



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2011116604/04, 26.04.2011

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
26.04.2011

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 26.04.2011

(45) Опубликовано: 20.11.2012 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: SU 829634 A1, 15.05.1981. N.D.Yudina, V.S.Raida, O.L.Vasil'eva, V.V.Deniskin, M.P.Stepanets, A.S.Sitnikov "Aspects of direct iodination of polystyrene in presence of [bis-(TRIFLUOROACETOXY)IODO]BENZENE" Polymer science U.S.S.R, v.31, №6. 1989, p.1318-1323. J.V.Crivello and J.E.Lee "The synthesis and characterization of polymer-bound (см. прод.)

Адрес для переписки:

656049, г.Барнаул, пр. Ленина, 61, комн.106,
Алтайский государственный университет,
отдел инновационного развития и охраны
интеллектуальной собственности

(72) Автор(ы):

Сиянко Пётр Иванович (RU),
Функ Татьяна Валерьевна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Государственное образовательное
учреждение высшего профессионального
образования "Алтайский государственный
университет" (RU)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ИОДПОЛИСТИРОЛА

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к способу получения иодполистирола. Описан способ получения иодполистирола, заключающийся в том, что к раствору полистирола в хлороформе добавляют молекулярный иод, отличающийся тем, что в реакционную смесь прибавляют

трифторуксусную кислоту (ТФУК) (в соотношении 1:5 к хлороформу), 40-45% водный раствор надуксусной кислоты (НУК) в качестве окислителя и выдерживают в течение 1,5 часов при 50-60°C. Технический результат - удешевление процесса и повышение его экологичности. 1 ил., 1 табл., 1 пр.

(56) (продолжение):

diaryliodonium salts and their use in photo and thermally initiated cationic polymerization" Polymer Bulletin, v.16, 1986, p.243-248. JP 2016102 A, 19.01.1990., SU 411098 A1, 15.01.1974.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 467 018** (13) **C1**

(51) Int. Cl.
C08F 8/18 (2006.01)
C08F 8/22 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: 2011116604/04, 26.04.2011

(24) Effective date for property rights:
26.04.2011

Priority:

(22) Date of filing: 26.04.2011

(45) Date of publication: 20.11.2012 Bull. 32

Mail address:

656049, g.Barnaul, pr. Lenina, 61, komn.106,
Altajskij gosudarstvennyj universitet, otdel
innovatsionnogo razvitija i okhrany
intellektual'noj sobstvennosti

(72) Inventor(s):

**Sijanko Petr Ivanovich (RU),
Funk Tat'jana Valer'evna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Gosudarstvennoe obrazovatel'noe uchrezhdenie
vysshego professional'nogo obrazovanija
"Altajskij gosudarstvennyj universitet" (RU)**

(54) **METHOD OF OBTAINING IODINE POLYSTYRENE**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: claimed invention relates to method of obtaining iodine polystyrene. Described is method of obtaining iodine polystyrene, lying in the following: molecular iodine is added to solution of polystyrene in chlorophorm, characterised by addition

to reaction mixture of trifluoroacetic acid (TFAA) (in ratio 1:5 to chlorophorm), 40-45% water solution of peracetic acid (PAA) as oxidiser and keeping for 1.5 hours at 50-60°C.

EFFECT: reduction of process cost and increase of its environmental friendliness.

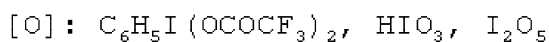
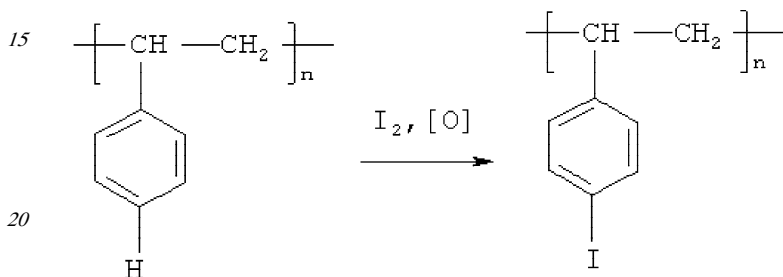
1 dwg, 1 tbl, 1 ex

RU 2 467 018 C1

RU 2 467 018 C1

Изобретение относится к способу получения иодполистирола (ИПС) и предназначено для синтеза полимерсодержащих реагентов поливалентного иода (например, диацетатиодополистирола) - мягких и селективных окислителей, имеющих широкое применение в тонком органическом синтезе, а также химической и фармацевтической отраслях промышленности. К основным преимуществам полимерсодержащих реагентов поливалентного иода следует отнести: легкость отделения от целевых продуктов реакции, возможность регенерации и многократного использования без заметной потери активности, низкая токсичность и высокая взрывобезопасность, экологичность.

Известно несколько методов прямого иодирования полистирола (ПС), основанных на реакции электрофильного замещения действием молекулярного иода в присутствии различных окислителей



Известен способ прямого иодирования полистирола молекулярным иодом в присутствии иодноватой кислоты в качестве окислителя, четыреххлористого углерода и 50%-ной серной кислоты в большом количестве нитробензола (например, 52 г полистирола, 51 г иода, 19 г HIO_3 , 50 мл CCl_4 , 50 мл 50%-ной серной кислоты в 1,5 литрах нитробензола). Реакционную смесь нагревают на масляной бане до 90°C при постоянном перемешивании и выдерживают в этих условиях 40-50 часов. Степень замещения атомов водорода на атомы иода в полимерной цепи составляет 82% (J.V.Crivello, J.L. Lee. Polymer Bulletin, v.16, 1986, p.243-248).

В другом известном способе прямого иодирования полистирола молекулярным иодом, где в качестве окислителя используют пентаоксид иода I_2O_5 в схожих условиях (например, 16 г полистирола, 16 г иода, 6 г I_2O_5 , 40 мл CCl_4 , 30 мл 50%-ной серной кислоты в 0,2 литрах нитробензола при 90°C , в течение 40-50 ч), удается ввести атом иода в 88% звеньев полимерной цепи (Y.Yamada, M. Okawara. Makromol. Chem., v.152, 153, 1972, H.Togo, S.Abe, G.Nogami, M.Yokoyama. Bull. Chem. Soc. Jpn, v.72, 1999, p.2351-2356).

Недостатками данных способов являются:

- 1) использование дорогих окислителей - I_2O_5 и HIO_3 ;
- 2) большое количество органического растворителя - нитробензола;
- 3) длительность проведения реакции;
- 4) высокая температура проведения реакции.

Известен также способ прямого иодирования полистирола молекулярным иодом в присутствии фенилиодозотрифторацетата (ФИТФА) в качестве окислителя. По данной методике полистирол иодируется в хлороформе при комнатной температуре в течение 1-3 часов при эквимольных количествах реагентов или при 10-20%-ном избытке ФИТФА. Степень замещения атомов водорода на атомы иода в звеньях

полистирольной цепи составляет в зависимости от соотношения реагентов 0,5-1 (Е.Б.Меркушев, Г.М.Ковешникова, Н.Д.Юдина. Авторское свидетельство №829634 (СССР), 1981; N.D.Yudina, V.S.Raida, O.L.Vasil'eva, V.V.Deniskin, M.P.Stepanets and A.S.Sitnikov. Polymer Science U.S.S.R., v.31, is.6, 1989, p.1318-1323).

Этот способ наиболее близкий по технической сущности к заявляемому изобретению (прототип). Основным недостатком прототипа является высокая стоимость ФИТФА.

Целью заявляемого способа являются удешевление процесса и повышение экологичности.

Способ получения иодполистирола, заключающийся в том, что к раствору полистирола в хлороформе добавляют молекулярный иод, трифторуксусную кислоту (ТФУК) (в соотношении 1:5 к хлороформу), 40-45% водный раствор надуксусной кислоты (НУК) в качестве окислителя и выдерживают в течение 1,5 часов при 50-60°C.

Заявляемый способ получения иодполистирола достигается за счет использования в качестве окислителя 40-45%-ной надуксусной кислоты, что позволяет отказаться от использования нитробензола, снизить температуру проведения реакции, сократить время реакции и значительно удешевить процесс (НУК в 10 раз дешевле ФИТФА).

Указанные отличительные признаки предлагаемого способа определяют его новизну и существенные отличия, в сравнении с известным уровнем науки и техники в области прямого иодирования полистирола, как способа, позволяющего значительно сократить количество используемых ресурсов и существенно ускорить процесс.

Сущность предлагаемого способа и отличия от прототипа поясняет пример его конкретного осуществления.

Структуру полученного продукта идентифицируют методом ИК-спектроскопии и количественным анализом на иод колбовым методом Шенигера.

Пример. В колбу, снабженную магнитной мешалкой и обратным холодильником, вносят 1,09 г (0,01 моль) полистирола и 25 мл хлороформа. К полученному раствору полистирола прибавляют 1,90 г (0,0075 моль) тонко растертого иода и 5 мл ТФУК. Реакционную смесь нагревают на водяной бане до 50-60°C. При интенсивном перемешивании в реакционный сосуд в течение 20 минут из капельной воронки постепенно добавляют 10 мл 40-45% водного раствора НУК. Реакционную массу выдерживают в течение 1,5 ч до перехода окраски из красно-бурой в желтую. По окончании реакции (рис.1), реакционную смесь промывают дважды водой, затем 5% водным раствором сульфата натрия, высаживают продукт в гексан. И после фильтрования и высушивания получают продукт с выходом 90-96% и степенью замещения водорода атомами иода в звеньях полистирольной цепи 85-90%. ИК: 1005, 816, 759, 700 см⁻¹.

Сравнительная характеристика способов иодирования полистирола приведена в таблице.

Окислитель	Условия проведения реакции иодирования			
	Температура, °С	Время, ч	Степень замещения, %	Растворитель
ФИТФА	18-20	1-3	0,5-1	хлороформ
I ₂ O ₅	90	40-50	0,88	нитробензол
НЮ ₃	90	40-50	0,82	нитробензол
НУК	50-60	1,5	0,8-0,9	смесь ТФУК: хлороформ (1:5)

Формула изобретения

Способ получения иодполистирола, заключающийся в том, что к раствору полистирола в хлороформе добавляют молекулярный иод, отличающийся тем, что в реакционную смесь прибавляют трифторуксусную кислоту (ТФУК) (в соотношении 1: 5 к хлороформу), 40-45% водный раствор надуксусной кислоты (НУК) в качестве окислителя и выдерживают в течение 1,5 ч при 50-60°C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Схема реакции иодирования полистирола

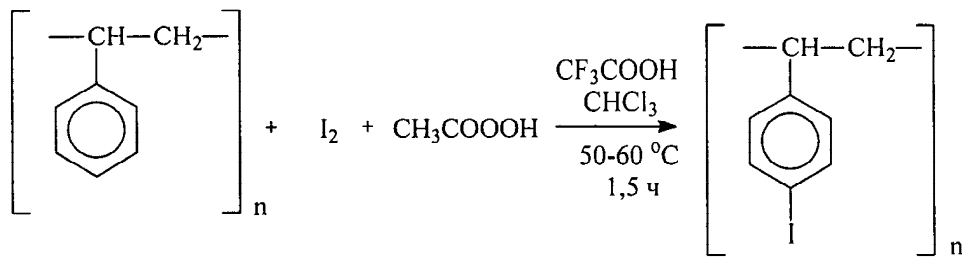


Рис .1