RZECZPOSPOLITA POLSKA

Urząd Patentowy Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **210668**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **382037**

(22) Data zgłoszenia: **22.03.2007**

(51) Int.Cl.
C08F 8/32 (2006.01)
C08J 3/24 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01)

(54) **Sposób wytwarzania usieciowanych polimerów o niektórych właściwościach cieczy jonowych**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
29.09.2008 BUP 20/08

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
29.02.2012 WUP 02/12

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
ANDRZEJ TROCHIMCZUK, Stary Śleszów, PL
MAGDALENA PILŚNIAK, Wrocław, PL
BARBARA DACH, Wrocław, PL

(74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Halina Winohradnik

PL 210668 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania usieciowanych polimerów, zawierających ligandy, o niektórych właściwościach cieczy jonowych.

Intensywny rozwój nowych technologii chemicznych i metod syntezy chemicznej wiąże się nierozerwalnie z poszukiwaniem dogodnych mediów dla przeprowadzenia reakcji. Często reakcje prowadzi się z udziałem rozpuszczalnika lub rozpuszczalników, którym stawia się różnorodne wymagania dotyczące ich właściwości chemicznych, takie jak np. nie wchodzenie w reakcje z określonymi związkami oraz fizycznych takich jak temperatura wrzenia, prężność par etc. Ze względu na ochronę środowiska i ze względów ekonomicznych rozpuszczalnik powinien zostać zawrócony do procesu lub utylizowany. Wiąże się to z określonymi kosztami i dlatego też poszukuje się innych mediów do przeprowadzania reakcji i w tym kontekście można wymienić nadkrytyczny dwutlenek węgla oraz ciecze jonowe. Te ostatnie, ze względu na znikomą prężność par oraz dużą polarność, są szczególnie intensywnie badane jako media dla przeprowadzania wielu procesów chemicznych. Opis znanych sposobów dotyczących tego zagadnienia znajduje się w publikacji *H. Zhao, S. V. Malhotra, Aldrichimica Acta 2002, 35, 75-83.*

Ze względu na to, że ciecze jonowe charakteryzują się znikomą prężnością par, produkty reakcji prowadzonych w cieczach jonowych oddziela się przez ich oddestylowanie lub przez ekstrakcję. Pierwszy z tych sposobów nie może być stosowany, gdy oddzielany produkt jest wrażliwy na działanie podwyższonej temperatury, a drugi ze sposobów zawodzi, jeśli oddzielany produkt wymaga do ekstrakcji rozpuszczalnika, w którym i ciecz jonowa jest choćby częściowo rozpuszczalna.

Rozwiązaniem obu tych problemów wydaje się być immobilizacja cieczy jonowych na nierozpuszczalnym nośniku. W literaturze chemicznej można znaleźć prace dotyczące immobilizacji cieczy jonowych na takich nośnikach jak krzemionka *Mehnert C.P., et al., J. Am. Chem. Soc, 2002, 124, 12932-12933* i kopolimery styrenu i diwinylobenzenu lub chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu *D. W. Kim. D. Y. Chi Angew. Chem. Int. Ed., 2004, 43, 483-485*. Znany z tej pracy sposób otrzymywania immobilizowanych cieczy jonowych polega na reakcji kopolimeru chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu z 6-chloroheksanolem w obecności wodorku sodu a następnie reakcji tak zmodyfikowanego polimeru z 1-metyloimidazolem. Niedogodnością tego sposobu są bardzo długie czasy reakcji - dwie doby dla reakcji z chloroheksanolem i trzy doby dla reakcji z 1-metyloimidazolem.

Sposób wytwarzania polimerowych żeli o niektórych właściwościach cieczy jonowych, w postaci żywic polimerowych o wzorze ogólnym 1a, w którym A oznacza anion kompensujący ładunek elektryczny żywicy, R_1 oznacza metyl lub grupę amino-propylową, R_2 oznacza wodór, metyl lub grupę tiolową (SH) albo o wzorze ogólnym 1b, w którym n oznacza liczbę 0 lub 1, albo o wzorze 1c, zawierających ligandy, będące pochodnymi 1-metylopiperazyny, 1-metyloimidazolu, 2-merkapto-1-metyloimidazolu, 1,2-dimetyloimidazolu, 1-(3-aminopropylo)imidazolu, 4-(3-aminopropylo)morfoliny, 1-(3-aminopropylo)pipekoliny, 1-(3-aminopropylo)pirolidonu, pirolidyny, 4-tert-butylopirydyny, w stężeniu od 2.0 do 5.0 mmol/g suchego polimeru i o chłonności wody od 0.04 do 5.00 g H_2O/g, polega na tym, że kopolimery chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu lub chlorometylowanych kopolimerów styrenu i diwinylobenzenu, charakteryzujące się strukturą porowatą, ekspandowanego żelu lub żelową, o nominalnej zawartości środka sieciującego od 0.1 do 40% wagowych, poddaje się chemicznej modyfikacji aminami aromatycznymi i ich pochodnymi. Przy czym modyfikację prowadzi się przy użyciu, czystych amin lub ich 5-90% roztworów w wysokowrzących rozpuszczalnikach, w reaktorze mikrofalowym w czasie od 1 do 10 minut, przy mocy reaktora w zakresie od 50 do 500 W, a następnie typowymi metodami wymiany jonowej przeprowadza się otrzymane polimery usieciowane w formę odpowiednich soli, takich jak czterofluoroboranowa, trifluorometanosulfonowa, trifluorooctanowa, p-toluenosulfonowa. Zgodnie z wynalazkiem stosuje się aminy wybrane z grupy obejmującej 1-metyloimidazol, 1,2--dimetyloimidazol, 2-merkapto-1-metyloimidazol, 1-(3-aminopropylo)imidazol, a wysokowrzące rozpuszczalniki są wybrane z grupy obejmującej eter dialkilowy glikolu etylenowego lub eteru dialkilowego glikolu dietylenowego lub eteru dialkilowego glikolu trietylenowego.

Realizacja syntezy w reaktorze mikrofalowym, pozwala na wydatne skrócenie czasu reakcji, nawet do pojedynczych minut.

Otrzymywane w ten sposób żywice polimerowe zawierające ligandy o wzorze 1, będące pochodnymi 1-metylopiperazyny, 1-metyloimidazolu, 2-merkapto-1-metyloimidazolu, 1,2-dimetyloimidazolu, 1-(3-aminopropylo)imidazolu. 4-(3-aminopropylo)morfoliny, 1-(3-aminopropylo)pipekoliny, 1-(3-

-aminopropylo)pirolidonu, pirolidyny, 4-tert-butylopirydyny, wykazują niektóre właściwości cieczy jonowych i charakteryzują się budową jonową, dużą polarnością i jednocześnie hydrofobowością.

Usieciowane polimery o właściwościach cieczy jonowych, według wynalazku, mają zastosowanie przy katalizowaniu niektórych reakcji związków organicznych, jako media reakcyjne i katalityczne w reaktywnej chromatografii oraz do sorpcji i zatężania związków organicznych z fazy wodnej i związków polarnych z faz organicznych np. przy oczyszczaniu paliw.

Przedmiot wynalazku przedstawiony jest w przykładach wykonania:

P r z y k ł a d 1

Kopolimer chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu, zawierający 2% wag. środka sieciującego, posiadający strukturę ekspandowanego żelu, zawierający 5.30 mmol chloru/g suchej masy polimeru, poddaje się modyfikacji za pomocą 1-metyloimidazolu. W tym celu 10 g suchego polimeru umieszcza się na szalce Petriego i dodaje porcjami 25 g 1-metyloimidazolu, a następnie pozostawia się polimer do spęcznienia na czas 1 godziny. Po tym czasie modyfikuje się polimer w reaktorze mikrofalowym, stosując moc 100 W przez 2.5 minut, po czym spęczniany polimer miesza się i kontynuuje reakcję przez 3.5 minut. Po zakończeniu reakcji zawartość szalki przenosi się do kolumny chromatograficznej i odmywa kolejno acetonem, mieszaniną aceton/woda destylowana i wodą destylowaną. Otrzymany polimer o wzorze 2, w którym A oznacza anion kompensujący ładunek elektryczny żywicy, R_1 oznacza metyl, R_2 oznacza wodór, odmywa się stosując kolejno: 1M NaOH, wodę destylowaną, 1M HCl, wodę destylowaną, 1M NaOH i wodę destylowaną aż do zaniku odczynu zasadowego wycieku z kolumny. Zanalizowano zawartość wody w polimerze, będącym w formie wolnej aminy, otrzymano wynik 5.07 g wody/g polimeru. Analiza azotu dała wynik 5.77 mmol N/g polimeru, a zawartość chloru z nieprzereagowanych grup chlorometylowych wyniosła 0.32 mmol Cl/g polimeru.

P r z y k ł a d II

Na szalce Petriego umieszcza się 10 g suchego kopolimeru chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu o strukturze żelowej i nominalnym stopniu usieciowania 0.5 wag. diwinylobenzenu i spęcznia go przy użyciu 30 g 1-metyloimidazolu w czasie 1 godziny. Po tym czasie reakcję prowadzi się w reaktorze mikrofalowym przez 7 minut, przy mocy 200 W. Po zakończeniu reakcji produkt przenosi się do kolumny chromatograficznej i odmywa kolejno acetonem, mieszaniną: aceton/woda destylowana (1:1), wodą destylowaną. Otrzymany polimer, o wzorze 3, w którym A oznacza anion kompensujący ładunek elektryczny żywicy, R_1 oznacza metyl, a R_2 oznacza wodór, odmywa się stosując kolejno: 1M NaOH, wodę destylowaną, 1M HCI, wodę destylowaną. 1M NaOH i wodę destylowaną aż do zaniku odczynu zasadowego wycieku z kolumny. Zanalizowano zawartość wody w polimerze, będącym w formie wolnej aminy, otrzymując wynik 6.81 g wody/g polimeru. Analiza azotu dała wynik 6.34 mmol N/g polimeru, a zawartość chloru z nieprzereagowanych grup chlorometylowych wyniosła 0.28 mmol Cl/g polimeru.

P r z y k ł a d III

5 g kopolimeru otrzymanego jak w przykładzie I, zawierającego ligandy metyloimidazolinowe w ilości 2.88 mmol/g. wstępnie spęcznia się w acetonie i umieszcza się w kolumnie chromatograficznej. Przez kolumnę przepuszcza się acetonowy roztwór kwasu p-toluenosulfonowego (100 mL, 5% w/v) z szybkością 15 objętości złoża na godzinę. Następnie polimer odmywa się od nadmiaru kwasu p- toluenosulfonowego acetonem i suszy w suszarce próżniowej. Oznaczona zawartość azotu i siarki wyniosła odpowiednio 3.80 i 1.87 mmol/g. Chłonność tego polimeru wyniosła 0.08 g wody/g polimeru.

P r z y k ł a d IV

5 g kopolimeru otrzymanego jak w przykładzie I, zawierającego ligandy metyloimidazolinowe w ilości 2.88 mmol/g, wstępnie spęcznia się w wodzie i umieszcza w kolumnie chromatograficznej. Przez kolumnę przepuszcza się 10% roztwór kwasu trifluorooctowego w ilości 100 mL, z szybkością 20 objętości złoża na godzinę. Następnie polimer odmywa się od nadmiaru kwasu trifluorooctowego wodą destylowaną i suszy w suszarce próżniowej. Oznaczona zawartość azotu 4,30 mmol/g. Chłonność tego polimeru wyniosła 3.88 g wody/g polimeru.

P r z y k ł a d V

Na szalce Petriego umieszcza się 3.12 g suchego kopolimeru chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu o zawartości środka sieciującego 2% wag. i spęcznia się przy użyciu 9.20 g 11% roztworu 2-merkapto-1-metyloimidazolu w eterze dietylowym glikolu dietylenowego. Szalkę przykrywa się szkiełkiem zegarkowym i pozostawia do spęcznienia na czas 1 godziny. Po tym czasie reakcję prowadzi się w reaktorze mikrofalowym przez 10 minut, przy mocy 100 W. Po zakończeniu reakcji produkt przenosi się na szklany lejek ze spiekiem i odmywa się acetonem, mieszaniną: aceton/woda destylo-

wana (1:1), wodą destylowaną. Otrzymaną żywicę z grupami 2-merkapto-1-metyloimidazolinowymi o wzorze 4, w którym A oznacza anion kompensujący ładunek elektryczny żywicy, R_1 oznacza metyl, R_2 oznacza grupę tiolową (SH), charakteryzuje się poprzez oznaczenie chłonności wody, otrzymano wynik 0.51 g wody/g polimeru. Analiza azotu dała wynik 4.20 mmol N/g polimeru, natomiast analiza siarki wykazała 2.19 mmol S/g polimeru. Zawartość chloru z nieprzereagowanych grup chlorometylowych wyniosła 2.05 mmol Cl/g polimeru.

P r z y k ł a d VI

33.0 g kopolimeru chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu o nominalnym stopniu usieciowania 5% wag. spęcznia się przy użyciu 113.7 g (105 cm^3) 1,2-dimetyloimidazolu w czasie 1 godziny. Następnie reakcję prowadzi się w reaktorze mikrofalowym przez 7 minut, przy mocy 100 W. Po zakończeniu reakcji produkt o wzorze 5, w którym A oznacza anion kompensujący ładunek elektryczny żywicy, R_1 oznacza metyl, R_2 oznacza metyl, odmywa się acetonem, mieszaniną: aceton/woda destylowana (1:1), wodą destylowaną. Zanalizowano zawartość wody w otrzymanym produkcie otrzymując wynik 4.76 g wody/g polimeru. Analiza azotu dała wynik 6.11 mmol N/g polimeru, natomiast analiza chloru wykazała jego nieobecność w żywicy, świadczy to o całkowitym podstawieniu aminą atomów chloru w sieci kopolimeru.

P r z y k ł a d VII

5 g kopolimeru otrzymanego jak w przykładzie VI, zawierającego 3.06 mmol ligandu 1,2-dimetyloimidazolinowego w formie wolnej aminy spęcznia się w wodzie, następnie umieszcza się w kolumnie chromatograficznej i przez złoże przepuszcza się 30 mL 10% v/w roztworu soli potasowej kwasu trifluorometanosulfonowego. Nadmiar kwasu odmywa się wodą, polimer zaś suszy się i oznaczono zawartość azotu, która wyniosła 389 mmol/g. Chłonność wody przez polimer w formie soli trifluorometanosulfonowej wyniosła 0.1 g wody/g polimeru.

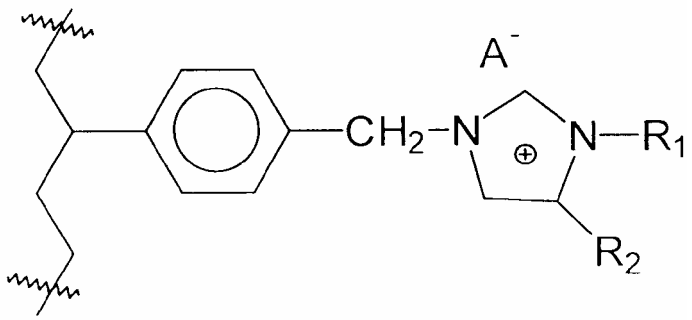
P r z y k ł a d VIII

3.06 g kopolimeru VBC/DVB (2%) umieszcza się na szalce Petriego i dodaje się 11.01 g (10.50 cm^3) 1-(3-aminopropylo)imidazolu. Mieszaninę reakcyjną spęcznia się przez 1 godzinę w temperaturze pokojowej, a następnie modyfikuje w reaktorze mikrofalowym przez 7 minut, przy mocy 100 W. Po zakończeniu reakcji produkt przenosi się na szklany lejek ze spiekiem i odmywa kolejno acetonem, mieszaniną: aceton/woda destylowana (1:1), wodą destylowaną. Żywica z ligandami 1-(3-aminopropylo)imidazolowymi o chłonności wody 0.33 g wody/g polimeru zawiera 6.10 mmol N/g polimeru i 1.90 mmol Cl/g polimeru.

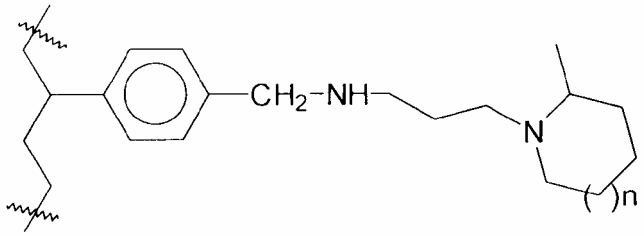
Zastrzeżenie patentowe

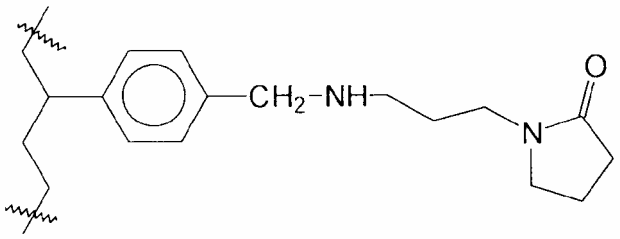
Sposób wytwarzania usieciowanych polimerów o niektórych właściwościach cieczy jonowych, zawierających ligandy, **znamienny tym**, że żywice polimerowe o wzorze ogólnym 1a, w którym A oznacza anion kompensujący ładunek elektryczny żywicy, R_1 oznacza metyl lub grupę aminopropylową, R_2 oznacza wodór, metyl lub grupę tiolową (SH) albo o wzorze ogólnym 1b, w którym n oznacza liczbę 0 lub 1, albo o wzorze 1c, będące pochodnymi 1-metylopiperazyny, 1-metyloimidazolu. 2-merkapto-1-metyloimidazolu, 1,2-dimetyloimidazolu, 1-(3-aminopropylo)imidazolu, 4-(3-aminopropylo)morfoliny-1-(3-aminopropylo)pipekoliny, 1-(3-aminopropylo)pirolidonu, pirolidyny, 4-tert-butylopirydyny, w stężeniu od 2.0 do 5.0 mmol/g suchego polimeru i o chłonności wody od 0.04 do 5.00 g H_2O/g otrzymuje się z kopolimerów chlorku winylobenzylu i diwinylobenzenu lub chlorometylowanych kopolimerów styrenu i diwinylobenzenu, charakteryzujących się strukturą porowatą, ekspandowanego żelu lub żelową, o nominalnej zawartości środka sieciującego od 0.1 do 40% wagowych, które poddaje się chemicznej modyfikacji aminami aromatycznymi, wybranymi z grupy obejmującej 1-metyloimidazol, 1,2-dimetyloimidazol, 2-merkapto-1-metyloimidazol, 1-(3-aminopropylo)imidazol, przy czym modyfikację prowadzi się przy użyciu czystych amin lub ich 5-90% roztworów, w wysokowrzących rozpuszczalnikach wybranych z grupy obejmującej eter dialkilowy glikolu etylenowego lub eteru dialkilowego glikolu dietylenowego lub eteru dialkilowego glikolu trietylenowego, w reaktorze mikrofalowym w czasie od 1 do 10 minut, przy mocy reaktora w zakresie od 50 do 500 W, a następnie typowymi metodami wymiany jonowej przeprowadza się otrzymane polimery usieciowane w formę odpowiednich soli, takich jak czterofluoroboranowa, trifluorometanosulfonowa, trifluorooctanowa, p-toluenosulfonowa.

Rysunki

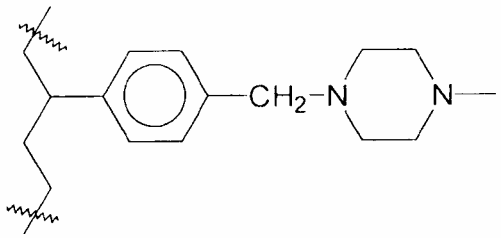


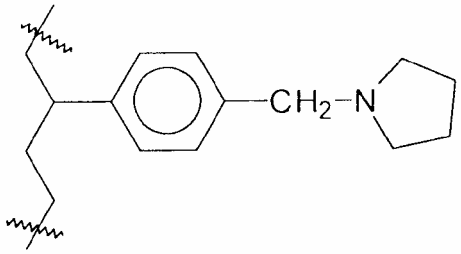
WZÓR 1 a



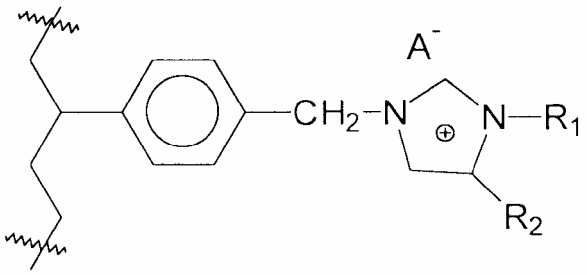


WZÓR 1 b





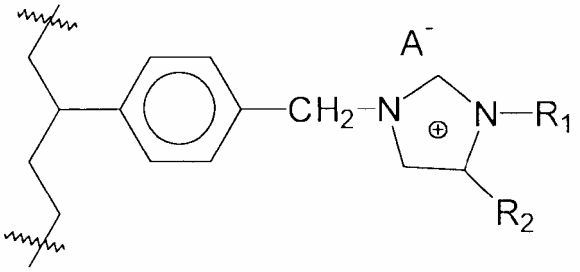
WZÓR 1 c



R_1 = metyl

R_2 = H

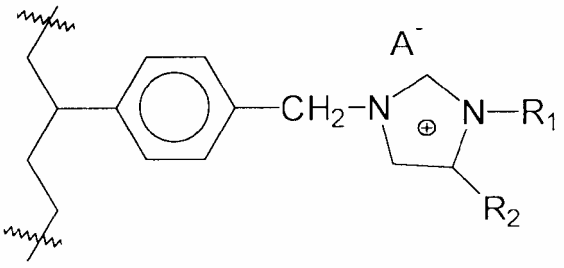
WZÓR 2



R_1 = metyl

R_2 = H

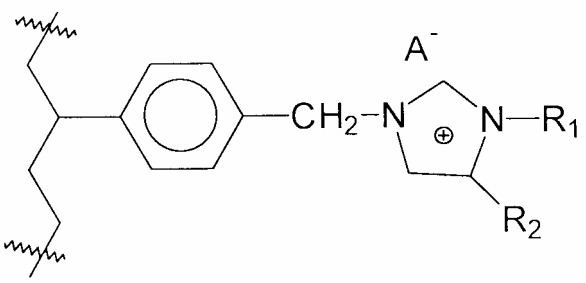
WZÓR 3



R_1 = metyl

R_2 = SH

WZÓR 4



R_1 = metyl

R_2 = metyl

WZÓR 5

Departament Wydawnictw UP RP
Cena 2,46 zł (w tym 23% VAT)