

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 661.183.123.3

<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-5-376-383>

Поступило в редакцию 08.01.2025

Received 08.01.2025

В. В. Матусевич, А. П. Поликарпов, Г. Н. Лысенко, О. И. Исакович

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Республика Беларусь*

**О РОЛИ ГИДРОКСИЛАМИНА В РЕАКЦИИ АМИНИРОВАНИЯ
НИТРОНА-Д ДИЭТИЛЕНТРИАМИНОМ**

(Представлено академиком В. Е. Агабековым)

Аннотация. Проведено аминирование Нитрона-Д 7,754 моляльным водным раствором диэтилентриамина в реакторе, погруженном в масляную баню с температурой 373 К, при различном времени синтеза (0,25–6 ч) в присутствии гидроксиламина (ГА) и в его отсутствие (0,25–16 ч). Определены ионообменные емкости по amino- и карбоксильным группам, зарегистрированы фурье ИК спектры поглощения полученных образцов. Методом жидкостной хроматографии изучена динамика изменения во времени концентрации ГА в аминирующем растворе (без нитрона) и в процессе аминирования нитрона. Концентрация ГА в аминирующем растворе (без нитрона) быстро падает со временем, снижаясь до нуля за 6 ч, и за 2 ч – в присутствии нитрона. Более быстрое снижение концентрации ГА в растворе в присутствии нитрона обусловлено переходом ГА в объем волокна с образованием амидоксимных фрагментов. Присутствие амидоксимов в аминированном волокне подтверждено данными ИК спектроскопии по полосам поглощения при 940 и 912 см⁻¹, относящимся к деформационному колебанию NH₂-групп и валентному колебанию N–O соответственно.

Ключевые слова: Нитрон-Д, аминирование, диэтилентриамин, гидроксиламин, волокнистый анионит ФИБАН АК-22, ионообменная емкость по amino- и карбоксильным группам, амидоксимы

Для цитирования. О роли гидроксиламина в реакции аминирования Нитрона-Д диэтилентриамином / В. В. Матусевич, А. П. Поликарпов, Г. Н. Лысенко, О. И. Исакович // Доклады Национальной академии наук Беларуси. – 2025. – Т. 69, № 5. – С. 376–383. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-5-376-383>

Vasily V. Matusevich, Alexander P. Polikarpov, Galina N. Lysenko, Olga I. Isakovich

Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

**ON THE ROLE OF HYDROXYLAMINE IN THE AMINATION REACTION
OF NITRON-D WITH DIETHYLENETRIAMINE**

(Communicated by Academician Vladimir E. Agabekov)

Abstract. Amination of Nitron-D with 7.754 molal aqueous solution of diethylenetriamine (DETA) was carried out in a reactor immersed in an oil bath with a temperature of 373 K at different synthesis times (0.25–6 hours) in the presence of hydroxylamine (HA) and in its absence (0.25–16 hours). The ion exchange capacities for amino and carboxyl groups were determined, and Fourier IR transmission spectra of the obtained samples were recorded. The dynamics of changes in the concentration of HA in the aminating solution (without nitron) and in the process of nitron amination over time were studied using liquid chromatography. It was found that the concentration of HA in the aminating solution (without nitron) rapidly decreases with time, decreasing to zero in 6 hours and in 2 hours, respectively, in the presence of nitron. A more rapid decrease in the concentration of HA in the solution in the presence of nitron is due to the transition of HA into the fiber volume with the formation of amidoxime fragments. The presence of amidoximes in the aminated fiber is confirmed by IR spectroscopy data for the absorption bands at 940 and 912 cm⁻¹, related to the deformation vibration of NH₂-groups bond and the stretching vibration of N–O, respectively.

Keywords: Nitron-D, amination, diethylenetriamine, hydroxylamine, fibrous anion exchange resin FIBAN AK-22, ion exchange capacity for amino and carboxyl groups, amidoximes

For citation. Matusevich V. V., Polikarpov A. P., Lysenko G. N., Isakovich O. I. On the role of hydroxylamine in the amination reaction of Nitron-D with diethylenetriamine. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2025, vol. 69, no. 5, pp. 376–383. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2025-69-5-376-383>

Введение. Добавка солей гидроксиламина (ГА) в реакции аминирования волокна полиакрилонитрила (ПАН) водными растворами полиаминов позволила значительно сократить время синтеза, необходимое для достижения заданной обменной емкости получаемого ионита¹.

Однако механизм ускоряющего действия ГА неясен. Хемосорбционные волокна на основе ПАН, в том числе материалы ФИБАН [1], производятся в опытно-промышленном масштабе. Введение нового реагента, а именно ГА, в реакцию аминирования ПАН требует нового подхода к оптимизации процесса получения таких ионообменных волокон на основе учета всех особенностей ГА как аминирующего агента, знания механизма его действия.

Вопрос о механизме действия ГА в реакции модификации ПАН азотсодержащими основаниями исследовался в [2]. В результате изучения процесса аминирования ПАН гидразином, гексаметилендиамином и 1,1-диметилгидразином в присутствии ГА было качественно показано, что в конце реакции в реакционном растворе ГА присутствует. На этом основании было сделано заключение о том, что при аминировании ПАН аминами ГА является катализатором [2; 3].

Утверждение о том, что при аминировании ПАН аминами ГА является катализатором не согласуется с нестойкостью ГА в щелочной среде, в которой он легко диспропорционирует, а также, являясь сильным восстановителем, окисляется кислородом воздуха [4]. Количественных данных о содержании ГА в реакционном растворе в ходе реакции аминирования нитрона полиаминами, насколько нам известно, в литературе нет.

Актуальным является вопрос о том, насколько идентичны продукты аминирования ПАН полиаминами, полученные с ГА и без него. В принципе, ГА как аминирующий агент должен входить в состав продуктов реакции наряду с основным полиамином. В этом случае ионообменное волокно будет содержать в качестве функциональных групп не только аминогруппы основного амина, но и амидоксимные фрагменты как результат присоединения ГА. Однако имеющееся в литературе предположение о ГА как катализаторе эту возможность исключает. В литературе нет сведений о присутствии амидоксимов в продуктах аминирования ПАН полиаминами в присутствии ГА.

Цель работы – исследование механизма действия ГА при аминировании Нитрона-Д (нитрона) водным раствором диэтилентриамина (ДЭТА) путем изучения динамики изменения концентрации ГА в реакционном растворе по мере роста емкости волокна по amino- и карбоксильным группам в зависимости от времени реакции и ИК спектроскопического исследования получаемых продуктов.

Выбор системы нитрон, ДЭТА, вода, ГА обусловлен тем, что на основе этой рецептуры производится один из востребованных продуктов – волокнистый ионит ФИБАН АК-22 [1].

Материалы и методы исследования. Исходное волокно нитрон произведено на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан», Беларусь. Оно имело толщину 0,33 текс и представляло собой тройной сополимер акрилонитрила, метилакрилата и Na-соли 2-акриламидо-2-метилпропансульфокислоты в соотношениях (мас. %) 90,14 : 8,92 : 0,94. Степень кристалличности исходного нитрона составляла 12,8 % и была определена на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия).

ДЭТА (чистота 99,5 %) поставлен Huntsman Holland BV (ННВВ), Нидерланды, ГА в виде сульфата $(\text{GA})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ произведен на ОАО «Гродно Азот», Беларусь.

Аминирование проводили в реакторе, погруженном в масляную баню с температурой $373 \pm 0,2$ К, с обратным холодильником, в атмосфере аргона.

¹ Патент BY 15904, МПК C08J 5/20 (2006.01), D01F 11/06 (2006.01). Способ получения волокнистого полиамфолита: № а 20101010: заявлено 01.07.2010: опубл. 30.06.2012 / Солдатов В. С., Косандрович Е. Г., Мицкевич Д. Е., Жилинская А. В., Полховский Е. М.; заявители Ин-т физ.-орг. химии Нац. акад. наук Беларуси; ООО «ИМТ» (BY) // Афіцыйны бюлетэнь. – 2012. – № 3. – С. 133.

Аминирующий водный раствор имел моляльность по ДЭТА, равную 7,754. Количество реагентов на синтез: нитрон – 0,6 г, аминирующий раствор – 6 см³, (ГА)₂H₂SO₄ – 0,12 г (для серии с ГА).

Было проведено две серии опытов: «нитрон + ДЭТА + H₂O + (ГА)₂H₂SO₄» и «нитрон + ДЭТА + H₂O».

В продутом аргоном растворе ДЭТА растворяли (ГА)₂H₂SO₄ и затем добавляли нитрон.

После синтеза реакционный раствор с ГА отжимался из волокна и анализировался на жидкостном хроматографе Agilent 1200, соединенном с масс-спектрометром Agilent 6410 Triple Quad с колонкой 150 × 4,6 мм, размер частиц 5 мкм Zorbax Eclipse XDB C18 (Agilent). Подвижная фаза А – 0,05 %-ный раствор трифторуксусной кислоты (ТФУК) в деионизованной воде, фаза В – ацетонитрил. Для идентификации ГА использовали экстрагированные ионные хроматограммы для m/z 34 ([M + H]⁺).

Волокно после синтеза отмывали дистиллированной водой до pH 6,0–6,5, сушили при 343 К до постоянной массы. Эти образцы были исследованы методом ИК спектроскопии. Для определения емкости навеску аминированного волокна заливали на сутки избытком 0,5 N раствора HCl и отмывали дистиллированной водой до отсутствия ионов хлора в промывных водах (проба с дифенилкарбазоном и Hg²⁺).

Обменная емкость по амино- и карбоксильным группам в (OE_{ам} и OE_{карб}), а также содержание хлора (C_{Cl}[–]) в образцах проводилось по методике, описанной в [5].

Для времени синтеза 0,25–6 ч повторность опытов – не менее четырехкратной, погрешности определения OE_{ам}, OE_{карб} и C_{Cl}[–] рассчитаны при доверительной вероятности 0,95.

ИК спектры регистрировали на фурье ИК спектрофотометре Nicolet iS50 производства фирмы Thermo Scientific (США) при спектральном разрешении 4 см^{–1} и накоплении 512 сканов. Запись и обработку спектров осуществляли с помощью программного обеспечения OMNIC 9.0. Для регистрации ИК спектра волокно измельчали и прессовали с KBr.

Образец АО был получен аминированием нитрона при 363 К 5,5 %-ным водным раствором (ГА)₂H₂SO₄, нейтрализованного гидроксидом натрия (1,084 мг-экв. NaOH/мг-экв. (ГА)₂H₂SO₄). Предварительно нитрон был в течение 2 мин активирован 1M раствором NaOH при 363 К по методике [6]. Время реакции 3 ч, модуль ванны 20. Характеристики полученного образца следующие: OE_{ам} = 4,8 мг-экв/г, OE_{карб} = 2,56 мг-экв/г, C_{Cl}[–] – 0,60 мг-экв/г.

Результаты и их обсуждение. Из полученных данных (таблица) видно, что добавление (ГА)₂H₂SO₄ в аминирующий раствор ускоряет образование амино- и карбоксильных групп, а также увеличивает содержание хлора в образцах. Без ГА накопление аминокрупп, карбоксильных групп и хлора в волокне практически не происходит первые два часа, процесс аминирования не идет. С ГА накопление ионообменной емкости по аминокруппам в волокне заметно уже через 0,5 ч, а образование карбоксильных групп запаздывает и становится заметным после 1 ч синтеза.

Характеристики образцов нитрона, аминированных ДЭТА при 373 К и различном времени синтеза

Characteristics of nitron samples aminated with DETA at 373 K and different synthesis times

Время синтеза, ч Synthesis time, hours	OE _{ам} , мг-экв/г* EC _{ам} , mg-eq/g*		OE _{карб} , мг-экв/г* EC _{карб} , mg-eq/g*		C _{Cl} [–] , мг-экв/г* C _{Cl} [–] , mg-eq/g*	
	без ГА without hydroxylamine	с ГА with hydroxylamine	без ГА without hydroxylamine	с ГА с ГА with hydroxylamine	без ГА without hydroxylamine	с ГА с ГА with hydroxylamine
0,25	0,05 ± 0,05	0,10 ± 0,08	0,18 ± 0,18	0,10 ± 0,08	0,05 ± 0,05	0,07 ± 0,03
0,5	0,09 ± 0,04	0,39 ± 0,23	0,05 ± 0,03	0,05 ± 0,03	0,06 ± 0,04	0,15 ± 0,05
1	0,13 ± 0,08	0,94 ± 0,18	0,08 ± 0,07	0,08 ± 0,07	0,05 ± 0,02	0,61 ± 0,11
2	0,05 ± 0,05	2,4 ± 0,58	0,09 ± 0,07	0,37 ± 0,15	0,02 ± 0,04	1,41 ± 0,41
4	0,52 ± 0,05	4,70 ± 0,34	0,25 ± 0,13	0,88 ± 0,14	0,40 ± 0,04	2,87 ± 0,16
6	0,96 ± 0,28	6,20 ± 0,11	0,34 ± 0,06	1,03 ± 0,04	0,48 ± 0,07	4,14 ± 0,21
16	5,8	–	1,2	–	3,4	–

П р и м е ч а н и е: * – величины OE_{ам}, OE_{карб}, C_{Cl}[–] относятся к навеске 1 г аминированного нитрона в частично Cl[–]-форме.

N o t e: * – the values of EC_{ам}, EC_{карб}, C_{Cl}[–] refer to a sample of 1 g of aminated nitron in partial Cl[–] form.

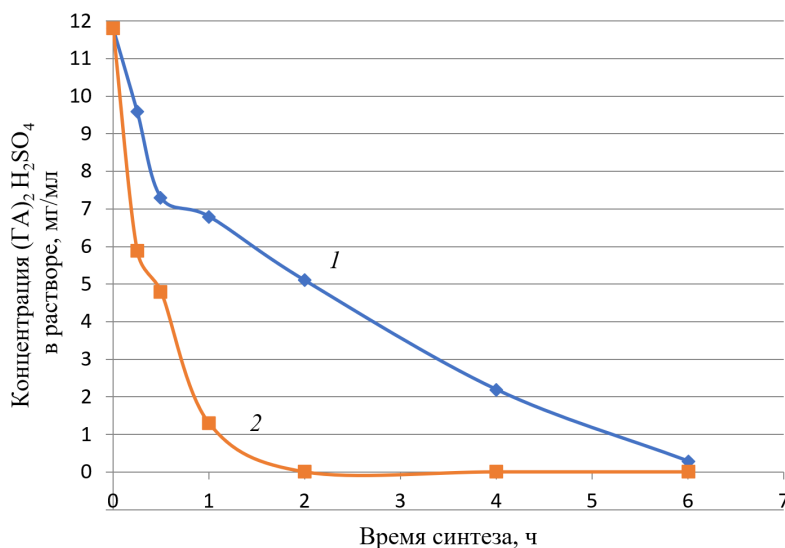


Рис. 1. Зависимость концентрации $(\text{ГА})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ в реакционном растворе от времени синтеза: 1 – «ДЭТА + H_2O + $(\text{ГА})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ », 2 – «нитрон + ДЭТА + H_2O + $(\text{ГА})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ ». Концентрация ДЭТА – 7,754 м, объем раствора – 6 мл, масса нитрона – 0,6 г (для системы 2), масса $(\text{ГА})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ – 0,12 г, 373 К

Fig. 1. Dependence of the concentration of $(\text{HA})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ in the reaction solution on the synthesis time: 1 – «DETA + H_2O + $(\text{HA})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ », 2 – «nitron + DETA + H_2O + $(\text{HA})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ ». DETA concentration – 7.754 m, solution volume – 6 ml, mass of nitron – 0.6 g (for system 2), mass of $(\text{HA})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ – 0.12 g, 373 K

Высокую емкость аминированного волокна по аминок группам возможно получить и без ГА, но для этого требуется в 2,5 раза большее время (16 ч) по сравнению с синтезом с ГА.

Для оценки динамики разложения ГА в ходе синтеза была исследована зависимость концентрации ГА в реакционном растворе от времени для двух систем: «нитрон + ДЭТА + H_2O + $(\text{ГА})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ » и аминирующего раствора «ДЭТА + H_2O + $(\text{ГА})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ ».

Обнаружено, что свежеприготовленный водный раствор ДЭТА с ГА имел концентрацию 12 мг $(\text{ГА})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ /мл, что значительно ниже исходной концентрации 20 мг/мл. Это говорит о высокой скорости разложения ГА в водном растворе ДЭТА при комнатной температуре уже на стадии приготовления раствора. С началом нагрева реактора с реакционной смесью концентрация ГА в растворе продолжает падать, снижаясь до нуля за 6 ч, а в присутствии нитрона – за 2 ч. Различие в ходе кривых 1 и 2 на рис. 1 может объясняться тем, что в присутствии нитрона в дополнение к реакциям разложения и окисления ГА в фазе раствора происходит поглощение ГА волокном.

На основании полученных кривых можно оценить количество ГА, перешедшего в нитрон, следующим образом. В 6 мл исходного аминирующего раствора в начальный момент времени содержится 72 мг $(\text{ГА})_2\text{H}_2\text{SO}_4$. По истечении 2 ч синтеза концентрация $(\text{ГА})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ в растворе в отсутствие нитрона равна 5,1 мг/мл или, в расчете на весь объем раствора, ~31 мг. В то же время в присутствии нитрона после 2 ч синтеза концентрация $(\text{ГА})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ в растворе равна нулю. Можно предположить, что 31 мг $(\text{ГА})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ прошел в объем нитрона и прореагировал с нитрильными группами [7; 8]. Это количество $(\text{ГА})_2\text{H}_2\text{SO}_4$ эквивалентно 0,62 ммоль ГА/г нитрона (ионообменная емкость по амидоксимным группам OE_{ao1}). Чтобы сравнить OE_{ao1} с общей емкостью по аминок группам $\text{OE}_{\text{ам}}$ из таблицы следует учесть увеличение исходной массы нитрона (привес) за счет присоединения ДЭТА и за счет присутствия в анализируемых образцах хлора. Привес (Р) образца, полученного с ГА за 6 ч, составляет 93 % [9], концентрация C_{Cl^-} – 4,14 мг-экв/г аминированного образца (таблица). Используя соотношения

$$\text{OE}_{\text{ao2}} = \text{OE}_{\text{ao1}} / (1 + \text{P} / 100 + m_{\text{Cl}^-}) \text{ и } \text{C}_{\text{Cl}^-} = m_{\text{Cl}^-} / (35,5(1 + \text{P} / 100 + m_{\text{Cl}^-})),$$

где m_{Cl^-} – масса хлора на 1 г исходного нитрона; OE_{ao2} – ионообменная емкость по амидоксимным группам в расчете на г аминированного образца в частичной Cl^- -форме, получаем значение

$OE_{ao2} \sim 0,27$ ммоль ГА/г для аминированного образца в частично Cl^- -форме с емкостью по аминогруппам 6,2 мг-экв/г, по карбоксильным группам – 1,03 мг-экв/г.

В принципе, существует возможность улетучивания ГА из реакционной среды через обратный холодильник вместе с выделяющимся в ходе реакции аммиаком и парами воды, так как система не является закрытой. Проверка этого предположения путем пропускания выделяющихся в ходе реакции (аминирование в течение 6 ч с ГА) газов через раствор ТФУК и анализа этого раствора на наличие ГА дала отрицательный результат.

Были зарегистрированы ИК спектры всех образцов, представленных в таблице, исходного нитрона и образца АО.

ИК спектр нитрона (рис. 2, спектр 1) является типичным для полиакрилонитрила и основные полосы поглощения (ПП) согласуются с литературными данными [10].

Спектры образцов, синтезированных без ГА, имели следующие особенности.

В интервале $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ проявляются ПП $1672, 1597\text{ см}^{-1}$, их интенсивность в зависимости от времени синтеза меняется слабо. Максимального значения по интенсивности эти ПП, в отличие от образцов с ГА, достигают при времени синтеза 16 ч (рис. 2, *b*, спектр 2), что согласуется с увеличением обменной емкости по аминогруппам. При этом в ИК спектре значительно уменьшается интенсивность ПП 2242 см^{-1} , относящейся к нитрильной группе, что объясняется расходом этих групп на образование 2,2'-имино(этиламин) акриламидных групп в результате присоединения ДЭТА к полимерной цепи. На рис. 2 из этой серии представлен только спектр образца, полученного аминированием нитрона в течение 16 ч, имеющего емкости по амино- и карбоксильным группам, сравнимые с таковыми для опыта при 6 ч с ГА (таблица).

В присутствии ГА с увеличением времени синтеза до 2 ч постепенно растет поглощение в интервалах $3500\text{--}3000$ и $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ с формированием и более четким проявлением дополнительной структуры в спектре при 2 ч синтеза (рис. 2, *b*, спектр 5). Одновременно уменьшается интенсивность ПП при 2242 и 1735 см^{-1} . ПП при 2242 см^{-1} относится к проявлению колебания

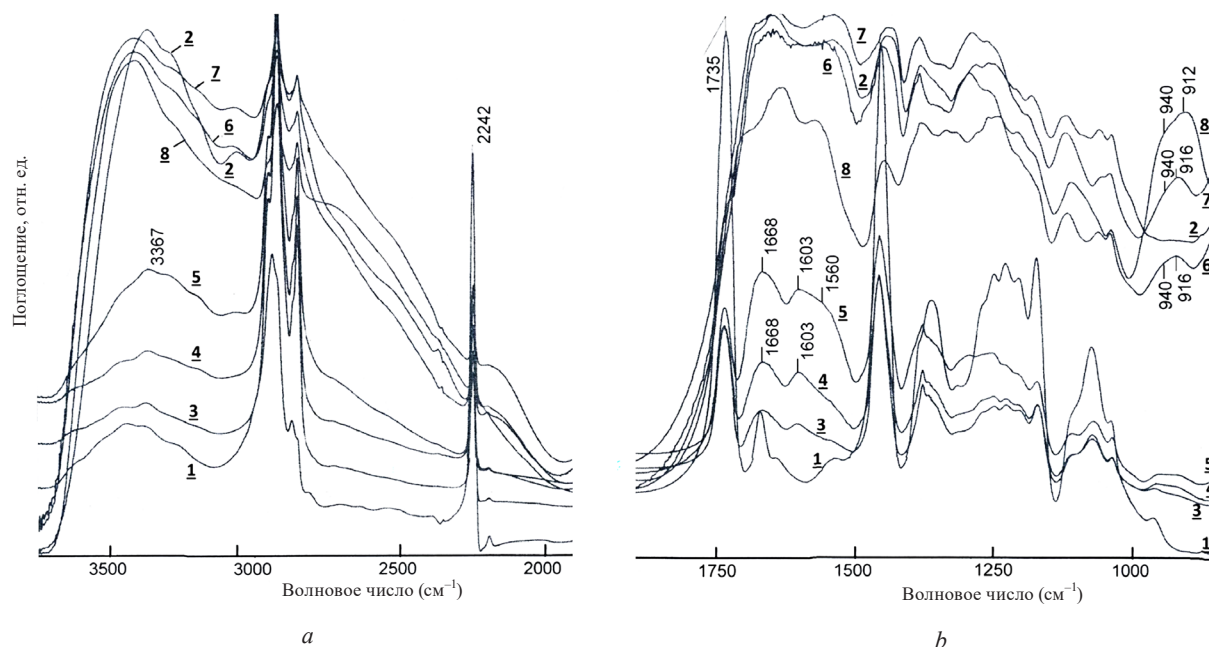


Рис. 2. ИК спектры нитрона (*a* – в области $3750\text{--}1900\text{ см}^{-1}$, *b* – в области $1900\text{--}850\text{ см}^{-1}$), аминированного ДЭТА с ГА, в зависимости от времени синтеза (ч): 3 – 0,5; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 4; 7 – 6, и без ГА: 2 – 16. Спектр 1 – исходный нитрон, 8 – образец АО

Fig. 2. IR spectra of nitron (*a* – in the region of $3750\text{--}1900\text{ см}^{-1}$, *b* – in the region of $1900\text{--}850\text{ см}^{-1}$), aminated by DETA with HA at different synthesis time (hours) (3 – 0.5; 4 – 1; 5 – 2; 6 – 4; 7 – 6) and without HA (2 – 16). Spectrum 1 – initial nitron, 8 – AO sample

нитрильной группы $-\text{C}\equiv\text{N}$ и уменьшение ее интенсивности происходит по мере накопления обменной емкости $\text{OE}_{\text{ам}}$ волокна. Падение интенсивности ПП 1735 см^{-1} , характерной для проявления колебания связи $\text{C}=\text{O}$ сложноэфирной группы метилакрилата (рис. 2, *b*) со временем, свидетельствует о протекании гидролиза сложноэфирной группы и накоплении карбоксильных групп [11]. При 6 ч синтеза эта ПП полностью исчезает из спектра. Проявление карбоксильных групп проявляется в интервале $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, *a*, спектры 6, 7) и появлением плеча с высокочастотной стороны ПП 1668 см^{-1} (рис. 2, *b*, спектры 6, 7).

С течением времени синтеза увеличивается поглощение и в интервале $1700\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ (рис. 2, *b*). Согласно [11] ПП 1668 см^{-1} относится к валентному колебанию связи $\text{C}=\text{N}$, а ПП $1603\text{--}1560\text{ см}^{-1}$ – к деформационным ножничным колебаниям NH_2 -группы. Интенсивность указанных ПП достигает максимума при 6 ч синтеза (рис. 2, *b*, спектр 7).

Амидоксимы могут быть идентифицированы по ПП оксимных ($=\text{CNOH}$) групп: валентные колебания ($\text{O}-\text{H}$) – $3600\text{--}3550\text{ см}^{-1}$; $\text{C}=\text{N}$ – 1665 см^{-1} ; $\text{N}-\text{O}$ – 945 (926) см^{-1} и деформационные колебания NH_2 -групп – 1600 см^{-1} [12–14]. В [14] для оценки содержания оксимных групп в образце ПАН, аминированного ГА, использовали ПП 926 см^{-1} , относящуюся к валентным колебаниям связи $\text{N}-\text{O}$. Из рис. 2 следует, что для исходного нитрона и образца, аминированного 16 ч без ГА (рис. 2, *b*, спектры 1, 2) поглощение в интервале $950\text{--}900\text{ см}^{-1}$ отсутствует. В свою очередь, в присутствии ГА с увеличением времени синтеза до 1 ч проявляется широкая слабая ПП $940\text{--}910\text{ см}^{-1}$, достигающая максимальной интенсивности при 6 ч со сформированным максимумом при 942 см^{-1} и признаками асимметрии, более выраженной в образце АО (рис. 2, *b*, спектр 8), у которого в этом интервале наблюдается частично перекрывающийся дублет при 940 и 912 см^{-1} . Эти ПП относятся к деформационному маятниковому колебанию NH_2 -групп [11] и валентному колебанию $\text{N}-\text{O}$ соответственно. Почти полное совпадение по форме ПП для образца АО и образца, полученного аминированием нитрона в течение 6 ч с ГА, подтверждает присутствие в аминированном волокне оксимных групп.

Сравнение ИК спектров образцов с близкой обменной емкостью, полученных аминированием нитрона без ГА (время синтеза 16 ч), и в присутствии ГА (время синтеза 6 ч), представленных на рис. 2, показывает хорошее совпадение этих двух спектров во всей исследованной области, за исключением интервала $950\text{--}900\text{ см}^{-1}$, где находятся ПП амидоксимных структур.

Заключение. Полученные результаты свидетельствуют о том, что ГА ускоряет (активирует) не только реакцию ДЭТА с нитроном с образованием 2,2'имино(этиламин) акриламидных групп, но и реакции образования в волокне карбоксильных групп за счет щелочного гидролиза нитрильных групп и омыления сложноэфирных групп метилакрилата. За 6 ч синтеза в присутствии ГА образуется значительно больше аминокрупп и существенно больше карбоксильных групп, чем в отсутствие ГА при том же времени синтеза. Падение интенсивности ПП 1735 см^{-1} , относимой к проявлению колебания связи $\text{C}=\text{O}$ карбонильной группы метилакрилата (рис. 2, *b*), в интервале времени 0,25–6 ч говорит о протекании реакции омыления сложноэфирной группы и накопления карбоксильных групп в волокне в присутствии ГА. В отсутствие ГА такой эффект достигается лишь за 16 ч (рис. 2, *b*, спектр 2).

В процессе синтеза наблюдается падение концентрации ГА в аминирующем растворе как с нитроном, так и без него, но с разной скоростью. В присутствии нитрона ГА исчезает из раствора через 2 ч, частично разлагаясь, а частично переходя в объем волокна, а в растворе без нитрона на это требуется не менее 6 ч.

ИК спектры аминированных с ГА образцов демонстрируют при большом времени синтеза в области $950\text{--}900\text{ см}^{-1}$ присутствие амидоксимных структур.

Полимераналогичные превращения нитрона с участием ГА дают продукты, отличающиеся по составу (за счет амидоксимов) от продуктов, полученных без ГА. Приблизительная оценка содержания амидоксимов в ионообменном волокне ФИБАН АК-22, полученном с ГА, дает величину содержания амидоксимов $0,27\text{ ммоль/г}$ аминированного волокна с общей обменной емкостью по аминокруппам $6,2\text{ мг-экв/г}$. Это относительно небольшое по сравнению с общей обменной емкостью волокна по аминокруппам количество амидоксимов вряд ли будет сказываться заметным образом на ионообменных или сорбционных свойствах ФИБАН АК-22, но может генерировать

аммиак (при переходе амидоксима в гидроксамовую кислоту [6]) или окислов азота (в результате окисления оксимной группы кислородом [14]) при хранении или практическом применении.

При аминировании нитрона полиаминами в присутствии ГА в опытно-промышленном масштабе следует учитывать нестойкость ГА в щелочной среде.

Список использованных источников

1. Химически активные волокна для очистки воздушных и водных сред ФИБАН. – URL: <https://ifoch.by/research/fiban/> (дата обращения: 03.01.2025).
2. Механизм каталитического влияния гидроксилamina на реакцию полиакрилонитрила с азотсодержащими основаниями / Д. А. Гафурова, Д. Н. Шахидова, М. Г. Мухамедиев, Г. И. Мухамедов // Журнал физической химии. – 2014. – Т. 88, № 11. – С. 1851–1854.
3. Каталитический способ получения полиамфолитов на основе полиакрилонитрильного волокна / П. В. Нестерон, Е. Г. Косандрович, Л. Н. Шаченкова, Т. А. Коршунова // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сeryя хімічных навук. – 2014. – № 4. – С. 80–87.
4. Брикун, И. К. Гидразин и гидроксилamin и их применение в аналитической химии / И. К. Брикун, М. Т. Козловский, Л. В. Никитина. – Алма-Ата, 1967. – 175 с.
5. Оценка факторов, влияющих на сорбцию диоксида серы волокнистыми анионитами ФИБАН / Г. В. Медяк, А. А. Шункевич, А. П. Поликарпов [и др.] // Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Сeryя хімічных навук. – 2021. – Т. 57, № 1. – С. 101–108. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-101-108>
6. Гафурова, Д. А. Физико-химические особенности процесса модификации волокна нитрон гидроксилaminом / Д. А. Гафурова, Д. Н. Шахидов // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. – 2016. – № 1. – С. 159–166.
7. New materials and technologies for environmental engineering. Part I. Syntheses and structure of ion exchange fibers / V. Soldatov, L. Pawlowski, A. Shunkevich, H. Wasag. – Lublin, 2004. – 127 p.
8. Модифицирование полиакрилонитрила и волокон на его основе гидроксилaminом / Д. А. Кулински, А. В. Емец, В. В. Котецкий, Л. А. Вольф // Химические волокна. – 1976. – № 6. – С. 21–22.
9. Особенности новой технологии получения волокнистого анионита ФИБАН АК-22 на основе использования гидроксилamina / В. В. Матусевич, А. П. Поликарпов, В. И. Грачек [и др.] // Альтернативные источники сырья и топлива (АИСТ-2023): тез. докл. IX Междунар. науч.-техн. конф., 17–20 окт. 2023 г., г. Минск: в 2 ч. – Мн., 2023. – С. 68–70.
10. Яворский, И. А. ИК-спектроскопическое исследование термопревращений полиакрилонитрила в газовых средах / И. А. Яворский, А. П. Барина // Химические волокна. – 1989. – № 2. – С. 21–25.
11. Беллами, Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М., 1963. – 590 с.
12. Reusch W. Infrared Spectroscopy / W. Reusch // Virtual Textbook of Organic Chemistry. Michigan State University. Archived from the original on 21 June 2010. Retrieved 6 July 2009. – URL: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virttxtjml/introl.htm> (date of access: 20.12.2024).
13. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических молекул / К. Наканиси; пер. с англ. – М., 1965. – 216 с.
14. Юн, Лю. Восстановительные свойства амидоксимной хелатной непряженной ткани / Лю Юн, Ю. Руовен, Х. Узен // Высокомолекулярные соединения. – 1993. – Т. 35, № 4. – С. 422–426.

References

1. *Chemically active fibers for air and water purification FIBAN* (in Russian). – URL: <https://ifoch.by/research/fiban/> (date of access: 03 January 2025).
2. Gafurova D. A., Shakhidova D. N., Mukhamediyev M. G., Mukhamedov G. I. The mechanism of the catalytic effect of hydroxylamine on the reaction of polyacrylonitrile with nitrogen-containing bases. *Zhurnal fizicheskoi khimii = Journal of Physical Chemistry*, 2014, vol. 88, no. 11, pp. 1851–1854 (in Russian).
3. Nesterenok P. V., Kosandrovich E. G., Shachenkova L. N., Korshunova T. A. Catalytic method for synthesis of polyampholytes from (poly)acrylonitrile fiber. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2014, no. 4, pp. 80–87 (in Russian).
4. Brikun I. K., Kozlovsky M. T., Nikitina L. V. *Hydrazine and hydroxylamine and their application in analytical chemistry*. Alma-Ata, 1967. 175 p. (in Russian).
5. Medyak G. V., Shunkevich A. A., Polikarpov A. P., Pansevich V. V., Akulich Z. I. Evaluation of factors affecting the sorption of sulfur dioxide by FIBAN fibrous anion exchangers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 1, pp. 101–108 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-1-101-108>
6. Gafurova D. A., Shahidova D. N. Physical and chemical features modification of “nitron” fiber by hydroxylamine. *Vestnik Tverskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Khimiya = Bulletin of Tver State University. Series: Chemistry*, 2016, no. 1, pp. 159–166 (in Russian).
7. Soldatov V., Pawlowski L., Shunkevich A., Wasag H. *New materials and Technologies for Environmental Engineering. Part I. Syntheses and Structure of ion exchange fibers*. Lublin, 2004. 127 p.

8. Kulinski D. A., Emets A. V., Kotetsky V. V., Wolf L. A. Modification of polyacrylonitrile and fibers based on it with hydroxylamine. *Khimicheskie volokna = Chemical Fibers*, 1976, no. 6, pp. 21–22 (in Russian).
9. Matusevich V. V., Polikarpov A. P., Grachek V. I., Lysenko G. N., Isakovich O. I., Medyak G. V., Shunkevich A. A., Akulich Z. I. Features of the new technology for producing fibrous anion exchange resin FIBAN AK-22 based on the use of hydroxylamine. *Al'ternativnye istochniki syr'ya i topliva (AIST-2023): tezisy dokladov IX Mezhdunarodnoi nauchno-tekhnicheskoi konferentsii, 17–20 oktyabrya 2023 g., g. Minsk: v 2 ch* [Alternative sources of raw materials and fuel (AIST-2023): abstracts of the reports IX International scientific and technical conference, Minsk, October 17–20, 2023: in 2 vol.]. Minsk, 2023, pp. 68–70 (in Russian).
10. Yavorsky I. A., Barinova A. P. IR spectroscopic study of thermal transformations of polyacrylonitrile in gaseous media. *Khimicheskie volokna = Chemical Fibers*, 1989, no. 2, pp. 21–25 (in Russian).
11. Bellamy L. J. *The infra-red spectra of complex molecules*. New York, 1975. 433 p. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-6017-9>
12. Reusch W. Infrared Spectroscopy. *Virtual Textbook of Organic Chemistry. Michigan State University. Archived from the original on 21 June 2010. Retrieved 6 July 2009*. Available at: <https://www2.chemistry.msu.edu/faculty/reusch/virt-txtjml/introl.htm> (Accessed 20 December 2024).
13. Nakanishi K. *Infrared Spectra and Structure of Organic Molecules*. Moscow, 1965. 216 p. (in Russian).
14. Yun Liu, Ruoven Yu., Uzen H. Reducing properties of amidooxime chelate non-spun fabric. *Vysokomolekulyarnye soedineniya = High-molecular Compounds*, 1993, vol. 35, no. 4, pp. 422–426 (in Russian).

Информация об авторах

Матусевич Василий Васильевич – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: matus@ifoch.bas-net.by.

Поликарпов Александр Петрович – канд. хим. наук, заведующий лабораторией. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: fiban@ifoch.bas-net.by.

Лысенко Галина Николаевна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: glysenko95@gmail.com.

Исакович Ольга Ивановна – науч. сотрудник. Институт физико-органической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 13, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Matusevich Vasily V. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: matus@ifoch.bas-net.by.

Polikarpov Alexander P. – Ph. D. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: fiban@ifoch.bas-net.by.

Lysenko Galina N. – Ph. D. (Chemistry), Senior Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: glysenko95@gmail.com.

Isakovich Olga Ivanovna – Researcher. Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (13, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).