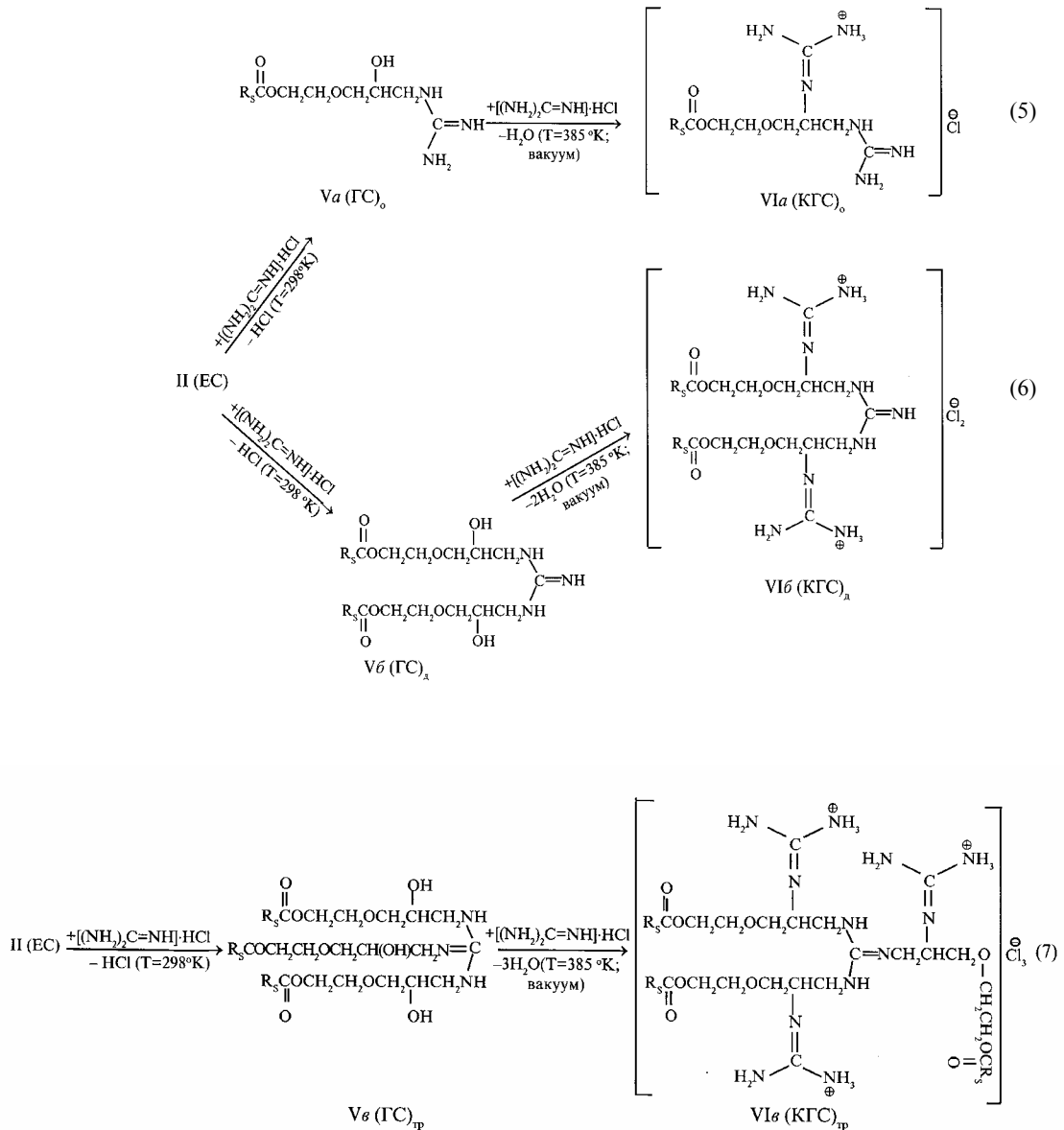
оптимальним активуванням сферонів матриці є спейсерне введення епоксидних груп епілхлоргідрином у присутності трет-бутилатів лужних металів в режимі кінетично контрольованої ємності 0,13-1,04 мг-екв/Гсорб. цільового продукту при температурі не більше 313-323 К протягом 2-7 годин. За аналогією з епоксикремнеземами [15] активовані сферони II (ЕС) заданої ємності 0,40-0,93 мг-екв/Гсорб. виявилися вигідними напівпродуктами із функцією спейсера для матричного прищеплювання відповідних індивідуальних чи олігомерних

аміноскладових (А). Згідно запропонованої концепції та механізму одержання ХМС у відповідності до розроблених методик матричного амінування епоксисферонів II [10,14] спочатку реакції відбуваються при кімнатній температурі чи слабкому нагріванні за механізмами нуклеофільного приєднання ( $Ad_N$ ) до оксиранового циклу ЕС в залежності від типу взаємодії за первинними чи вторинними аміногрупами складової А з утворенням практично неіонізованих аміносферонів (АС) вторинної IIIа та третинної IIIб структури (перші стадії схем 1, 4) з наступною селективною епоксикватернізацією третинними амінами в солянокислотному середовищі за механізмом електрофільного приєднання ( $Ad_E$ ) до оксиранового циклу ЕС з утворенням четвертинних алкіламонієвих адуктів типу кватернізованих аміносферонів (КАС)тр. IVв (схема 2) чи оксикватернізацією гуанідиній хлоридом у формі катіону гуанідинію  $\left[ \overset{+}{N}H_3NH_2C=NH \right] \overset{-}{Cl}$ , водний розчин якого дає слабкокисло реакцію, в умовах вакуумної ізотермічної дегідратації за механізмом електрофільного приєднання ( $Ad_E$ ) до спиртових груп аміносферонових адуктів III, IVв. У відповідності до розробленої методики синтезу (експ. част., спосіб А) кінцева

реакція характеризується утворенням кватернізованих ГУАНІДИНОАМІНОСФЕРОНІВ (КГАС) заданої структури IV а,б,г (схеми 1,3,4) з кінетично контрольованою буферною ємністю ХМС в межах 60-350 мг-екв/рН·Гсорб. практично з лінійним концентраційним градієнтом рН-середовища в досить широкій області НСІ-титранта  $\Delta(pH) \geq 8,5$  (рис. 3), що відповідає сильноіонізованій моделі анінообмінника (рис. 1). Результати досліджень кінетики селективного амінування [21] та запропоновані схеми реакцій взаємодії (1-4) ЕС і А, зокрема промисловими зразками різного олігомерного складу із конкретним співвідношенням: первинних 1,0-2,2; вторинних 2,0-2,7; третинних 0,02-1,0 аміногруп в структурі А, не виключають одночасного проходження реакції за декількома первинними, вторинними і, можливо, навіть третинними аміногрупами, степінь прищеплення яких до поверхні ХМС характеризували методом зворотнього потенціометричного титрування аіонітних структур IV з чутливістю до 0,01 мг-екв/Гсорб. [14,15]. Причому поступове накопичення на поверхні ХМС вторинних та третинних аміногліколевих фрагментів типу  $\alpha$ -моноалкіламіно-(IIIа) чи  $\alpha$ -диалкіламіно- $\beta$ -оксипропілпохідних (IIIб) оксигетил-метакрилатного геля у суміші з частково



**Рис. 3** Криві рівноважного потенціометричного титрування синтезованих гуанідиноаміносферонових адуктів IV (1-4) та III (5) попередньо амінованих протягом 24 годин тетраетилпентаміном (1-5) та кватернізованих солянокислим гуанідином (1-3) відповідно протягом 24(1), 48(2), 60(3) годин чи триетиламіном (4) – протягом 60 годин.



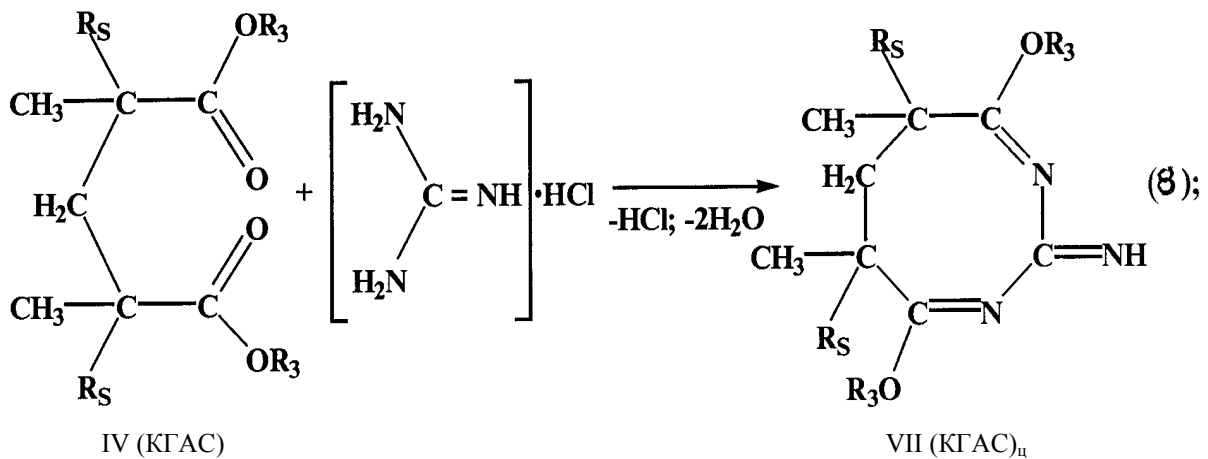
Схеми реакцій хімічної модифікації макропористих епоксиферонових гелей II(ЕС) реакціями амінокватернізації гуанідиній хлоридом з утворенням адуктів за епоксидними групами до гуанідиносферонів (ГС) однозаміщених V а, двозаміщених V б, тризаміщених V в та за спиртовими групами до кватернізованих гуанідиносферонів відповідної структури VI а, б, в.

амінованим епоксифероном II індукційно каталізує процес селективного амінування епоксидного циклу за механізмом відомих автокаталітичних реакцій, зокрема при взаємодії амінів з оксирановими циклами у присутності спиртів та фенолів, для яких швидкість процесу пропорційна концентрації утворених ОН-груп та реагенту взятого у меншій кількості [ 26].

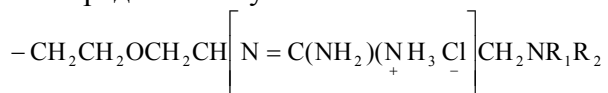
Особливо цікавими з точки зору хімічної технології формування ХМС з підвищеною кінетично контрольованою буферною ємністю в межах 100-600 мг-екв/рН-Гсорб., та високою іонообмінною селективністю в широкому діапазоні рН-середовища  $\Delta(\text{pH}) \geq 7,5$  виявилися методи комплексної амінокватернізації ЕС гуанідиній хлоридом у режимі визначених температурно-

часових параметрів за єдиним механізмом електрофільного приєднання ( $Ad_E$ ) та різними реакційними центрами триці сферону відповідно при взаємодії катиону гуанідинію з оксирановим спейсером ЕС (II) в нормальних умовах (273-298 К) дегідрохлорування протягом 6-48 годин з утворенням спочатку проміжних, подібних до аміносферонів IIIа,б слабоіонізованих структур ГУАНІДИНОСФЕРОНІВ (ГС) типу однозаміщених Va, двозаміщених Vб, тризаміщених Vв адуктів з наступною їх оксикватернізацією за спиртовими групами ГС амінопохідних V гуанідиній хлоридом в умовах вакуумно-термічної ( $T = 383-388$  К) конденсації протягом 24-60 годин з утворенням у кінцевому рахунку четвертинних гуанідиноамонієвих адуктів сферону типу кватернізованих ГУАНІДИНОСФЕРОНІВ (КГС) заданої аіонітної структури VI (рис. 2) у відповідності до схем реакцій (5-7) та розробленої методики синтезу (експ. част., спосіб Б). Хімічно модифіковані сферони містять ефірні, гідроксильні, аміно-амонієві групи різної

структури, які характеризуються високою специфічністю молекулярних взаємодій, у порівнянні з вихідним сорбентом I, підвищеною селективністю до визначуваних іонів та стандартних речовин у відповідності до їх теплот адсорбції на даному ХМС зразку [7,8]. Показано, що при модифікуванні сферонів звичайними аліфатичними амінами збільшується середній радіус пор, зменшується питома поверхня аіоніта, а хроматографічна ефективність практично не знижується [9,10]. В той час при проходженні реакцій селективної амінокватернізації (1-7) гуанідиній хлоридом хімічно активованих оксипетилметакрилатних сферонових гелей не виключено також утворення восьмичленних циклічних сполук типу адуктів VII (КГАС)<sub>II</sub> за схемою (8), які покращують макропористість досліджуваного буферуючого сорбенту, а також впливають на його кінцеві хроматографічні характеристики, підвищуючи ефективність ВЕІХ-розділення [13,14]:



де  $R_s$  – полімерна матриця сорбенту;  $R_1$  і  $R_2$  – алкільні радикали;  $R_3$  – кватернізований 2-гуанідинотриалкіламінорадикал типу



Для одержання сорбенту з регульованою буферною ємністю перші стадії процесів (5-7) проводять у досить “м’яких” умовах амінування здебільшого при кімнатній температурі без розмішування або при охолодженні у холодильнику з



періодичним потенціометричним тестуванням та хроматографуванням на модельних системах. Це, мабуть, зумовлено більш конкурентноздатною реакцією ЕС(II) з гуанідином у порівнянні з іншими аміноскладовими [21].

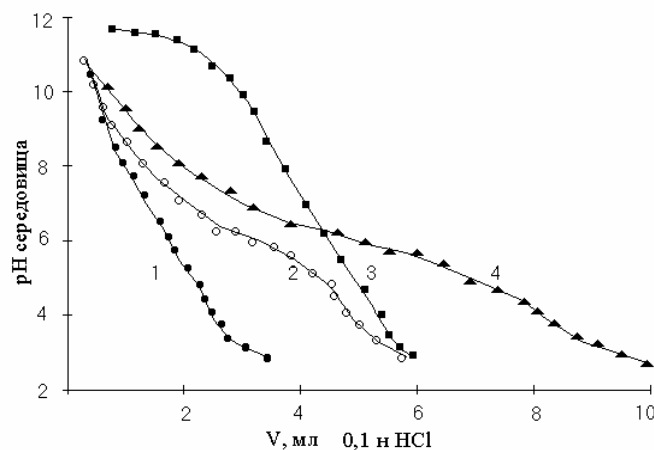
Небажаним фактором при амінуванні ЕС поліетиленамінними олігомерами А та гуанідинокватернізації АС є конкуруючі реакції лужного гідролізу епоксидної групи у спейсерного носія до діольної [16] чи аміногруп у молекулі гуанідину до карбамідної [10] структури, де навіть невеликі домішки води в олігомерних фрагментах аміноскладової А при слабкому нагріванні реакційної маси суттєво впливають на рівновагу цих процесів [21,26]. Тому селективне амінування за епоксидними групами сферону в залежності від вихідної ємності активованої матриці ЕС, співвідношення різних за структурою, основністю аміногруп у зразках хроматографічно ідентифікованих олігомерних компонентів аміноскладової (А) та кінцевої мети модифікації поверхні для ефективного розділення іонів методом ВЕІХ рекомендуємо проводити, в першому варіанті, в режимі довготривалого (24÷120 годин) низькотемпературного (252-278 К) нуклеофільного приєднання А у вигляді промислових олігомерних зразків тетраетилпентаміну, поліетиленполіаміну, поліетиленіміну чи їх дистиляційних фрагментів,  $pK_a$  аміногруп яких знаходиться в межах 2,7-9,9 і практично рівномірно розподілені в широкому інтервалі рН-середовища [10], у присутності 3-10 мас.% триетиламінового чи гуанідиній гідрохлоридного каталізатора з одержанням переважно слабоіонізованих аміносфероновоїх структур III, IVв, V з невисокою буферною ємністю за хлорид аніоном або, в другому варіанті, у оптимально вигідному режимі амінування вище наведеними складовими А при кімнатній температурі (293-298 К) чи незначному нагріванні до 313 К та інтенсивному перемішуванні субстрату за значно коротший термін часу 2-8 годин з одержанням частково кватернізованих

аміносфероновоїх адуктів з кінетично контрольованою буферною ємністю в межах 20-250 мг-екв/рН-Гсорб. з покращеними іонообмінними властивостями, практично лінійним градієнтом  $d(pH)/dV$  у широкій області НСІ-титранта (3÷11) та  $\Delta(pH) > (7-8)$ . Найбільш перспективним з точки зору хімічної технології одержання сильноіонізованих ХМС змішаної структури IV із конкретним гідрофобно-гідрофільним балансом у матриці алкіламіно-амонійних спейсерних груп, які володіють високою кінетично контрольованою буферною ємністю, до 350-600 мг-екв/рН-Гсорб. і вище, лінійністю концентраційного градієнта рН-середовища та стеріоспецифічністю при розділенні екобіологічних субстанцій [13,14], виявився розроблений метод направленої оксикватернізації катіоном гуанідинію селективно амінованого ТЕПАСФЕРОНУ III до так званого ОКА-1 сорбенту в режимі вакуумно-ізотермічної дегідратації за механізмом електрофільного приєднання (спосіб А). Такий метод, не зважаючи на довготривалість реакції (6-60 годин) та дещо складні умови її проведення (вакуум, підвищена температура), може бути промислово реалізованим відповідно при оптимізації технологічного регламенту та апаратурному оформленні процесу. В досліджуваних умовах вміст поверхнево-модифікуючого агента в об'ємі ХМС, як правило, незначний. Тому для аналізу структури матрично модифікованих сферонів, аналогічно до хімічно модифікованих кремнеземів [5-8], використання класичних фізико-хімічних методів (елементний аналіз – визначення вмісту вуглецю, водню, азоту шляхом термічного розкладу аналізованого сорбенту і кількісного аналізу утворених продуктів; деструктивні методи, зв'язані з розкладом ХМС хімічними речовинами, дериватизація продуктів розкладу та їх аналіз) в більшості випадків є мало перспективним, а застосування сучасних фізико-хімічних методів, таких як ультрафіолетова, інфрачервона, електронно-парамагнітна та ядерномагнітно-

резонансна спектроскопії, скануюча термогравіметрія в комплексному поєднанні з піролітичною газовою хроматографією та хроматомаспектрометрією, рентгеноструктурний аналіз, електронна, коливальна радіоспектроскопії та інші, зв'язані з великими методичними труднощами внаслідок складності досліджуваного об'єкту, зокрема наявністю важко ідентифікованих різнодисперсних макропористих зшитих аморфних сферонних структур з великою кількістю поверхонь розділу “дисперсне середовище – тверде тіло”, хімічно зв'язаного або адсорбованого модифікованого поверхневого шару. На жаль, застосовуючи для дослідження ХМС певний стандартний метод або прилад не завжди можна одержати позитивний результат. Часто чутливість використаного методу принципово достатня, а методика не ефективна для виявлення передбачуваного ефекту. Нерідко фон полімерної матриці надто великий, що нівелює структурну ідентифікацію поверхневого шару, або з'являються такі заважаючі фактори, при яких певний метод фізико-хімічного аналізу полімеру практично не можна застосувати. Як показав аналіз літературних джерел для дослідження якості синтезованих аніонообмінників ХМС перспективними є адсорбційно-

хроматографічні методи ВЕІХ та методи поверхневої кислотно-основної чи осаджувальної потенціометрії.

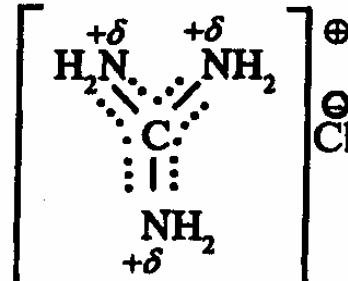
Інформацію про якість синтезованих аніонообмінників, склад прищепленого шару на поверхні, стан і кількість введених функціональних груп можна одержати з аналізу кривих зворотнього потенціометричного титрування відібраних зразків, понад три десятки яких приведено у заключному звіті для характеристики синтезованих авторами амінокватернізованих адуктів III-VI [10] за модифікованими методиками рівноважної кислотно-основної потенціометрії. Типові криві рівноважного потенціометричного титрування для ХМС III, IV послідовно активованих тетраетилпентаміном (ТЕПА) та гуанідиній хлоридом в кінетично-контрольованому часовому режимі зображені на рис. 3,4. Так наявність перегинів на кривій титрування свідчить про присутність декількох типів функціональних груп, які відрізняються за силою, природою, кількістю та основністю прищепленого фрагменту. Порівняно високі кінетичні характеристики синтезованих ХМС дозволили одержувати криві рівноважного титрування з використанням методу однієї наважки [15], при цьому витримка після добавлення чергової аліквотної порції титранту до



**Рис. 4.** Залежність кривих рівноважного потенціометричного титрування синтезованих ТЕПАСФЕРОНІВ (III) від вихідної ємності епоксисферону відповідно 0,26 мг-екв/Гсорб. (1,3) та 0,93 мг-екв/Гсорб. (2,4) і температурно-часових параметрів реакції амінування тетраетилпентаміном (ТЕПА) при температурі 298 К за різні терміни активації сорбенту в годинах: 2(2), 72(1,4), 120(3).

встановлення іонної рівноваги не перевищувала 15-20 хвилин. Враховуючи специфіку взаємного впливу прищеплених груп [8,14], особливо при невисоких значеннях іонної сили суспензійних розчинів (при  $I < 0.5$ ) на кривих титрування досліджуваних зразків характерні скачки та точки еквівалентності спостерігаються не виразно або взагалі можуть бути відсутні. Тому для підвищення чутливості та селективності рН-методу при модельному тестуванні сферонових аніонообмінників III-VI та визначенні кількості (N) прищеплених функціональних груп, в даному випадку, потенціометричне титрування ХМС проводили в сильноіонізованих розчинах хлориду натрію (при  $I = 0,5 \div 2,0$ ), а розрахунок N (мг-екв/Гсорб.) – за формулою (9), яка описана в експериментальній частині. Одержання КГАС (КГС) підтверджено методами потенціометричного осадження реактивом Кічегі-Сальго та селективною реакцією для похідних гуанідину Хардена-Норріса [27]. Реакції оксикватернізації катіоном гуанідинія тепа- чи епоксисферонових адуктів (схеми 1-7) до четвертинної аміноамонійної структури (рис. 1,2) збільшують кількість прищеплених аміногруп у ланцюгу аміноскладової відповідно тетраетилпентамінового або гуанідинового модифікатора спейсерного Оксинанового циклу. Одержані гуанідиноаміносферонові аіоніти в залежності від структури мають підвищену на 30-240 % буферну ємність за аніоном хлору, особливо в лужній області 10,7-11,5 рН з максимальним тангенсом кута нахилу у порівнянні з тепасфероновими аналогами (рис. 3,4) в режимі кінетично регульованих параметрів кінцевого продукту та значно більшу основність матрично введених груп. Це можна пояснити тим, що гуанідин відомий як однокислотна основа за силою ( $pK_a = 13,5$ ) співрозмірною з лугами (NaOH, KOH), з кислотами утворює солі, які стійкі до гідролізу, протонується до катіону гуанідинія ( $\Delta H = 75,3$  кДж/моль [28]), в якому позитивний заряд рівномірно розподілений між трьома атомами азоту

первинних аміногруп, зокрема з соляною кислотою утворює стійкий гуанідиній хлорид, 4 %-ний розчин якого дає слабо кислу реакцію (рН = 6,4), а структурна формула подібна до карбоамоній хлориду [14]:



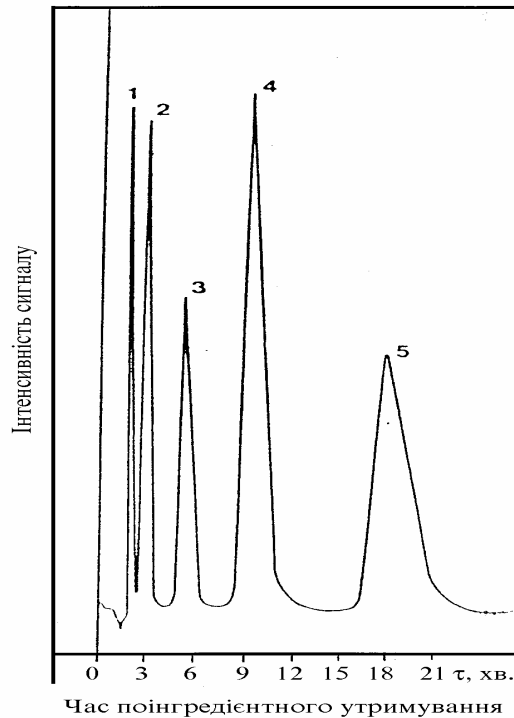
Одночасно тетраетилпентамін чи його відомі аналоги: промисловий олігомер (по)ТЕПА, другий дистилят поліетилполіаміну (2д)ПЕПА згідно хроматографічної ідентифікації [12,21] містять 40,0-43,4 % первинних, решта 50,7-59,8 % вторинних та навіть 0,2-1,4 % третинних аміногруп тобто є значно слабшими основами, переважно середньої сили з більш-менш рівномірно розподіленими в широкому діапазоні рН-середовища показниками основності  $pK_a$  різних за природою аміногруп:  $(pK_a^{I-V})_{ТЕПА} = 9,9; 9,1; 7,9; 4,3; 2,7$  [10]. На досліджуваних рівноважних кривих титрування гуанідиноаміносферонів КГАС (IVа,б,г) спостерігаються характерні кінетично визначені у часі перегини з точками еквівалентності: 11,6; 10,7; 6,2; 4,3 рН, в яких при зниженні рН-середовища тангенс кута нахилу потенціометричної кривої, як правило, зменшується, що свідчить про неоднорідність модифікованої поверхні сферону (рис. 3, кр. 1-3). Чітко вираженою та кінетично залежною є лише середньолужна точка еквівалентності при 10,7 рН, по всій ймовірності відповідальна за перехід первинних аміногруп гуанідину (катіону) до вторинних аміногруп КГАС, решта перегинів у процесі реакції оксикватернізації практично нівелюються набором рівномірно розподілених груп з відповідним концентраційним градієнтом лінійності від 10,6 до 3,5 рН у діапазоні  $\Delta(pH) \geq (7,1)$ , що підтверджується результатами амінокватернізації епоксисферону

бінарною системою (ТЕПА-ТЕА) тетраетилпентамін-триетиламін [14], на кривій титрування якого спостерігаються лише слабо виражені дві точки еквівалентності в області середніх значень реакції середовища при 10,6 та 4,9 рН та максимальному нівелюванні їх тангенсу кута нахилу (рис. 3, кр. 4). В той самий час потенціометричні залежності тепасферонових адуктів АС (III), зображені на рис. 3 (кр. 5) та рис. 4 (кр. 1-4), особливо при підвищеній вихідній ємності (0,93 мг-екв/Гсорб.) та тривалому (72 год.) ТЕПА-активуванні напівпродукту II, характеризуються кінетично залежними перегинами з пониженою у порівнянні з КГАС буферною ємністю та малими тангенсами кута нахилу кривої в широкому діапазоні рН-середовища при  $\Delta(\text{pH}) > (7-9)$  з усередненими 4 точками еквівалентності, дещо зміщеними в слабо лужну область та залежними від олігомерного складу аміноскладової А: 10,6; 7,8; 4,3; 3,4. Спостережувані залежності симбатно корелюють з відповідними значеннями  $\text{pK}_a$  аміногруп вихідних реагентів (гуанідин, ТЕПА) та аміноадуктів їх конденсації з активованим сфероном.

### III. Термогравіметричні та хроматографічні характеристики гуанідино-аміносферонів у контексті екоаналітичної діагностики

Термостійкість сферонових гелей визначається природою полімерної матриці та прищеплених функціонально-спейсерних груп модифікатора [6,17]. Внаслідок структурної специфіки матриці зшитих макропористих ХМС стійкість їх до термоокисної деструкції (ТОД) досить висока, в більшості з ними можна працювати при температурах до 473 К, а реальний процес ТОД полімера починається біля 523 К [10]. У досліджуваному інтервалі температур 293÷773 К методами ТГА в зразках у відповідності до природи модифікованої поверхні ХМС мають місце конкретні фазові переходи, а також зміни маси

досліджуваних сферонів I-VI в результаті проходження в них фізико-хімічних перетворень. Найменш термостійким виявився епоксидований сферон (ЕС) II, у зразках якого вже при  $T \geq 355 \text{ K}$  спостерігаються виражені екзотермічні процеси оксиранового розщеплення з  $(T_{\text{ДТА}})_{\text{max}} \approx 360,5 \text{ K}$  каталітично введених груп модифікатора [16]. Найбільш термостійкими виявилися аміномодифіковані сферони III-VI, які при нагріванні піддаються “самостабілізації” посттермічній модифікації поверхні, тому поряд з селективним амінуванням епоксидованих сферонів [14,21] успішно реалізований метод фізичного нанесення поліетиленамінного модифікатора з наступною термофіксацією рідкої фази на поверхні у вигляді ХМС (ТЕПАРОН-15,18,22,30) – перспективних полімерних сорбентів для газової та рідинної хроматографії [9-12]. З метою можливого використання для екоаналітичної діагностики техногенного забруднення навколишнього природного середовища синтезовані сорбенти IV-VI апробовані в тест-системах ізократичного елюювання, на прикладі розчинів відповідних солей лужних металів, в елюенті 1,5-2,5 мМ  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  аніонних інгредієнтів багатоконпонентних сумішей типу  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  з чутливістю до 1÷5 ppm та ефективністю 1600-4000 ВЕТТ ( $R_i = 0,6-1,2$ ) при максимально допустимому тиску в колонці 20 МПа, для попередньо сепарованого розміру фракції 25-40 мкм, обмінної ємності за хлорид аніоном 0,02-0,04 мг-екв/см<sup>2</sup>. Оксикватернізовані гуанідиній хлоридом аміносферонові адукти під назвою ОКА-1 на поверхні полімерної матриці типу КГАС (рис. 1) та КГС (рис. 2) мають селективно введені функціональні (-N=)-групи, які приймають участь в реакціях іонного обміну при ВЕІХ досліджуваних аніонних тест-систем. Як показали фізико-хімічні випробування синтезовані сорбенти можна використовувати як в одноколонковому так і в двоколонковому режимах іонорідинної елюції, хімічна стійкість яких не порушується навіть в



**Рис. 5.** Хроматографічне розділення суміші різноосновних аніонів мінеральних кислот в режимі двоколонкового методу ВЕІХ на оксикватернізованому гуанідиній хлоридом аміносфероновому (ОКА-1) сорбенті типу КГАС, розмір фракції аіоніта 25-40 мкм в розділяючій (4·150 мм) та стандартного катіоніта в подавляючій (4·250 мм) колонках при швидкості елюції 1,5 мл/хв. елюента ( 1,5 мМ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) під тиском 2,5÷3,0 МПа, де 1 – 2 мг/л (F<sup>-</sup>), 2 – 4 мг/л (Cl<sup>-</sup>), 3 – 10 мг/л (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 4 – 70 мг/л (HPO<sub>4</sub><sup>-2</sup>), 5 – 20 мг/л (SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>).

0,1 н розчинах сильних кислот та основ. Для екодіагностики доквілля рекомендується використовувати хроматографічні колонки довжиною 50-250 мм та діаметром 3-6 мм при робочому тиску на вході колонки переважно в межах 1÷3 МПа; заповнення хроматографічних колонок необхідно проводити суспензійним методом при тиску 4÷8 МПа, причому слід відмітити, що ефективність розділення аніонних сумішей суттєво залежить від методики та способу паковки тестованої колонки. Термін хроматографічного аналізу 5 компонентних різноосновних аніонних систем не перевищує 20-25 хвилин при швидкості елюції 1,5 мл/хв. та достатній ефективності розділення тестованих аніонів (рис. 5). Дослідно-лабораторні випробування направлено модифікованих аніонообмінників IV-VI проведені у відповідних підрозділах естонських фірм ВАГОС, ЕКОС (Таллінн),

на дослідному виробництві ІХ АН Естонії [10,23] та в лабораторії НДІНГТ ІФДТУНГ (Івано-Франківськ) [24,25,29]. Синтезовані за розробленою технологією аніонообмінними КГАС та КГС рекомендовані в якості сорбентів для діагностики аніонних забруднень в умовах техноекоекологічного моніторингу питної і мінералізованої води, промислових стічних вод та аеротехногенних викидів теплоенергетичних комплексів, а також ґрунтових витяжок на конкретних об'єктах методами газорідної і високоефективної іонообмінної хроматографії [11,12,30].

#### IV. Експериментальна частина

Кількісні та якісні характеристики одержаних буферуючих макропористих аіонітних сорбентів – ГУАНІДИНО-АМІНОСФЕРОНІВ (IV, VI) визначали у

відповідних точках (Е-τ) кінетичної кривої реакції амінокватернізації за лінійністю залежностей (рН-V) рівноважного потенціометричного титрування зразків сорбенту (рис. 3,4) 0,1 н розчином HCl та величиною буферної ємності синтезованого адуку (Е, в мг-екв/рН·Гсорб.), а також випробуванням відібраних зразків оксикватернізованих аміносферонів у хроматографічних колонках при аналізі аніонних тест-систем (рис. 5) методом ВЕІХ в ізократичному режимі елюції в одно- та двохколонковому варіантах розділення на іонному хроматографі ІVK-21 з кондуктометричним детектором виробництва ОКБА ІХ АН Естонії (Таллінн). Розрахунок кількості (N, мг-екв/Гсорб.) прищеплених фрагментів сполуки модифікатора до аіонітного ХМС проводили на основі даних зворотнього потенціометричного титрування [15] за формулою:

$$N = \frac{V_1(C_1 - V_0 \cdot C_0 / V_2)}{n \cdot m}, \quad (9)$$

де  $V_0, V_1, V_2$  – об'єми титранта, які використані на кислотно-основне титрування відповідно вихідного розчину і аліквотної частини, мл;  $C_0$  і  $C_1$  – нормальні концентрації титранту (0,1 н HCl) та лугу (NaOH) попередньо відкаліброваного у вихідному розчині;  $n$  – число прищеплених функціональних груп у модифікованій молекулі;  $m$  – маса (наважка) ХМС, г.

Сепараційне розділення синтезованих зразків за фракціями (величина частинок в мкм менше 25, 25-40, 40-63, 63-100) для аналітичних цілей проведено на селективному ультрасепараторі фірми АЛЬПНА (Австрія) в ІХ АН Естонії, де оптимальною для суспензійної паковки хроматографічних колонок під тиском 4÷8 МПа та достатньо ефективною для ВЕІХ розділення виявилася друга 25-40 мкм фракція оксикватернізованого гуанідиній хлоридом аміносферону [10,13]. Термостійкість сферонів попередньо оцінювалась за відомими методами термогравіметричного аналізу (ТГА) вихідних та хімічно модифікованих

сорбентів I-VI в режимах зйомки Т, ДТА, ДТГ та Q-ДТГ кривих на дериватографі Паулік-Паулік-Ердеї, модель Q-1500Д, фірми МОМ (Угорщина) в інтервалі температур 293÷773 К (динамічний варіант) та 293÷389 К (квазістатичний варіант) термогравіметрії в платиновому мікротиглі при швидкості нагрівання 5-6 К/хв. та програмному розкладі 0,4 мг/хв. [10,16]. Одержання гуанідино-аміносферонових адуктів (IV,VI), попередньо очищених від гуанідиній хлориду згідно методики амінокватернізації (способи А, Б), підтверджено селективною реакцією для похідних гуанідину Хардена-Норріса [27, с.230], суть якої полягає в наступному: наважку біля 0,050 г модифікованого сорбенту суспензують в 3 мл суміші рівних за об'ємом 0,1 %-ного розчину діацетилю, 20 %-ного розчину КОН та 2,5 %-ного спиртового розчину α-нафтолу, через 25÷40 хвилин суспензія забарвлюється рожевим або інтенсивно червоним кольором. Кількісне проходження реакцій (1-7) визначали за використанням гуанідинового модифікатора – методом потенціометричного осадження азотвмісних основ розчином тетрародано-меркуратором-2-калію в умовах дії реактиву Кічегі-Сальго з утворенням легко фільтрованого осаду постійного складу нерозчинного у воді і в надлишку осаджувача, що дає змогу визначати відповідну кількість не використаної в реакціях амінокватернізації основи. Реактив Кічегі-Сальго [27, с. 344]: 21,6 г жовтого оксиду ртуті змішують з 39 г роданіду калію в 200 мл дистильованої води, утворену суспензію переносять у мірну колбу об'ємом 1 л і додають розведену азотну кислоту майже до розчинення оксиду, потім об'єм розчину доводять водою до мітки, реакцію приготовленого розчину завжди необхідно перевіряти, вона повинна постійно залишатися слаболужною (рН = 8,5-9,5). 1,2-Епоксипропілпохідні оксиетилметакрилатного гелю типу відомих ЕС (Е-300 та Е-1000 [7] з дисперсністю фракції 25-40 мкм та ємністю за епоксидними

групами відповідно  $0,3 \pm 0,1$  та  $1,0 \pm 0,3$  мг-екв/Гсорб. №253429780730) синтезовані з кінетично контрольованою ємністю в межах  $0,20 \div 1,30$  мг-екв/Гсорб. В умовах термокаталітичного епоксидування сферонів С (I) згідно раніше розроблених методик [16,17]. Каталізатор епоксидування трет-бутоксинатрій (ТБН) відповідає класифікації “ч” ТУ 6-09-15-573-82 [31, с. 331], одержаний за прописом [26]. Епоксидне число (ЕЧ) хімічно модифікованих епіхлоргідрином та алкіламінами  $[NH_2R_1, NHR_2R_3, N(R)_3]$  сферонів розраховували згідно відомої методики [32] із експериментальних даних зворотнього кислотно-основного потенціометричного титрування за допомогою вимірювальної системи хлорсрібний-скляний електроди на мілівольтметрі рН-121. Селективне амінування тетраетил-енпентаміном чи його олігомерними промисловими аналогами – (по)ТЕПА та (2д)ПЕПА (концерн “Оріана”, Калуш) епоксисферонів ЕС(II) до утворення тепасферонових адуктів типу АС(III) з кінетично визначеною ємністю в межах 50-250 мг-екв/рН-Гсорб. проведено раніше [14,21]. Віддистильований та хроматографічно очищений тетраетил-енпентамін відповідав марці “ч” ТУ 6-09-05-804-78 [31, с. 442]. З метою покращення гідрофільно-гідрофобних топохімічних властивостей та підвищення іонізації матриці сорбенту для реакції кватернізації використані триетиламін марки “ч” ТУ 6-09-1496-77 [31, с. 464] та гуанідиній хлорид (гуанідин гідрохлорид марки “ч” ТУ 6-09-3577-74 [31, с. 132]). Синтез кватернізованих гуанідино-аміносферонових сорбентів типу КГАС, КГС (IV, VI) з кінетично контрольованою буферною ємністю в межах  $60 \div 600$  мг-екв/рН-Гсорб. проводили за відповідно розробленими методами (способи А,Б) шляхом спрямованої хімічної модифікації солянокислим гуанідиній хлоридом та триетиламіном матриці макропористих сферонів II, III, V за епоксидними та спиртовими групами відповідно до послідовно кватернізованих адуктів (рис. 1,2), вибрані зразки яких

досліджувались на гідро- та аеротехногенних об'єктах методами ВЕІХ [30,33].

**Спосіб А. Кватернізований гуанідиній хлоридом аміносферон з буферною ємністю 60-350 мг-екв/рН-Гсорб. (IV).** У реактор, обладнаний змішувачем, термометром та вакуумною системою, завантажують 5 г аміносферону III (АС) з вихідною ємністю в межах 50-250 мг-екв/рН-Гсорб. з попередньо омиленими епоксидними групами та 50 мл дистильованої води. Одержану суміш залишають на 1 годину для повного набухання сорбенту. Після цього додають 0,5 г (0,005 г-моль) гуанідиній хлориду, реактор вакуумують, а реакційну масу нагрівають в термостаті до 383-388 К. Для підвищення виходу цільового продукту IV (КГАС) одержаний субстрат періодично через 2-3 години струшують, перемішують, додатково вакуумують. Термін реакції кватернізації визначають за кінетичними параметрами процесу, тривалість якого складає від 6 до 48 годин. Синтезований продукт IV промивають послідовно дистильованою водою, 10 %-ними розчинами гідроксиду та хлориду натрію, а потім знову – дистильованою водою, етиловим спиртом, диетиловим ефіром та висушують на повітрі. Кватернізований гуанідиній хлоридом аміносферон IV (КГАС) характеризується кінетично регульованою буферною ємністю в межах 60-350 мг-екв/рН-Гсорб., що є дещо підвищеною (на 40%) у порівнянні з не кватернізованими аналогами. Особливо у верхній області 10,7-11,6 рН та в діапазоні середніх значень рН (3,5-10,6), де концентраційний градієнт змінюється практично лінійно з невеликими відхиленнями біля 4,3 та 6,2 рН в досить широкій області НСІ-титранта  $\Delta(\text{pH}) \geq 7,1$  (рис. 3), у порівнянні із звичайним амінуванням епоксисферону II (ЕС) тетраетил-енпентаміном чи його промисловим аналогом – другим дистиліатом поліетиленполіаміну (концерн “Оріана”, Калуш). Модифікований сорбент КГАС (IV) досліджують на модельних тест-системах методами високоефективної

іонообмінної хроматографії та хроматофокусування в дискретному режимі градієнтного елюювання компонентів відповідних проб, основні характеристики якого залежать від вихідних властивостей сорбенту АС (III), технології процесу та повноти проходження реакцій за пріоритетними механізмами кватернізації (схеми 1-4) полімерної матриці аміносферону III (рис. 1).

**Спосіб Б. Амінокватернізований гуанідиній хлоридом епоксисферон з буферною ємністю 100-600 мг-екв/рН-Гсорб.(VI).** У реактор, обладнаний змішувачем, термометром та вакуумною системою, завантажують 5 г 1,2-епоксипропілпохідного оксиетилметакрилатного геля II (ЕС) з вихідною ємністю 0,40-0,93 мг-екв/Гсорб., 40 мл дистильованої води та 20,2 г (0,2 г-моль) гуанідиній хлориду. Реакційну масу без розмішування витримують у холодильнику при пониженій температурі (275 К) 24 години, потім при кімнатній температурі (298 К) – 48 годин. Після цього одержаний субстрат перемішують, реактор вакуумують та нагрівають у термостаті до 383-388 К, відповідно через кожні 2-3 години струшуючи та додатково вакуумуючи досліджувану суспензію. Термін реакції амінокватернізації II (ЕС) визначають за концентраційними та температурно-часовими параметрами процесів, відповідної повноти проходження реакцій згідно схем (5-7) за пріоритетними механізмами амінування та кватернізації полімерної матриці гуанідиній хлоридом за епоксидними групами вихідного ЕС (II) та гідроксильними групами синтезованої гуанідино-сферонової аміноскладової ГС (V). Загальна тривалість процесу складає відповідно від 48 до 120 годин. Виділення, промивання, висушування та оцінку якості цільового продукту VI (КГС) проводять аналогічно до способу А. Амінокватернізований гуанідиній хлоридом епоксисферон VI характеризується кінетично регульованою буферною ємністю в межах 100-600 мг-екв/рН-Гсорб. з відповідними діапазонами лінійності ( $\Delta pH$ ) та концентраційною стаціонарністю градієнта

pH-середовища за HCl титрантом. З метою покращення якості кінцевого продукту та прискорення проходження реакцій амінокватернізації (5-7) у реакційну масу субстрату можна додатково додавати 3-10 мас.% триетиламіну (ТЕА) чи промислового дистилляту поліетиленполіаміну (2д)ПЕПА в перерахунку на основний реагент – гуанідиній хлорид. Хімічно модифіковані таким способом матриці гуанідино-аміносферонових адуктів IV, VI (рис. 1,2) являють собою оксиамінокватернізовані макропористі буферуючі сорбенти з яскраво вираженими аніонообмінними властивостями в досить широкій області pH-середовища, які можна успішно використовувати для розділення сумішей аніонів сильних та середніх мінеральних кислот (рис. 5) [29,30, 33].

## V. Висновки

1. На основі запропонованої концепції та розглянутого механізму реакцій амінокватернізації гуанідиній хлоридом хімічно активованих каталітичним епоксидуванням та селективним амінуванням оксиетилметакрилатних сферонових гелей одержані нові два типи макропористих аніонообмінників з направлено модифікованою структурою матриці та відповідним гідрофільно-гідрофобним балансом прищеплених функціональних груп.

2. Методами термогравіметрії, рівноважної потенціометрії та високо-ефективної іонообмінної хроматографії визначені деякі екологоаналітичні особливості синтезованих сорбентів, окси-кватернізовані (ОКА-1) зразки яких рекомендовані для техноекологічного моніторингу водного та аеротехногенного забруднення.

3. Розроблені методи цільового синтезу гуанідино-аміносферонових адуктів з кінетично регульованою буферною ємністю в межах 60-600 мг-екв/рН-Гсорб., відповідними діапазонами лінійності, концентраційної стаціонарності градієнта pH-середовища за хлорид-аніоном з ефективністю 1600-4000 ВЕТТ та високою



селективністю  $(R_i)_{\max} \approx 1,2$  розділення сумішей різноосновних аніонів мінеральних кислот в тест-екологічних системах.

**І.М. Смоленський** – к.х.н., доцент кафедри екології;  
**Н.Є. Котюшко** – асистент.

- [1] Г.В. Самсонов. *Сб. Ионный обмен*. Наука, Ленинград. сс. 126-137 (1981).
- [2] О.А. Шпигун, Ю.А. Золотов. *Ионная хроматография и её применение в анализе вод*. Изд. МГУ, М. 199 с. (1990).
- [3] Б. Трёмийон. *Разделение на ионообменных смолах*. Мир, М. 431 с. (1967).
- [4] Э. Хефтман. *Хроматография // Практическое приложения метода. В 2-х частях, 1, 2*. Мир, М. 336, 422с. (1986).
- [5] В.А. Пасечник, А.Г. Болдырев, Л.Я. Соловьёва, Е.А. Полякова. *Современные тенденции в создании ионообменных хроматографических материалов для биотехнологий // Хроматография в биологии и медицине. Сб. научн. трудов. 2-й МОЛГМИ им. Пирогова, М. сс. 87-95. (1985).*
- [6] Л.И. Панина, К.И. Сакодынский. *Пористые полимерные сорбенты для газовой хроматографии // Реактивы и особо чистые вещества. НИИТЭХИМ, М. 51с. (1988).*
- [7] Гликольметакрилатные гели сферон для хроматографии и биохимии // *Перспектив фирми ЛАХЕМА*. Хемапол, Брно. 25 с. (1988).
- [8] Л.Д. Белякова *Регулирование адсорбционных и хроматографических свойств полимерных адсорбентов изменением их пористой структуры // Успехи химии, 60(2), РАН, М. сс. 374-397 (1991).*
- [9] Heinsoo E. *Teparon and Teparorb – new selektive sorbents for gas chromatografy // V Danube Sympos. on chromatog. Abstracts. Nauka, М. Р. 224-225 (1985).*
- [10] О.Г. Киррет, Н.В. Архангельская, С.В. Вильде, Э.Ю. Хейнсоо, И.Н. Смоленский, Н.Е. Котюшко, Г.П. Зорина и др. *Разработать способы синтеза и организовать опытное производство материалов и реактивов для разделения биополимеров методами электрофореза и хроматофокусирования, а также для газовой и жидкосной хроматографии // Закл. отчёт. Проблема ЭР 02.05. № Гос. Регистр. 0186.0125865. ИХ АН Эстонии, Таллинн. 169с. (1992).*
- [11] І.М. Смоленський, Н.Є. Котюшко, Г.П. Зоріна. *Технологічні аспекти одержання іоноселективних сорбентів для оцінки якості геологічного середовища методами ВЕІХ // Екологічні аспекти забруднення оточуючої середовища. Сб. Матер. междунар. научн.-практ. конф., 3 Знання, с. 123 (1996).*
- [12] І.М. Смоленський. *Фізико-хімічні дослідження йоноселективних сорбентів для вирішення екологічних проблем // Праці I Західноукраїнського симпозиуму з адсорбції та хроматографії. НВФ Укр.техн., Львів. сс.113-116 (1997).*
- [13] І.М. Смоленський, Н.Є. Котюшко. *Розділення білкових сумішей на модифікованих буферуючих аніонообмінниках // Сб. трудов по техн. химии. УХО, К. с. 456 (1997).*
- [14] І.М. Смоленський, Н.Є. Котюшко. *Синтез кватернізованого аміносферону – сорбенту для контролю екобіологічних субстанцій. // Вісник Львів. ун-ту. Сер. хімічна., 40, ЛНУ, Львів сс. 206-212 (2001).*
- [15] Г.В. Лисичкин, Г.В. Кудрявцев, С.М. Староверов. *Модифицированные кремнезёмы в сорбции, катализе и хроматографии*. Химия, М. 248 с. (1986).
- [16] І.М. Смоленський, Н.Є. Котюшко. *Синтез 1,2-епоксипропілпохідних оксипропілметакрилатного геля каталітичним епоксидуванням макропористих сферонів // Фіз. і хім. тверд. тіла, 2(3), сс. 413-420 (2001).*
- [17] І.М. Смоленський, Н.Є. Котюшко. *Хімічна модифікація йонообмінних сорбентів – сополімерів оксипропілметакрилату з етилендиметакрилатом в умовах направленої епоксидування // Зб. Геоікологічні проблеми Івано-Франківщини та Карпатського регіону. ЕКОР, Івано-Франківськ. сс.124-129 (1998).*
- [18] Л.Д. Белякова, Н.П. Платонова, И. Градил, А. Мароушек. *Сорбционные свойства метакрилатных полимерных сорбентов // Сб. Всес. совет. по сорбентам для хроматографии. ИФБОП ОВЦ, М. сс. 16-17 (1986).*
- [19] Д. Оудиан. *Основы химии полимеров*. Мир, М. 614 с. (1974).

- [20] Е.А. Бектуров, С.Р. Кудайбергенов, Р.Э. Хамзамулина. *Катионные полимеры*. Наука, Алма-Ата 160 с. (1986).
- [21] Н.Є. Котюшко. Кінетика селективного амінування та дослідження модифікованих сорбентів для іонної хроматографії // *Тези н.-т. конф. проф. викл. складу ун-ту*. ІФДТУНГ, Івано-Франківск сс. 109 (1997).
- [22] Л.М. Фразе-Фразенко, В.В. Шибанов, И.Н. Смоленский. Сложные эфиры 3,3'; 4,4'-бензофенонтетракарбоновой кислоты с многоатомными спиртами // *Известия АН Латв.ССР. Сер.химическая.*, 4 Зинатне, Рига. сс. 502-505 (1987).
- [23] J. Ivask, J. Pentchuk. Application of phenylalanine and tyrosine as eluents in ion chromatography, the effect of eluent concentration and pH on the retention time inorganic anions // *Proceedings of the Estonian Academy of sciences. Chem.*, 38(2), Tallinn: EAS. P. 125-129 (1989).
- [24] І.М. Смоленський, Г.П. Зоріна, Котюшко Н.Є.. Локальний фізико-хімічний моніторинг Івано-Франківських поверхневих вод // *Екологічна культура та хімічна екологія в умовах радіації та техногенного забруднення. Зб. матер. міжн. конф.* Знання, К. сс.56-58 (1997).
- [25] Н.Є. Котюшко. Розробка методу йонохроматографічного визначення аніонів мінеральних кислот у водних об'єктах // *Тези н.-т. конф. проф. викл. складу ун-ту*. ІФДТУНГ, Івано-Франківськ. с. 147 (1998).
- [26] Е.Е. Ергожин, С.М. Иманбекова, Е.Ж. Менлигазиев. Синтез эпоксисоединений // *В кн. Химия и физика полимеров*. Наука, Алма-Ата. сс. 34-65 (1984).
- [27] Р. Полюдек-Фабини, Т. Бейрих. *Органический анализ*: Химия, Л. 624 с. (1981).
- [28] *Химическая энциклопедия* //Под ред.И.Л.Кнунянца. В пяти томах. Т.1.М.:Сов.энциклопедия. сс.1209-1210 (1988).
- [29] І.М. Смоленський, Н.Є. Котюшко, Г.П. Зоріна. Методика роздільного визначення йонів трьох- та шестивалентного хрому в водних об'єктах з допомогою високоефективної аніонообмінної хроматографії // *Зб. Геоекотолічні проблеми Івано-Франківщини та Карпатського регіону*. ЕКОР, Івано-Франківськ. сс. 122-123 (1998).
- [30] І.М. Смоленський, Г.П. Зоріна, Н.Є. Котюшко. Дослідження якості та фізико-хімічний моніторинг забруднення проточних та замкнених водних систем в міській зоні господарської діяльності // *Там же*. сс. 87-92 (1998).
- [31] О.А. Гольдина, Ю.С. Кузнецова, Т.Г. Иванова и др. Химические реактивы и высокочистые химические вещества // *Каталог*, 3-е изд. Химия, М. 688 с. (1990).
- [32] А.М. Пакен. *Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы*. Госхимиздат, Л. 963с. (1962).
- [33] І.М. Смоленський, Н.Є. Котюшко, Г.П. Зоріна, В.В. Клід. Термокatalітичне епоксидування та амінокватернізація макропористих сферононих гелей для контролю аеротехногенного забруднення // *Тези доп. XIX Укр.конф.з орг.хімії*. НУЛП, Львів. с. 357 (2001).

I.M. Smolensky, N.E. Kotjuschko

## **Chemically Active Macroporous Oxyethylmetacrilat Gels' Aminquaternization by Guanidin Chlorid (Review)**

*Ivano-Frankivsk National Technikal University of Oil and Gas,  
15Karpatska Str., , Ivano-Frankivsk,76019 Ukraine  
E-mail: [ismolensky@iftung.if.ua](mailto:ismolensky@iftung.if.ua)*

On the basis of syntheses and studied mechanism of the aminquaternization reaction of the oxyethylmetacrylatespheron gels, which were preliminary chemically activated through catalist epoxidizing and selective-aminating, by guanidin chlorid, we received two types of macroporous anion exchanging sorbents with specified properties. We developed methods of the directed synthesis of the quarternized guanidin-aminospheron adducts with kinetically controlled buffer volume within 60÷600 mg-eqv/pH-Gsorb. with the corresponding ranges of lineage, concentrating stationary of pH environment gradient according to the chlorid-anion, and efficiency (1600-4000 HETD) of the mixture separation of mineral acid anion through ionexchanging liquid chromatography.