

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ / CHEMICAL SCIENCES

Оригинальная статья / Original article

УДК 547-327

DOI: <http://dx.doi.org/10.21285/2227-2925-2018-8-1-35-41>

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И ПОЛОЖЕНИЯ КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНОГО ЗАМЕСТИТЕЛЯ НА СОРБЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЛИАЛКИЛСИЛСЕСКВИОКСАНОВ

© Ю.Н. Пожидаев\*, О.В. Лебедева\*, Г. Бурмаа\*\*

\*Иркутский национальный исследовательский технический университет, 664074, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.

\*\*Институт химии и химической технологии Монгольской академии наук, 210620, Монголия, г. Улан-Батор, ул. Премьер-министра Амара, 1.

*Для извлечения благородных металлов из растворов предложена большая группа органических сорбентов. Особое место в этом ряду занимают кремнийорганические сорбенты. Их сорбционная активность определяется характером функциональной группы и ее положением в полимерной цепи. Рассмотрено влияние природы и положения функционального заместителя на сорбционную активность полиалкилсилсесквиоксанов по отношению к ионам Ag(I) и Au(III) для полимер-гомологов и полимер-аналогов с сульфгидрильными, сульфокислотными, тиоалкиламинными, гуанидиновыми, бигуанидиновыми, малонодиамидными и фталамидными группами. Показано, что при переходе от полиалкилсилсесквиоксанов, содержащих химически активные группы в  $\alpha$ -положении, к их полимер-гомологам, содержащим эти же группы  $\beta$ - и  $\gamma$ -положении, сорбционная активность повышается. Для комплексообразующих полимеров сорбционная активность определяется устойчивостью образующихся хелатных соединений, числом донорно-активных атомов в составе функциональных групп и их пространственной доступностью для образования комплексов.*

**Ключевые слова:** ионообменные и комплексообразующие кремнийорганические полимеры, сорбционная активность, ионы серебра и золота.

**Формат цитирования.** Пожидаев Ю.Н., Лебедева О.В., Бурмаа Г. Влияние природы и положения карбофункционального заместителя на сорбционную активность полиалкилсилсесквиоксанов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2018. Т. 8, N. 1. С. 35–41. DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-35-41

## EFFECT OF THE NATURE AND POSITION OF THE CARBOFUNCTIONAL SUBSTITUENT ON THE SORPTION ACTIVITY OF POLYALKYLSILSESQUIOXANES

© Yu.N. Pozhidaev\*, O.V. Lebedeva\*, G. Burmaa\*\*

\*Irkutsk National Research Technical University, 83, Lermontova St., Irkutsk, 664074, Russian Federation

\*\*Institute of Chemistry and Chemical Technology of the Mongolian Academy of Sciences, 1, Prime Minister Amar Street, 210620, Ulaanbaatar, Mongolia

*An extensive number of organic sorbents can be used for extraction of precious metals from solutions, among which organosilicon sorbents deserve a particular attention. The sorption activity of organosilicon sorbents is determined by the nature of the functional group and its position in the polymer chain. In this study, the effect of the nature and position of the functional substituent on the sorption activity of polyalkylsilsesquioxanes with respect to Ag (I) and Au (III) ions is analyzed for polymer homologues and polymer analogs with sulfhydryl, sulphonic, thioalkylamine, guanidine, biguanidine, malonodiamide and phthalamide groups. It is shown that the sorption activity of the compounds under study increases during a transition from polyalkylsilsesquioxanes, containing chemically active groups in the  $\alpha$ -position, to their polymer homologues, containing these groups in the  $\beta$ - and  $\gamma$ -position. The sorption activity of complexing polymers is determined by the stability of the chelate compounds formed, the number of donor-active atoms in the functional groups and their spatial position facilitating the formation of complexes.*

**Key words:** ion-exchange and complex-forming organosilicon polymers, sorption activity, silver and gold ions

**For citation.** Pozhidaev Yu.N., Lebedeva O.V., Burmaa G. Effect of the nature and position of the carbofunctional substituent on the sorption activity of polyalkylsilsesquioxanes. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya* [Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology]. 2018, vol. 8, no 1, pp. 35–41 (in Russian) DOI: 10.21285/2227-2925-2018-8-1-35-41

## ВВЕДЕНИЕ

Кремнийорганические сорбенты, представляющие собой полимеры силсесквиоксановой структуры с карбофункциональными заместителями, обладают высокой сорбционной активностью и отличаются от органических аналогов химической и термической стабильностью, а также механической прочностью. Гидролитической поликонденсацией трифункциональнозамещенных у кремния кремнийорганических мономеров, сополиконденсацией этих мономеров с тетраэтоксисиланом, а также иммобилизацией ими поверхности минеральных носителей получены материалы, обладающие, в зависимости от строения функциональных групп, ионообменной, комплексообразующей и редокс-итной активностью по отношению к различным элементам [1–3].

Одним из наиболее технологичных методов получения кремнийорганических сорбентов является гидролитическая поликонденсация функциональнозамещенных триалкоксисиланов, продуктом которой являются полимеры трехмерной структуры [4]. Этим методом получены сорбционные материалы, проявляющие

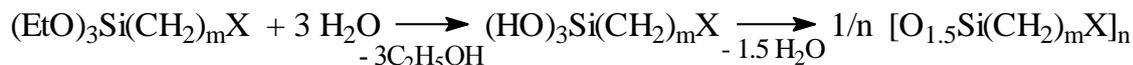
ионообменные и комплексообразующие свойства по отношению к широкому ряду неорганических и органических соединений [5, 6].

Сорбционная активность таких полимеров определяется не только природой химически-активных группировок, но и их положением по отношению к силсесквиоксановому остову полимера.

Выявление некоторых корреляций между природой, а также положением карбофункционального заместителя по отношению к силсесквиоксановому фрагменту и сорбционной активностью в рядах полимер-гомологов явилось целью настоящей работы.

## МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Гидролитическая поликонденсация кремнийорганических мономеров с карбофункциональными заместителями протекает в водной или водно-диоксановой среде при pH 7–8, температуре 20 или 60–70 °C и приводит к соответствующим полиорганосилсесквиоксанам по схемам (1) для несимметричных и (2) для симметричных мономеров:

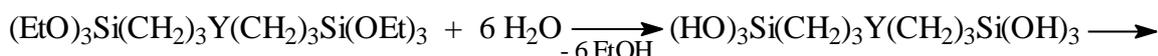


X = SH (**1-3**), SO<sub>3</sub>Na (**4-6**), S(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub> (**7**), S(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> (**8**),

NHC(=NH)NH<sub>2</sub> (**9**), NHC(=NH)NHC(=NH)NH<sub>2</sub> (**10**)

m=1 (**1, 4**), m=2 (**2, 5, 7, 8**), m=3 (**3, 6, 9, 10**)

(1)



Y = NHC(O)CH<sub>2</sub>C(O)NH (**11**), NHC(O)C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>C(O)NH (**12**)

(2)

Синтез сульфокатионитов (**4–6**) общей формулы [O<sub>1.5</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>SO<sub>3</sub>H]<sub>n</sub> осуществлен по схеме (1) путем окислительной гидролитической поликонденсации триалкоксисилилалкантиолов в присутствии пероксида водорода.

Полученные таким методом кремнийорганические полимеры представляют собой твердые, мелкодисперсные вещества с высокоразвитой удельной поверхностью (300–400 м<sup>2</sup>/г). Благодаря сшитой структуре они нерастворимы в воде, растворах минеральных кислот и органических растворителях, термически ста-

бильны до температур 200 °C и более. Сорбционная активность полимеров обусловлена присутствием в их составе N-, O- и S-функциональных заместителей (таблица).

Определение сорбционной активности полимеров по отношению к ионам Ag (I) и Au (III) исследовали статическим методом. Навеску полимеров массой 50 мг интенсивно перемешивали с 50 мл раствора иона металла в соляной Au(III) или азотной Ag(I) кислот с концентрацией 0,5 моль/л. Содержание иона металла в растворе варьировали в интервале 0,05–0,8 мг/мл.

**Строение, удельное содержание функциональных групп и статическая сорбционная емкость по ионам серебра (I) и золота (III) полимер-гомологов и полимер-аналогов  
The structure, specific content of functional groups and static sorption capacity for silver (I) and gold (III) ions of polymer homologues and polymer analogs**

Структурное звено сорбента	Удельное содержание функциональных групп, ммоль/г	Сорбат	CCE, мг/г
$O_{1.5}SiCH_2SH$	10,1	$Ag^+$	119
$O_{1.5}Si(CH_2)_2SH$	8,9	$Ag^+$	142
$O_{1.5}Si(CH_2)_3SH$	7,9	$Ag^+$	154
$O_{1.5}SiCH_2SO_3Na$	5,9	$Ag^+$	15
$O_{1.5}Si(CH_2)_2SO_3Na$	5,5	$Ag^+$	18
$O_{1.5}Si(CH_2)_3SO_3Na$	5,1	$Ag^+$	20
$O_{1.5}Si(CH_2)_3S(CH_2)_2NH_2$	6,4	$Ag^+$	181
$O_{1.5}Si(CH_2)_3S(CH_2)_3NH_2$	5,9	$Ag^+$	47
$O_{1.5}Si(CH_2)_2S(CH_2)_2NH_2$	6,4	$Au^{3+}$	218
$O_{1.5}Si(CH_2)_2S(CH_2)_3NH_2$	5,9	$Au^{3+}$	54
$O_{1.5}Si(CH_2)_3NHC(=NH)NH_2$	6,6	$Ag^+$	148
$O_{1.5}Si(CH_2)_3[NHC(=NH)]_2NH_2$	5,2	$Ag^+$	262
$O_{1.5}Si(CH_2)_3NHC(=NH)NH_2$	6,6	$Au^{3+}$	125
$O_{1.5}Si(CH_2)_3[NHC(=NH)]_2NH_2$	5,2	$Au^{3+}$	284
$O_{1.5}Si(CH_2)_3NHC(O)]_2CH_2$	3,4	$Ag^+$	94
$O_{1.5}Si(CH_2)_3NHC(O)]_2CH_2$	3,4	$Au^{3+}$	34
$O_{1.5}Si(CH_2)_3NHC(O)]_2C_6H_4$	2,9	$Ag^+$	65
$O_{1.5}Si(CH_2)_3NHC(O)]_2C_6H_4$	2,9	$Au^{3+}$	15

По окончании опыта, полимер отделяли от раствора фильтрованием, промывали на фильтре дистиллированной водой. Промывные воды объединяли с основным фильтратом и определяли остаточное содержание ионов металлов спектрофотометрическим методом с хлоридом олова(II) в случае Au (III) или дитизоном в случае Ag (I) [7]. Измерение оптической плотности растворов осуществляли с помощью фотоколориметра КФК-2. Статическую сорбционную емкость (CCE) полимера вычисляли как максимальное содержание металла в единице массы полимера в условиях насыщения. Исходные растворы благородных металлов готовили растворением препаратов  $HAuCl_4 \cdot 4H_2O$ ,  $AgNO_3$  марки «хч» в дистиллированной воде.

Результаты исследования сорбционной активности карбофункциональных полиалкилсилсесквиоксанов (1–12) по отношению к благородным элементам свидетельствуют, что функциональные заместители в составе кремнийорганических сорбционных материалов сохраняют присущие им ионообменные или комплексообразующие свойства. Однако природа функциональных групп полимеров оказывает существенное влияние на их неорганогфильную сорбционную активность. При этом немаловажным фактором является и удаленность функционального заместителя от силсесквиоксанового остова.

В условиях сорбционного извлечения (0,1 моль/л  $HNO_3$ ) ионы  $Ag(I)$  присутствуют в

растворе в виде катионов  $Ag^+$ , способных как к катионообменному взаимодействию с сульфгидрильными (1–3) или сульфокислотными (4–6) группами кремнийорганических катионитов, так и к образованию координационных соединений с тиаалкиламинными (7, 8), гуанидиновыми (9), бигуанидиновыми (10), малонодиамидными (11) и фталамидными (12) группами комплексообразующих сорбентов. В противоположность этому, доминирующей формой  $Au(III)$  в растворах соляной кислоты 0,1 моль/л являются хлоридные комплексы  $AuCl_4^-$ , способные только к хемосорбции с участием комплексообразующих сорбентов. В связи с этим извлечение  $Au(III)$  катионообменными полимерами (1–6) не рассматривалось.

Исследуемые полиалкилсилсесквиоксаны –  $[O_{1.5}Si(CH_2)_nX_3]_m$  или  $[O_{1.5}Si(CH_2)_nY(CH_2)_nSiO_{1.5}]_m$ , где X и Y – ионогенные или комплексообразующие заместители, n = 1–3, содержат карбофункциональные заместители в  $\alpha$ -,  $\beta$ - или  $\gamma$ -положении по отношению к силсесквиоксановому фрагменту. При этом уменьшение числа метиленовых групп между функциональным заместителем и силсесквиоксановым фрагментом, в случае полимер-гомологов, очевидно, приводит к повышению удельного содержания химически активных группировок (см. таблицу). Для большинства органических реагентов (например, экстрагентов) и сорбционных материалов повышение удельного содержания функциональных групп приводит к увеличению

эффективности поглощения извлекаемых элементов. Однако для карбофункциональных полиалкилсилсесквиоксанов такой закономерности не наблюдается.

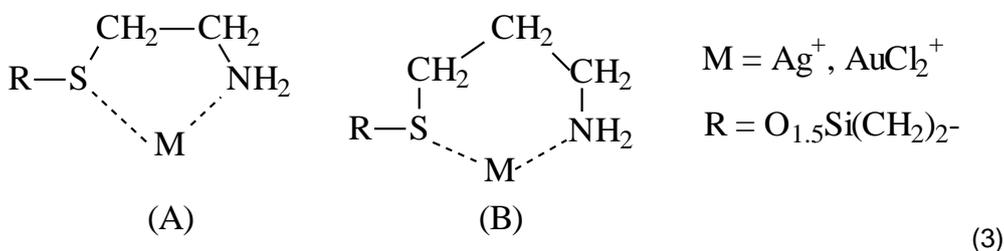
Влияние удаленности функционального заместителя от силсесквиоксанового остова прослеживается в результате сопоставления сорбционной активности полимер-гомологов с тиольными (1–3) и сульфокислотными (4–6) группами по отношению к одноименным ионам Ag(I). Так, при переходе от полиалкилсилсесквиоксанов, содержащих химически активные группы в α-положении (1, 4), к их полимер-гомологам, содержащим эти же группы в β- (2, 5) или γ-положении (3, 6), значения ССЕ повышаются, независимо от строения карбофункциональных групп, условий извлечения и природы извлекаемого элемента (см. таблицу). Наблюдаемая закономерность, вероятнее всего, обусловлена пространственным эффектом силсесквиоксанового фрагмента, экранирующее влияние которого на карбофункциональный заместитель исследованных полимеров уменьшается в той же последовательности. Таким образом наибольшая эффективность извлечения элементов присуща γ-замещенным полипропилсилсесквиоксанам.

Как и для большинства органических сорбентов, значения ССЕ по Ag(I) в случае полимеров с сульфгидрильными группами (1–3) существенно превышают аналогичные величины

для сульфокислотных полимеров (4–6) (см. таблицу). Это связано с более высокой прочностью сульфидных, как органических, так и неорганических, соединений серебра в сравнении с сульфатными комплексами [8].

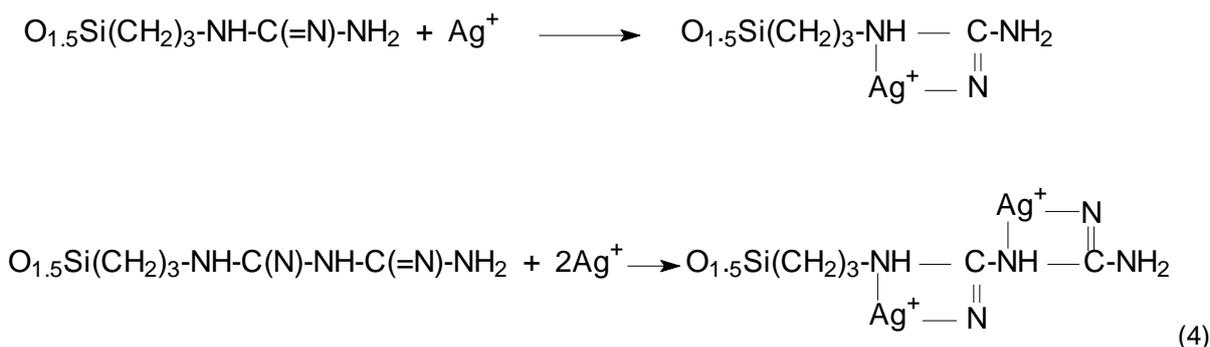
В бифункциональных сорбентах - поли[S-(2-силсесквиоксанилэтилтиоэтиленамин)] (7) и поли[S-(2-силсесквиэтилтиопропиленамин)] (8), два реакционных центра разделены этиленовыми (7) или пропиленовыми (8) мостиками.

При переходе от полимера (7) с тиоэтиленаминовыми группами, характеризующегося высокой сорбционной активностью по отношению к Ag(I) и Au(III), к его полимеру-гомологу (8) с тиопропиленаминовыми фрагментами значения ССЕ уменьшаются (см. таблицу). Это, по-видимому, является следствием понижения стабильности шестичленных хелатных комплексов (B) для полимера (8) по сравнению с пятичленными (A), образующимися в случае полимера (7). Процесс извлечения Au(III) полимерами (7) и (8) сопровождается, по данным элементного анализа, замещением в составе ацидокомплекса AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> двух атомов хлора с сохранением присущего Au(III) координационного числа 4. В случае сорбции Ag(I), для которого характерно координационное число 2, катионы последнего способны к образованию двух координационных связей с атомами серы и азота тиоалкиламиновых групп полимеров (схема 3):



Для полимер-аналогов с гуанидиновыми (9) и бигуанидиновыми (10) группировками, увеличение числа атомов азота в составе функциональной группы, как и следовало ожидать, приводит к повышению значений сорбционной

емкости как для Ag (I), так и для Au (III). Это может быть следствием повышения дентатности лигандов при переходе от гуанидиновых к бигуанидиновым группам, способным к координации с двумя ионами металла одновременно [схема 4, на примере ионов Ag (I)]:





3. Arakaki L.N.H., Nunes L.M., Simoni J.A., Airoidi C. Ethylenediamine anchored on thiol-modified silica gel surface – adsorption of divalent cation and calorimetric data // *J. Colloid and Interface Sci.* 2000. V. 228. N 1. p. 46–51.

4. Voronkov M., Vlasova N., Pozhidaev Yu., Belousova L., Grigoryeva O. Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents // *Polymers for Advanced Technologies.* 2006. V. 17, N 7-8. P. 506–511.

5. Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N., Raspopina O.Yu., Belousova L.I., Voronkov M.G. Polyorganosilsesquioxanes containing carbofunctional groups (NH)<sub>2</sub>C(SO<sub>2</sub>). Synthesis and sorption prop-

erties // *Russian Journal of General Chemistry.* 1999. V. 69, N 9. P. 1391–1394.

6. Pozhidaev Y., Vlasova N., Voronkov M., Vasilyeva I. Determination of noble metals in rocks and ores using adsorbent PSTM-3T // *Advanced Science Letters.* 2013. V. 19, N 2. P. 615–618.

7. Марченко З., Бальцежак М.К. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2007. 711 с.

8. Massey A. G., Thompson N. R. and Johnson B. F. G. *The Chemistry of Copper, Silver and Gold.* Oxford, New York: Pergamon Press, 1973. 197 p.

## REFERENCES

1. Zub Yu. L., Parish R. V. Functionalised polysiloxane sorbents: preparation, structure, properties and use. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1996. vol. 99. pp. 285-299.

2. Espinola J.G.P., Oliveira S.F., Lemus W.E.S., Souza A.G., Airoidi C., Moreira J.C.A. Chemisorption of Cu<sup>II</sup> and Co<sup>II</sup> chlorides and β-diketonates on silica gel functionalized with 3-aminopropyltrimethoxysilane. *Colloids and Surfaces. A.* 2000. vol. 166. pp. 45-50.

3. Arakaki L.N.H., Nunes L.M., Simoni J.A., Airoidi C. Ethylenediamine anchored on thiol-modified silica gel surface – adsorption of divalent cation and calorimetric data. *J. Colloid and Interface Sci.* 2000. vol. 228. no 1. pp. 46-51.

4. Voronkov M., Vlasova N., Pozhidaev Yu., Belousova L., Grigoryeva O. Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents. *Polymers for Advanced Technologies.* 2006. vol. 17.

no 7-8. pp. 506-511.

5. Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N., Raspopina O.Yu., Belousova L.I., Voronkov M.G. Polyorganosilsesquioxanes containing carbofunctional groups (NH)<sub>2</sub>C(SO<sub>2</sub>). Synthesis and sorption properties. *Russian Journal of General Chemistry.* 1999. vol. 69. no 9. pp. 1391-1394.

6. Pozhidaev Y., Vlasova N., Voronkov M., Vasilyeva I. Determination of noble metals in rocks and ores using adsorbent PSTM-3T. *Advanced Science Letters.* 2013. vol. 19. no 2. pp. 615-618.

7. Marchenko Z., Bal'tsezhak M.K. Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize [Photometry range methods in UV and seen areas in the inorganic analysis]. Moscow, Binom. Laboratoriia znaniy, 2007. 711 p. (In Russian).

8. Massey A. G., Thompson N. R., Johnson B. F. G. *The Chemistry of Copper, Silver and Gold.* Oxford, New York: Pergamon Press. 1973. 197 p.

## Критерии авторства

Пожидаев Ю.Н., Лебедева О.В., Бурмаа Г. выполнили экспериментальную работу, на основании полученных результатов провели обобщение и написали рукопись. Пожидаев Ю.Н., Лебедева О.В., Бурмаа Г. имеют на статью равные авторские права и несут равную ответственность за плагиат.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ Принадлежность к организации

**Юрий Н. Пожидаев**  
Иркутский национальный исследовательский технический университет  
Д.х.н., профессор  
pozhid@istu.edu

## Contribution

Pozhidaev Yu.N., Lebedeva O.V., Burmaa G. carried out the experimental work, on the basis of the results summarized the material and wrote the manuscript. Pozhidaev Yu.N., Lebedeva O.V., Burmaa G. have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

## Conflict of interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

## AUTHORS' INDEX Affiliations

**Yuriy N. Pozhidaev**  
Irkutsk National Research Technical University  
Doctor of Chemistry, Professor  
pozhid@istu.edu

**Оксана В. Лебедева**

Иркутский национальный исследовательский  
технический университет  
К.х.н., доцент  
lebedeva@istu.edu

**Oksana V. Lebedeva**

Irkutsk National Research Technical University  
Ph.D. (Chemistry), Associate Professor  
lebedeva@istu.edu

**Гунчин Бурмаа**

Институт химии и химической технологии  
Монгольской академии наук  
К.х.н., старший научный сотрудник  
burmaa\_g@yahoo.com

**Gunchin Burmaa**

Institute of Chemistry and Chemical Technology  
of the Mongolian Academy of Sciences  
Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher  
burmaa\_g@yahoo.com

***Поступила 12.10.2017***

***Received 12 October 2017***