

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 α -положении, к их полимер-гомологам, содержащим эти же группы β - и γ -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 α -position, to their polymer homologues, containing these groups in the β - and γ -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

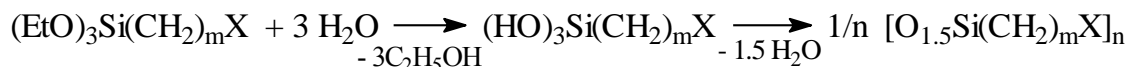
ионообменные и комплексообразующие свойства по отношению к широкому ряду неорганических и органических соединений [5, 6].

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 °С и приводит к соответствующим полиорганилсилсесквиоксанам по схемам (1) для несимметричных и (2) для симметричных мономеров:

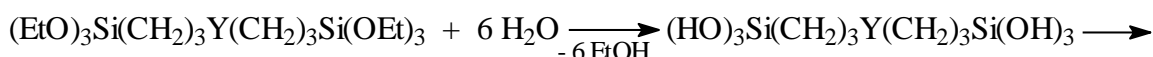


X = SH (**1-3**), SO₃Na (**4-6**), S(CH₂)₂NH₂ (**7**), S(CH₂)₃NH₂ (**8**),

NHC(=NH)NH₂ (**9**), NHC(=NH)NHC(=NH)NH₂ (**10**)

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

(1)



Y = NHC(O)CH₂C(O)NH (**11**), NHC(O)C₆H₄C(O)NH (**12**)

(2)

Синтез сульфокатионитов (**4–6**) общей формулы [O_{1.5}Si(CH₂)_mSO₃H]_n 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 м²/г). Благодаря сшитой структуре они нерастворимы в воде, растворах минеральных кислот и органических растворителях, термически ста-

бильны до температур 200 °С 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	ССЕ, 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 (ССЕ) 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.

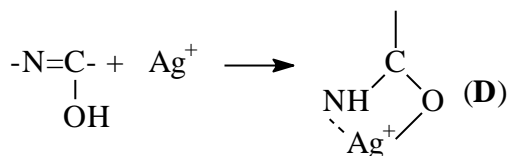
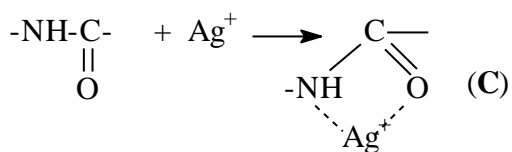
Результаты исследования сорбционной активности карбофункциональных полиалкилсилсесквиоксанов (1–12) по отношению к благородным элементам свидетельствуют, что функциональные заместители в составе кремнийорганических сорбционных материалов сохраняют присущие им ионообменные или комплексообразующие свойства. 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 α -, β - или γ -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

В полимерах (11) и (12) две амидные группы разделены метиленовым (11) или фениленовыми (12) группами. Благодаря известной способности амидной группы к кето-енольной таутомерии, взаимодействие ионов Ag(I) и Au(III) с полимерами (11) и (12) возможно по



(5)

Полимеры (11) и (12) проявляют более высокую сорбционную активность по отношению к ионам Ag(I) (см. таблицу) за счет большей склонности этого металла к образованию как аминных, так и оксо-комплексов [8].

Снижение сорбционной активности полимера (12) с фталамидными группами в сравнении с полимер-аналогом (11) с монодиамидными группами может быть связано как со стерическим фактором присутствия вблизи химически-активных групп объемного фениленового заместителя, так и с заметным понижением

ВЫВОДЫ

1. Сорбционная активность полиалкилсилсекквиоксанов, содержащих однотипные химически активные группы, повышается по мере удаления этих групп от силсекквиоксанового остова. В исследованном ряду полимеров с тиольными и сульфокислотными функциональными группами значения сорбционной емкости по ионам Ag⁺ повышаются при переходе от α- к β- и γ-положению заместителя.

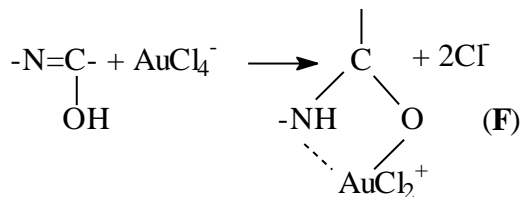
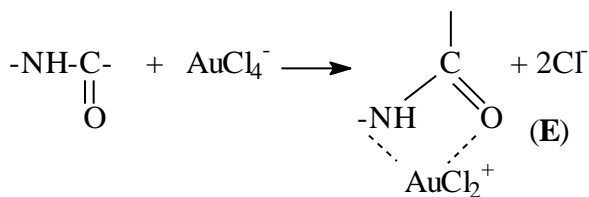
2. Значения сорбционной емкости кремнийорганических полимеров по отношению к

Работа выполнена при финансовой поддержке государственного задания высшим учебным заведениям и научным организациям в сфере научной деятельности (проект 10.5737.2017/6.7) и проекта РФФИ № 18-08-00718.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zub Yu. L., Parish R. V. Functionalised polysiloxane sorbents: preparation, structure, properties and use // *Studies in Surface Science and Catalysis*. 1996. V. 99. P. 285–299.
2. Espinola J.G.P., Oliveira S.F., Lemus

двум направлениям (схемы 5, 6). При этом для катионов Ag(I) образование комплексов (C) и (D) равновероятно. В случае ацидокомплексов AuCl₄⁻ более предпочтительно взаимодействие с кето-формой амидной группы (E):



(6)

удельного содержания амидных групп в полимере (12) (см. таблицу).

В целом наибольшую сорбционную активность по отношению к ионам Ag(I) и Au(III) проявляют кремнийорганические полимеры с бидентатными тиоалкиламинными (7, 8), гуанидиновыми (9) и полидентатными бигуанидиновыми (10) с N- (9,10) и S,N- (7, 8) функциональными группами. Это хорошо коррелируется с высокой способностью ионов Ag(I) и Au(III) к образованию устойчивых комплексов с S,N- функциональными реагентами [8].

Ag⁺ и Au³⁺ коррелируются с устойчивостью соединений этих ионов с неорганическими и органическими лигандами.

3. Для комплексообразующих кремнийорганических полимеров сорбционная активность определяется устойчивостью образующихся хелатных соединений, числом донорно-активных атомов в составе функциональных групп и их пространственной доступностью для образования комплексов. При образовании комплексных соединений в фазе полимера ионы Ag⁺ и Au³⁺ сохраняют характерные значения координационного числа.

This work was supported by an assignment for higher educational institutions and scientific organizations in the field of scientific activity, 10.5737.20176.7, and the project of the Russian Foundation for Basic Research No. 18-08-00718.

W.E.S., Souza A.G., Airoldi C., Moreira J.C.A. Chemisorption of Cu^{II} and Co^{II} chlorides and β-diketones on silica gel functionalized with 3-aminopropyltrimethoxysilane // *Colloids and Surfaces*. A. 2000. V. 166. P. 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. 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)₂C(SO₂). 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^{II} and Co^{II} 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)₂C(SO₂). 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