

А.С. Сидиков*

д.х.н., профессор, филиал Российского государственного университета нефти и газа (НИУ) им. И.М. Губкина в городе Ташкент, Ташкент, Республика Узбекистан

*Автор для корреспонденции: sidikov_a@mail.ru

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КРАУН-ЭФИРОВ

Аннотация

Изучены сорбционные свойства синтезированных поликраун-эфиров по отношению к ионам щелочных и переходных металлов. Показано, что для полимеров на основе диаза-дитиа-18-краун-6 и диаза-тетратиа-18-краун-6 характерна наибольшая сорбция ионов Hg^{2+} и Pb^{2+} , что объясняется фактором геометрического соответствия размеров полиэфирного кольца и диаметра катиона. Полимер с моноаза-дитиа-12-краун-4 образует устойчивый комплекс с катионом Ag^+ . Установлено, что на устойчивость комплекса влияют природа катиона и аниона, размер полости макроцикла, структура полимера и природа растворителя. Изучение физико-химических характеристик полученных полимеров показало, что они являются устойчивыми к воздействию различных агрессивных сред. Данные соединения могут быть предложены в качестве высокоселективных сорбентов в гидрометаллургии для сорбции и разделения ионов переходных металлов.

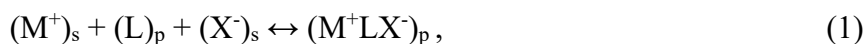
Ключевые слова: высокомолекулярные соединения, макроциклические полиэферы, аза-эферы, тиакраун-эферы, полимерные краун-эферы, сорбционная емкость, статическая обменная емкость

Введение

Целью данного исследования являлось изучение сорбционных свойств и закономерностей комплексообразования иммобилизованных аза-тиа-краун-эфирных соединений с ионами переходных металлов. Наиболее важным свойством полимерных краун-соединений является их способность образовывать устойчивые комплексы. Однако, не уделено достаточного внимания особенностям комплексообразующих азот-и серосодержащих полимерных макроциклов, преимущества которых в качестве сорбентов несомненны.

В связи с этим комплексообразующие свойства иммобилизованных полиаза-тиа-краун-эфиров с ионами переходных металлов исследовали атомно-адсорбционным методом. Образование комплексов в макроциклических лигандах обусловлено электростатическим ион-дипольным взаимодействием катионов с отрицательно заряженными донорными атомами азота и серы, расположенными упорядоченно в краун-эфирном кольце.

Нами подробно исследована устойчивость образующегося металлокомплекса в зависимости от структуры и относительной величины диаметра полости макроцикла и диаметра катиона, природы растворителя и аниона. Реакция комплексообразования катиона Me^{+n} с полимерными краун-эфирами в растворителе S происходит по уравнению (1):



где индексы Р и S указывают на то, что частица находится в растворе соли или на поверхности полимера соответственно. При этом анион X^- соли входит в состав ионной пары $(\text{M}^+\text{LX}^-)_{\text{p}}$ или же находится в двойном электрическом слое, компенсируя заряд комплекса Me^{+n} с поликраун-эфиром [1]. Константа равновесия к этого процесса описывается обычным уравнением адсорбции (2):

$$K = \frac{J_{ML}}{J_M J_L} \cdot \frac{[ML]}{[M] \cdot [L]} \quad (2)$$

где J_{ML} , J_M , J_L – коэффициенты активности комплекса, катиона и реагента соответственно.

Для выяснения влияния степени структурного соответствия катион-макроцикл на селективность полимерных краун-эфиров определяли их сорбционные емкости в водной среде и метилового спирта.

Материалы и методы

Экспериментальная часть

СИНТЕЗ АЗА-И ТИАКРАУН-ЭФИРОВ ПО МЕТОДУ КЕЛЛОГА

В двухлитровой трехгорлой колбе, снабженной мешалкой, двумя синхронно капаящими капельными воронками, системой для ввода инертного газа и обратным холодильником, суспендировали 1,43 г (4,4 ммоль) карбоната цезия в 500 мл сухого ДМФА. Полученную смесь нагревали до 50°C и при энергичном перемешивании медленно (~12 ч) добавляли из капельных воронок раствор 0,376 г (4 ммоль) 1,2-этандитиол в 100 мл ДМФА и раствор 0,924 г (4 ммоль) бис (2-бромэтил)амин в 100 мл ДМФА. Раствор упаривали досуха в вакууме, остаток многократно экстрагировали хлористым метиленом, экстракт упаривали досуха. Выход 1,10-диаза-4,7,13,16-тетратиа-18-краун-6 (ДАТТ18К6) 45%, с температурой плавления 90-92°.

Точно так же были получены и другие 15 и 18 членные политиаазамакроциклические мономеры.

СИНТЕЗ АЗОТ- И СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРНЫХ КРАУН-ЭФИРОВ

Полимерные азот- и серосодержащие поликраун-эфиры получали в среде ДМФА прививкой краун-соединений к хлорметилованному полистиролу, сшитому п-ДВБ (2 масс. %), содержащие хлора 7,6-8,5 ммоль на 1 г полимера. Для получения полимеров с выходом, определенной набухаемостью и сорбционной емкостью в трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, механической мешалкой, термометром, помещали хлорметилованный сополимер стирола и ДВБ в виде желтых гранул 4,0 г (18,4 ммоль С1), а также ДМФА 20-25 мл. После набухания полимера в течение суток добавляли 1,10-диаза-4,7,13,16-тетратиа-18-краун-6 4,84 краун-эфира (22,08 ммоль КЭ). При интенсивном перемешивании в течение 4-5 часов реакционную смесь нагревали при 95°C. После чего, прекратив перемешивание смесь оставляли при комнатной температуре в течение 10 часов.

Продукт реакции отфильтровывали, фильтрат промывали в диоксане и в дистиллированной воде с последующей сушкой готового продукта. Выход составляет 46,51% от теоретического. По аналогичной методике проводили иммобилизацию моноаза-4,10-дитиа-12-краун-4 (МАДТ12К4); 1,10-диаза-4,7-дитиа-18-краун-6 (ДАДТ18К6); 1,10-диаза-4,7,13-трита-18-краун-6 (ДАТТ18К6).

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПОЛИМЕРА

Комплексообразующие свойства полимерных краун-эфиров изучали по отношению к ионам щелочных и переходных металлов из растворов соответствующих «х.ч.» нитратных и галоидных солей. В качестве растворителей использовали дистиллированную воду, метиловый и этиловый спирты, ацетонитрил, а также смесь воды с ацетонитрилом различных составов. Все образцы полимерных краун-эфиров перед каждой серией опытов высушивали в вакуум-сушильном шкафу до постоянной массы.

Для определения сорбционной емкости поликраун-эфиров в колбу Эрленмейера помещали навеску полимера 0,2 г взвешенную с точностью до 0,0002 г, затем вносили

100 мл раствора соли соответствующего металла с концентрацией 0,2 г/л. После непрерывного перемешивания в течение 24 часов отбирали аликвотную часть и определяли остаточную концентрацию ионов металлов. Для определения концентрации катионов щелочных металлов применяли метод пламенной фотометрии. Сорбционную емкость полимера определяли [2] по следующей формуле:

$$COE = \frac{V \cdot (C_0 - C_k)}{g}, \quad (87)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов металла в растворе, ммоль/см³;
 C_k – конечная концентрация ионов металла в растворе, ммоль/см³;
 V – общий объем раствора, см³;
 g – масса навески, г;
 COE – сорбционная емкость поликраун-эфиров, ммоль/г.

Результаты и обсуждение

Циклические полиаза-тиакраун эфиры имеют большее сродство к ионам тяжелых и переходных металлов, чем к ионам щелочных и щелочноземельных металлов. Они образуют устойчивые комплексы с ионами тяжелых и переходных металлов, потому что атом серы как донор является более мягким основанием, чем атом кислорода. Строение и состав синтезированных иммобилизованных полимеров подтверждены данными ИК-спектроскопии и элементного анализа (таблица 1).

В ИК-спектре синтезированных тиаазамакроциклов имеются частоты (см⁻¹), характерные для краун эфирных групп: 1130, С-О-С алифатического ряда и дуплет полос 3330-3430, соответствующие для N-H связи. Здесь также обнаружены частоты для валентных колебаний связи С-S-С в области 660-680. ИК-спектры исходных, промежуточных и конечных продуктов снимали на спектрометре UR-20 в тонком слое на стекле из NaCl или KBr, в таблетках с KBr (200 мг KBr и 2 мг вещества).

Таблица 1 – Элементный состав и данные поглощения ИК-спектроскопии синтезированных полимерных краун-эфиров

Поликраун-эфир	Брутто-формула	C, %	H, %	N, %	O, %	S, %	ИК-спектр, см ⁻¹ ,		
							C-O-C	C-N-C	C-S-C
МАДТ12К4	C ₁₇ H ₂₅ NOS ₂	64,1	8,3	3,9	4,2	19,5	1040	1120	685
ДАДТ18К6	C ₂₁ H ₃₄ N ₂ O ₂ S ₂	6,3	8,6	6,2	8,1	16,8	1090	1140	680
ДАТТ15К5	C ₁₉ H ₃₀ N ₂ S ₃	60,2	8,1	7,0	-	24,8	1100	1130	670
ДАТТ18К6	C ₂₁ H ₃₄ N ₂ S ₄	56,7	7,2	5,9	-	30,2	1010	1125	675

Данные о сорбционной емкости иммобилизованных полиаза-тиакраун-эфиров моноаза-4,10-дитиа-12-краун-4 (МАДТ12К4), 1,10-диаза 4,7-дитиа-18-краун-6 (ДАДТ18К6), 1,10диаза-4,7,13-три-тиа-15-краун-5 (ДАТТ15К5), 1,10-диаза-4,7,13,16-тетра-тиа-18-краун-6 (ДАТТ18К6) представлены в таблицах 2, 3.

Таблица 2 – Сорбционные характеристики иммобилизованных полиаза-тиакраун-эфиров в воде

Поликраун-эфир на основе	Сорбционная емкость, мг/г				
	Катионы / в водной среде				
	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
МАДТ12К4	28,68	24,73	246,28	475,4	491,95
ДАДТ18К6	32,15	60,19	222,25	429,8	445,53
ДАТТ15К5	41,78	44,53	190,16	370,9	382,74
ДАТТ18К6	32,44	76,44	210,14	404,5	421,52

Из данных таблицы видно, что сорбционная емкость существенно зависит от строения и размера макроцикла, природы катиона, а также числа атомов серы в краун-кольце. В органических растворителях сорбционная емкость полимеров выше, чем в воде. По-видимому, растворитель играет существенную роль в процессах десольватации катионов лиганда, а также сольватации образовавшегося комплекса.

Таблица 3 – Сорбционные характеристики иммобилизованных полиаза-тиакраун-эфиров в метаноле

Поликраун-эфир на основе	Сорбционная емкость, мг/г				
	Катионы / в метаноле				
	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
МАДТ12К4	44,82	42,16	265,68	492	509,22
ДАДТ18К6	48,25	79,28	241,92	448	463,68
ДАТТ15К5	56,14	62,18	209,52	388	401,58
ДАТТ18К6	50,92	92,16	228,96	424	438,84

В наших исследованиях наблюдается соответствие между сорбционной емкостью и содержанием серы в макроцикле. Так, максимальное значение сорбционной емкости проявляется в случае ионов Hg²⁺ и Pb²⁺ с сорбентами, содержащими функциональные группы ДАДТ18К6 и образует устойчивый комплекс с катионом Ag⁺. Она возрастает с увеличением диаметра аниона (J⁻, SCN⁻, COO⁻, пикраты) [3-4].

ЗАВИСИМОСТЬ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПОЛИАЗА-И ТИАКРАУН-ЭФИРОВ ОТ PH СРЕДЫ

Комплексообразующая способность синтезированных нами аза-тиакраун-эфиров в значительной степени зависит от количества атомов серы, участвующих в образовании макроцикла. С увеличением количества атомов серы в макроцикле увеличивается экстракционная емкость по отношению к ионам переходных металлов, таких как серебро, ртуть, свинец. Максимальные селективно-сорбционные характеристики при извлечении из растворов переходных металлов наблюдается у ДАДТ18К6, ДАТТ15К5, ДАТТ18К6.

Металлокомплексы полиаза-тиакраун-эфиров в кислых средах практически не образуются (рисунок 1).

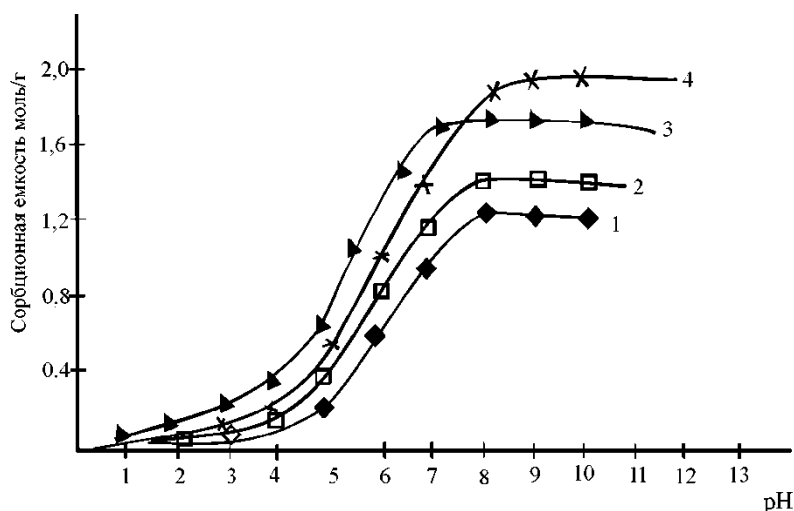


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости полиаза-тиакраун-эфиров от pH среды: 1 – МАДТ12К4; 2 – ДАДТ18К6; 3 – ДАТТ15К5; 4 – ДАТТ18К6

Резкий скачок наблюдается при pH раствора выше 7. Следовательно, в щелочных системах линейная макромолекула имеет вытянутую конфигурацию, что обуславливает доступность NH-C-C-NH фрагментов для катионов. В противном случае, образуемые связи OH....NH стягивают полимерную цепь в довольно сжатый клубок. При этом свободные протоны максимально заполняют полость короновидных циклов. Очевидно, данные явления способствуют потере макроциклами способности образовывать комплексы. На основании вышеизложенного можно сделать выводы о том, что pH раствора предопределяет возможность полиаза-тиакраун-эфиров к регенерации. Это в свою очередь дает возможность их многократного использования без ощутимых потерь экстракционной емкости.

В то же время эффективность комплексообразования определяется такими внешними параметрами как pH среды, температурой, природой растворителя и аниона.

При правильном подборе всех перечисленных условий возможно достижение как высоких сорбционных характеристик полиаза-и тиакраун-эфиров, так и максимально эффективных значений сорбционно-десорбционного баланса. Равновесный характер процессов образования металлокомплексов макрогетероциклов приводит к логическому выводу о регулируемости не только селективного комплексообразования, но и управляемости десорбции. Имобилизованные аза-и тиакраун-эфирные полимеры привлекают внимание исследователей в связи с широкими возможностями их практического использования в качестве эффективных высокоспецифичных комплексообразователей.

Выводы

В данной статье были приведены результаты исследования по синтезу новых комплексообразующих полиаза-тиакраун-эфиров и возможности их использования в различных областях науки и техники. Нами предложены удобные и простые способы получения различных аза-тиакраун-эфиров и полимеров на их основе. Показано, что вероятность образования циклических азатиакраун-эфиров зависит только от условий проведения процесса. На реакционную способность соединений содержащих вторичные амины оказывает влияние размер макроцикла и взаимное расположение в нем гетероатомов. Установлено, что устойчивость комплексов зависит от природы катионов и анионов, размеров полости краун-соединений, структуры полимеров и природы растворителей.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработаны доступные методы получения полимерных полиаза- и полиаза-тиакраун-эфиров, установлены механизмы их образования, выявлены особенности их комплексообразования с ионами переходных металлов. Найдены перспективные области их практического применения. Установлено, что описанные иммобилизованные аза- и азатиакраун-эфирные полимеры могут быть использованы в сорбционной технологии.

Список литературы

1. Ергожин Е.Е., Чалов Т.К. Редкие и благородные металлы: сорбция комплексообразующими ионообменниками. Алматы, 2014, 315с.
2. Барсуков В. И., Краснова А. В. Применение метода атомно-абсорбционной спектроскопии для анализа различного состава воды // Вестник ТГТУ, 2014, №1, С.110-116.
3. Мун Г. А., Нуркеева З. С., Дуболазов А. В. Межмакромолекулярные реакции и интерполимерные комплексы в водных растворах // Вестник КазНУ. Серия химическая, 2005, № 4, С. 129-140.
4. Джумекеева А., Талгатов Э., Ауезханова А., Кенжеева А., Найзабаев А. Комплексообразование ионов палладия (II) с органическими полимерами различной природы // Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026, Т. 466, №1, С.70–82. doi: 10.32014/2026.2518-1491.341.
5. Ахмедсханова Ф. М., Мухамедиев М. Г. Синтез и исследование свойств азот- и серосодержащих комплексообразующих сорбентов // Журнал прикладной химии, 2021, Т. 94, № 8, С. 1012-1019.
6. Байгушева Т. С., Мун Г. А. Стимул-чувствительные комплексообразующие полимеры в процессах разделения жидких сред // Высокомолекулярные соединения. Серия А., 2019, Т. 61, № 4, С. 345-356.
7. Zainal A., Smith R. Recent advances in chelating polymers: Synthesis, properties and industrial applications // Reactive and Functional Polymers, 2026, V. 215, P. 106-120.

References

1. Ergozhin E.E., CHalov T.K. Redkie i blagorodnye metally: sorbciya komplekssoobrazuyushchimi ionoobmennikami. Almaty, 2014, 315s.
2. Barsukov V. I., Krasnova A. V. Primenenie metoda atomno-absorbcionnoj spektroskopii dlya analiza razlichnogo sostava vody // Vestnik TGTU, 2014, №1, S.110-116.
3. Mun G. A., Nurkeeva Z. S., Dubolazov A. V. Mezhmakromolekulyarnye reakcii i interpolimernye komplekсы v vodnyh rastvorah // Vestnik KazNU. Seriya himicheskaya, 2005, № 4, S. 129-140.
4. Dzhumekeeva A., Talgatov E., Auezkhanova A., Kenzheeva A., Najzabaev A. Kompleksoobrazovanie ionov palladiya (II) s organicheskimi polimerami razlichnoj prirody // Academic Scientific Journal of Chemistry, 2026, T. 466, №1, S.70–82. doi: 10.32014/2026.2518-1491.341.
5. Ahmedskhanova F. M., Muhamediev M. G. Sintez i issledovanie svojstv azot- i serosoderzhashchih komplekssoobrazuyushchih sorbentov // ZHurnal prikladnoj himii, 2021, T. 94, № 8, S. 1012-1019.
6. Bajgusheva T. S., Mun G. A. Stimul-chuvstvitel'nye komplekssoobrazuyushchie polimery v processah razdeleniya zhidkih sred // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Seriya A., 2019, T. 61, № 4, S. 345-356.
7. Zainal A., Smith R. Recent advances in chelating polymers: Synthesis, properties and industrial applications // Reactive and Functional Polymers, 2026, V. 215, P. 106-120.

А. С. Сидиков*

х.ғ.д., профессор, sidikov_a@mail.ru, И. М. Губкин атындағы Ресей мемлекеттік мұнай және газ университетінің (ГЗУ) филиалы Ташкент қаласында, Ташкент, Өзбекстан Республикасы

ҚҰРАМЫНДА АЗОТ ЖӘНЕ КҮКІРТ БАР ПОЛИМЕРЛІ ТӘЖ ЭФИРЛЕРІНІҢ СОРБЦИЯЛЫҚ СИПАТТАМАЛАРЫН СИНТЕЗДЕУ ЖӘНЕ ЗЕРТТЕУ

Түйін

Синтезделген поликраун эфирлерінің сілтілік және өтпелі металл иондарына қатысты сорбциялық қасиеттері зерттелді. Диаза-дитиа-18-тәж-6 және диаза-тетратиа-18-тәж-6 негізіндегі полимерлер Hg^+ және Pb^{2+} иондарының ең жоғары сорбциясын көрсететіні көрсетілді, бұл полиэфир сақинасының өлшемі мен катион диаметрі арасындағы геометриялық сәйкестікпен түсіндіріледі. Моноаза-дитиа-12-тәж-4 бар полимер Ag^+ катионымен тұрақты кешен түзеді. Кешеннің тұрақтылығына катион мен анионның табиғаты, макроцикл қуысының өлшемі, полимер құрылымы және еріткіштің табиғаты әсер ететіні анықталды. Алынған полимерлердің физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу олардың әртүрлі агрессивті орталарға төзімді екенін көрсетті. Бұл қосылыстарды гидрометаллургияда өтпелі металл иондарын сорбциялау және бөлу үшін жоғары селективті сорбенттер ретінде ұсынуға болады.

Кілттік сөздер: Жоғары молекулалық қосылыстар, макроциклді полиэфирлер, аза эфирлері, тиакраун эфирлері, полимерлі тәж эфирлері, сорбциялық сыйымдылық, статикалық айырбас сыйымдылығы

A.S. Sidikov*

Doctor of Chemical Sciences, Professor, sidikov_a@mail.ru, Gubkin Branch of the Russian State University of Oil and Gas in Tashkent, Tashkent, Republic of Uzbekistan

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SORPTION CHARACTERISTICS OF NITROGEN- AND SULFUR-CONTAINING POLYMER CROWN ESTERS

Abstract

The sorption properties of synthesized polycrown ethers with respect to alkali and transition metal ions were studied. Polymers based on diaza-dithia-18-crown-6 and diaza-tetrathia-18-crown-6 were shown to exhibit the highest sorption of Hg^{2+} and Pb^{2+} ions, which is explained by the geometric correspondence between the polyether ring size and the cation diameter. The polymer with monoaza-dithia-12-crown-4 forms a stable complex with the Ag^+ cation. It was established that the stability of the complex is affected by the nature of the cation and anion, the size of the macrocycle cavity, the polymer structure, and the nature of the solvent. A study of the physicochemical characteristics of the obtained polymers showed that they are resistant to various aggressive environments. These compounds can be proposed as highly selective sorbents in hydrometallurgy for the sorption and separation of transition metal ions.

Keywords: high molecular weight compounds, macrocyclic polyesters, aza esters, thiacycrown esters, polymer crown esters, sorption capacity, static exchange capacity