ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ, 2020, том 56, № 5, с. 485–491

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 547.245:541.183:543.544

ПОВЫШЕНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОХРОМНОГО ЭФФЕКТА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ ДИТИЗОНА

© 2020 г. Е. Н. Оборина[1], *, С. Н. Адамович[1]

[1]*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук, Иркутск, Россия*

**e-mail: summer2006.06@mail.ru*

Поступила в редакцию 14.02.2019 г.
После доработки 28.01.2020 г.
Принята к публикации 04.02.2020 г.

Синтезированы новые кремнийорганические производные дитизона с высокой сорбционной активностью и неселективными металлохромными свойствами. Показана возможность повышения селективности металлохромного эффекта и перспективы их использования в качестве тест-систем.

DOI: 10.31857/S0044185620040191

ВВЕДЕНИЕ

Одним из приоритетных направлений исследования элементоорганических соединений является химия кремнийорганических ионообменных и комплексообразующих сорбентов, развитое в рамках научной школы академика М.Г. Воронкова. Начало этим исследованиям было положено в конце семидесятых годов прошлого века в ходе совместной работы с учеными Института физической химии им. Л.В. Писаржевского АН УССР [1]. Последующие успешные исследования в этой области обобщены в ряде обзорных статей [2–5]. Разработанный в результате этих исследований кремнийорганический сорбент ПСТМ-3 – поли-[бис-(3-силсеквиоксанилпропил)тиокарбамид, благодаря высокой чувствительности и эффективности по отношению к благородным металлам до настоящего времени используется в аналитической практике Академических НИИ и геологоуправлений для определения золота, платины и палладия в бедных геологических объектах [6]. Кремнийорганические сорбенты широко использовались и в совместных исследованиях с Монгольскими учеными для разработки методов определения благородных металлов (сорбент ПСТМ-3) и редкоземельных элементов (кремнийорганические сорбенты с серу- и кислородсодержащими функциональными группировками, например – поли-(3-силсеквиоксанилпропилсульфоновая кислота)) в природных объектах Монголии [7].

К сорбционным материалам такого типа проявляют интерес отечественные и зарубежные ученые. Это работы отечественных авторов последних лет по получению кремнийорганических сорбентов, представляющие собой полимерные кремнийорганические производные иминодиуксусной, иминодипропионовой и фениламинопропионовой кислот [8, 9]. К их числу относится весьма эффективный по отношению к цветным металлам и платине продукт гидролитической сополиконденсации тетраэтоксисилана с 3-аминопропил(триэтокси)силаном и последующего взаимодействия этого полимера с тиоцианатом аммония (схема 1) [10], а также гибридные органо-неорганические сорбенты, содержащие аминопропионатную хелатную группировку, полученные сополиконденсацией тетраэтоксисилана с 3-аминопропил(триэтокси)силаном и рядом модификаторов $MeSi(OEt)_3$, $EtSi(OEt)_3$, $Ti(OEt)_4$, $AlONO_3$, $ZrOCl_2$ и последующим карбоксиэтилированием акриловой кислотой [11–13].

$$Si(OEt)_4 + (EtO)_3Si(CH_2)_3NH_2 \xrightarrow[-EtOH]{H_2O} [2SiO_2SiO_{1.5}(CH_2)_3NH_2]_n + NH_4SCN \xrightarrow[NH_4Cl]{HCl;\ 150°C}$$

$$\longrightarrow [2SiO_2SiO_{1.5}(CH_2)_3NHCSH_2]_n$$

Схема 1.

Эффективную сорбцию металлов из водных растворов их солей MCl_2, где $M = Cu^{2+}$, Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Hg^{2+} продемонстрировал сорбент, полученный гидролитической сополиконденсацией тетраэтоксисилана с продуктом взаимодействия этиленсульфида с 3-аминопропил(триэтокси)силаном [14].

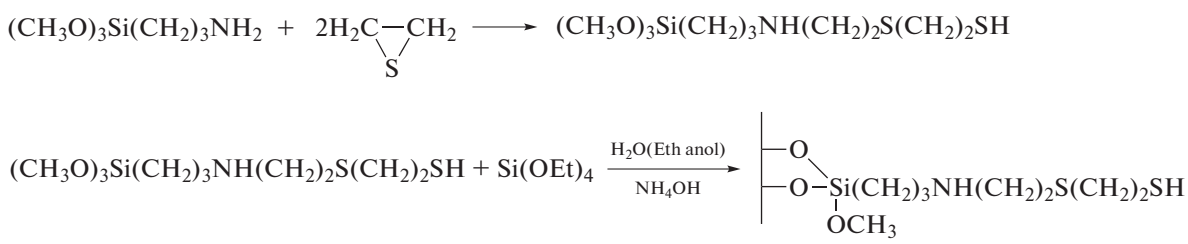

Схема 2.

К числу других работ зарубежных авторов следует отнести и кремнийорганический сорбент, полученный сополиконденсацией тетраэтоксисилана с 3-иодпропил(триметокси)-силаном и последующей реакции с диэтиламиноацетатом (схема 3), или гидролитической сополиконденсацией тетраэтоксисилана с продуктом взаимодействия 3-аминопропил(триэтокси)силана с этилхлорацетатом в растворе соляной кислоты (схема 4) [15, 16].

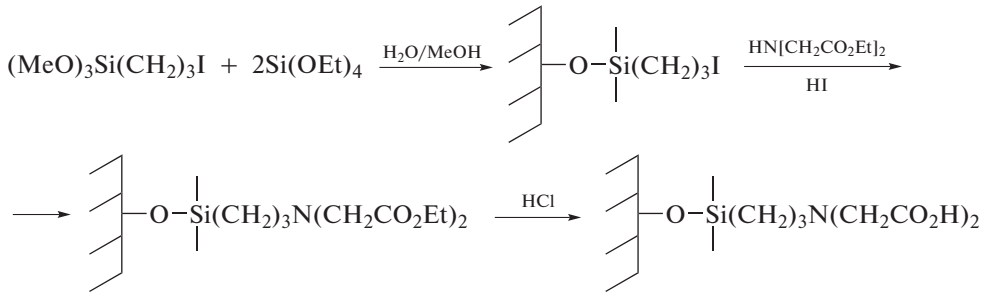

Схема 3.

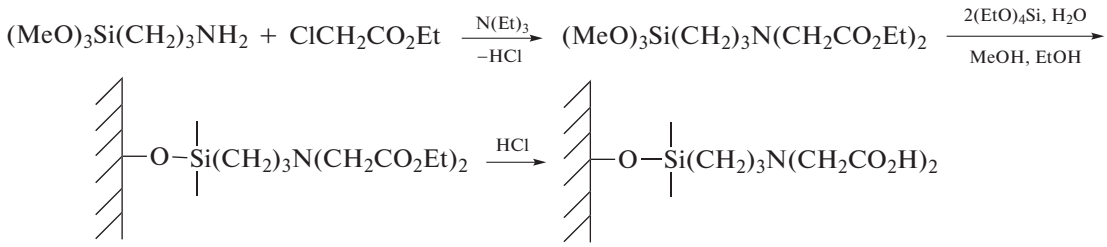

Схема 4.

Широкая серия сорбентов, полученных либо по аналогии со схемой 3 путем гидролитической сополиконденсации тетраалкоксисиланов с карбофункциональными кремнийорганическими мономерами $(RO)_3Si(CH_2)_2X$ (R=Me, Et, X=NH_2, Cl, I) и последующей реакцией образующихся полиорганилсилсесквиоксанов с органическими реагентами, либо путем сополиконденсации тетраалкоксисиланов с кремнийорганическими мономерными соединениями, синтезированными взаимодействием $(RO)_3Si(CH_2)_2X$ с органическими соединениями по аналогии со схемой 4 представлена авторами работ [15–17].

К числу перечисленных работ следует отнести и создание сенсора, чувствительного по отношению к анионам NO_3^-, Cl^-, HCO_3^-, $H_2PO_4^-$, F^-, CH_3COO^-, SO_4^{2-} и представляющего собой сополиконденсат 3-(триметоксисилил)метакрилата и N-(2-аминоэтил)-3-аминопропил(триметокси)силана [17], а также исследования, посвященные изучению путей получения и сорбционных свойств сополиконденсатов тетраэтоксисилана с 3-сульфанилпропил(триметокси)силаном в различных соотношениях [18–21].

Цитированные литературные данные свидетельствуют о несомненном интересе исследователей к

кремнийорганическим сорбентам, представляющим собой сшитые кремнийорганические полимеры или сополимеры – полиорганилсилсесквиоксаны, а также супрамолекулярные структуры в случае нековалентной модификации этих соединений органическими реагентами.

Целью настоящей работы для создания эффективных тест-систем и увеличения селективности их металлохромного эффекта (чувствительности к определенным металлам) являлось изучение принципа замены одного металла в составе реагента на другой.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Развивая эти исследования, реакцией известного аналитического реагента для тест-методов “дитизона” с 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АГМ-9) был синтезирован дитизонат-3-триэтоксисилилпропиламмония **1** и поли-3-силсесквиоксанилпропиламмония дитизонат **2** (Схема 1) [22].

Нами были исследованы металлохромные свойства мономера **1** и полимера **2** [22].

Как и дитизон, **1** и **2** оказались неселективными реагентами, проявив интенсивное окрашивание сразу ко всему ряду исследованных тяжелых Fe(III), Hg(II) и благородных Ag(I), Au(III), Rh(III), Pd(II), Pt(IV) металлов [23].

Для создания эффективных тест-систем требуется увеличение селективности их металлохромного эффекта (чувствительности к определенным металлам).

Мы предположили, что для достижения этой цели пригоден метод конкурентного комплексообразования [24].

Так, введение в состав сорбента какого-либо металла, например, свинца, в соответствии с рядом напряжения (Fe → **Pb** → Rh → Hg → Ag → Pd → → Pt → Au), должно резко ограничивать круг металлов, способных вступать с таким сорбентом во взаимодействие.

В связи с этим, реакцией **1** и **2** с солями свинца нами были синтезированы комплексы **3** и **4** (схема 5).

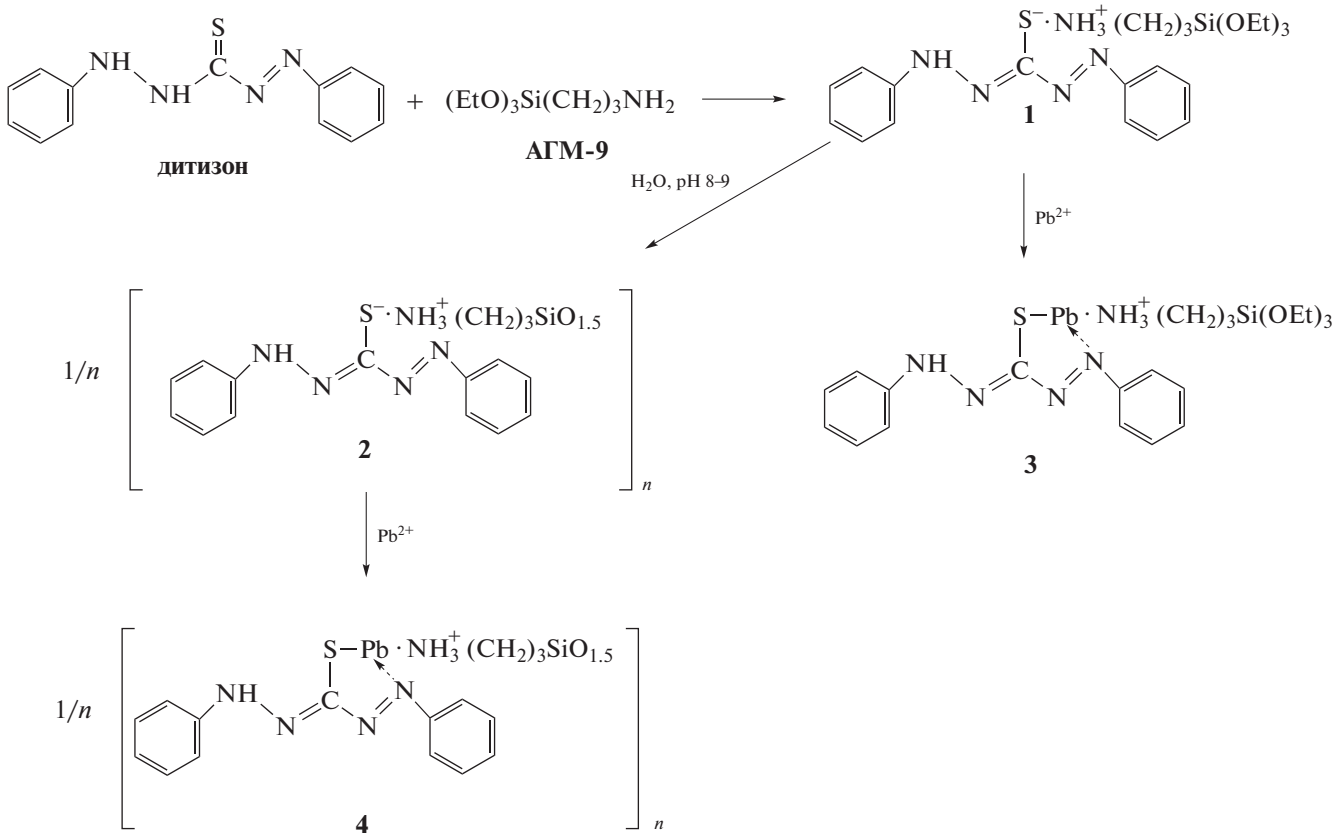

Схема 5.

Исследованы металлохромные свойства комплексов **3** и **4** в сравнении с исходными **1** и **2** (табл. 1).

Как видно из табл. 1, свинцовые комплексы **3** и **4** приобрели интенсивную бордовую окраску только в присутствии ионов железа Fe(III).

Таблица 1. Окраска **1, 2, 3** и **4** и после контакта с исследованными металлами

Ион металла*	Цвет			
	1	**2**	**3**	**4**
Ag(I)	Бежевый	Бежевый	Нет окраски	Нет окраски
Au(III)	Зеленый	Зеленый	Нет окраски	Нет окраски
Pd(II)	Бордовый	Бордовый	Нет окраски	Нет окраски
Rh(III)	Оранжевый	Оранжевый	Нет окраски	Нет окраски
Pt(IV)	Оранжевый	Оранжевый	Нет окраски	Нет окраски
Hg(II)	Желтый	Желтый	Нет окраски	Нет окраски
Fe(III)	Бордовый	Бордовый	**Бордовый**	**Бордовый**

*Среда 3 м. HNO_3 для Ag(I) и Hg(II) или 3 м. HCl для Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Fe(III).

В присутствии Hg(II), Ag(I), Au(III), Rh(III), Pd(II), Pt(IV), которые находятся в ряду напряжения после свинца, комплексы **3** и **4** не окрашиваются.

Спектрофотометрическое определение элементов осуществляли на спектрофотометрах Specol-10 и фотоколориметре КФК-2 с использованием соответствующих методик [25].

Навеску 50 мг полимера интенсивно перемешивали с 50 мл раствора иона металла в соляной (для золота, платины, палладия, родия) или азотной (для серебра, ртути) кислоте. Концентрацию кислоты варьировали в пределах 0.5–0.6 моль/л, а содержание иона металла – в интервале 0.05–0.8 мг/мл. По окончании опыта полимер отделяли от раствора фильтрованием, промывали на фильтре дистиллированной водой. Промывные воды объединяли с основным фильтратом и в них определяли остаточное содержание металлов спектрофотометрическим методом [25].

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 по формуле ССЕ = $(C_0 - C_1)V/m$, где C_0 – начальная концентрация элемента в растворе (моль $л^{-1}$), C_1 – конечная концентрация элемента в растворе при условии полного насыщения им взятой навески полимера (моль $л^{-1}$), V – объем раствора (мл), m – масса полимера (г).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В ИК спектре мономера **1** присутствуют характеристические частоты 3044, 1590, 1215 $см^{-1}$, соответствующие валентным и деформационным колебаниям групп NH, CH_2CH_2, N=N, C–N.

Отсутствует полоса с частотой 1145 $см^{-1}$, характерная для группы C=S, но появляется полоса с частотой 1603 $см^{-1}$ (ν (C=N)), а также полосы поглощения с частотами 3301, 1603, 1499 $см^{-1}$ и дублет 1166 и 1078 $см^{-1}$, характерные для валентных и деформационных колебаний групп N–H в NH_3^+ и Si–O во фрагменте Si–O–Et соответственно.

Аналогичные изменения наблюдаются и в ИК спектре полимера **2** с той разницей, что в области 1124–1028 $см^{-1}$ имеется широкая полоса поглощения, подтверждающая силоксановую структуру соединения.

Наличие в ИК спектре полимера **2** полосы поглощения в области 3200 $см^{-1}$ свидетельствует о том, что солевая структура сохраняется и в полученном полиорганосилсесквиоксане.

Синтезированный полиорганосилоксан **2** был изучен в качестве сорбентов тяжелых (FeIII, HgII) и благородных металлов (AgI, AuIII, RhIII, PdII, PtIV).

Таким образом, установлено, что кремнийорганические мономерные и полимерные производные известного реагента дитизона обладают неселективными металлохромными свойствами.

Показано, что их модификация солями свинца, приводит к увеличению селективности металлохромного эффекта, что делает эти системы перспективными для использования в качестве тест-систем [4, 5].

Изучение ИК спектров образцов полимера **2** после сорбции со свинцом наблюдается гипсохромный сдвиг (на 40–50 $см^{-1}$) полосы поглощения δ(NH). Это свидетельствует о том, что координация исследованных элементов с молекулой полимера **2** осуществляется по аминогруппе.

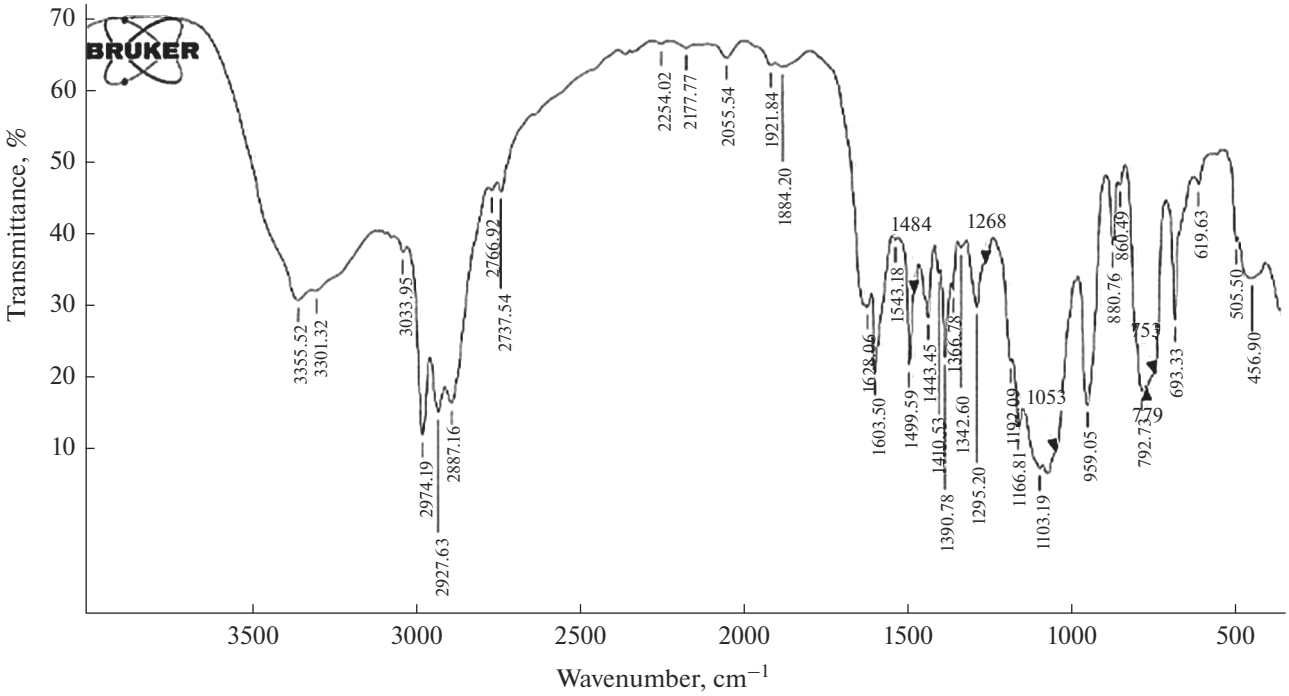

Рис. 1. ИК спектр мономера 1.

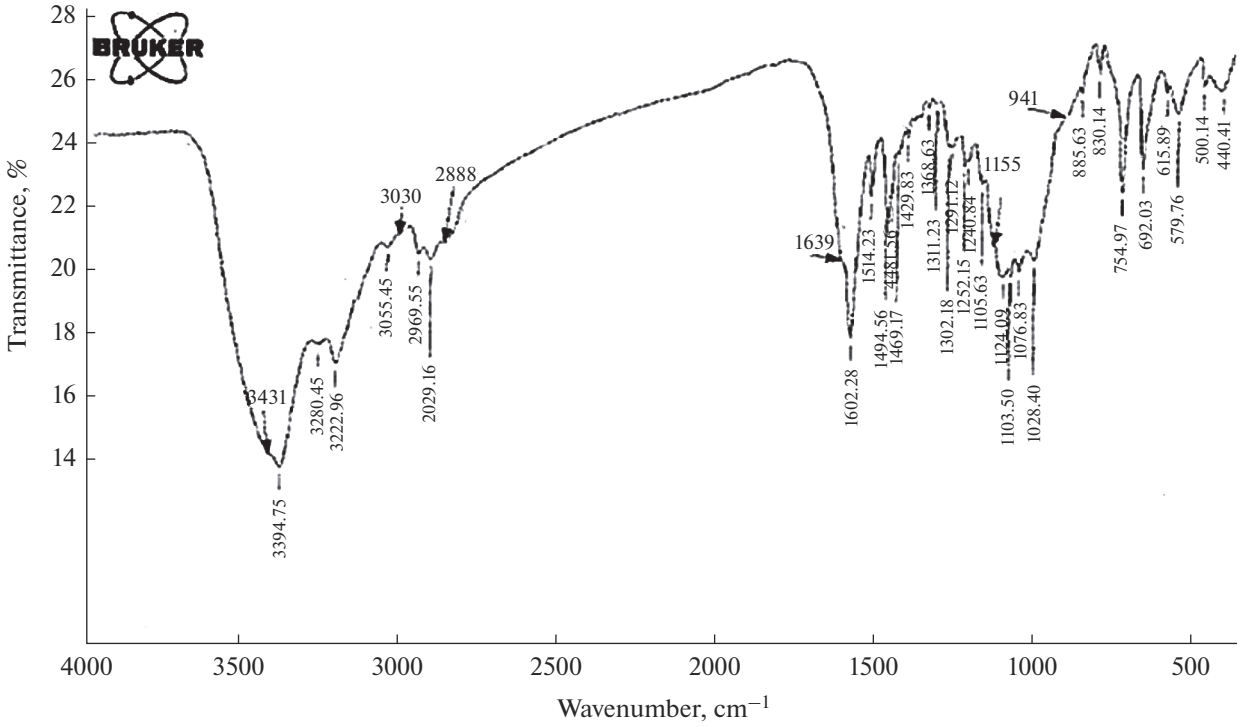

Рис. 2. ИК спектр полимера 2.

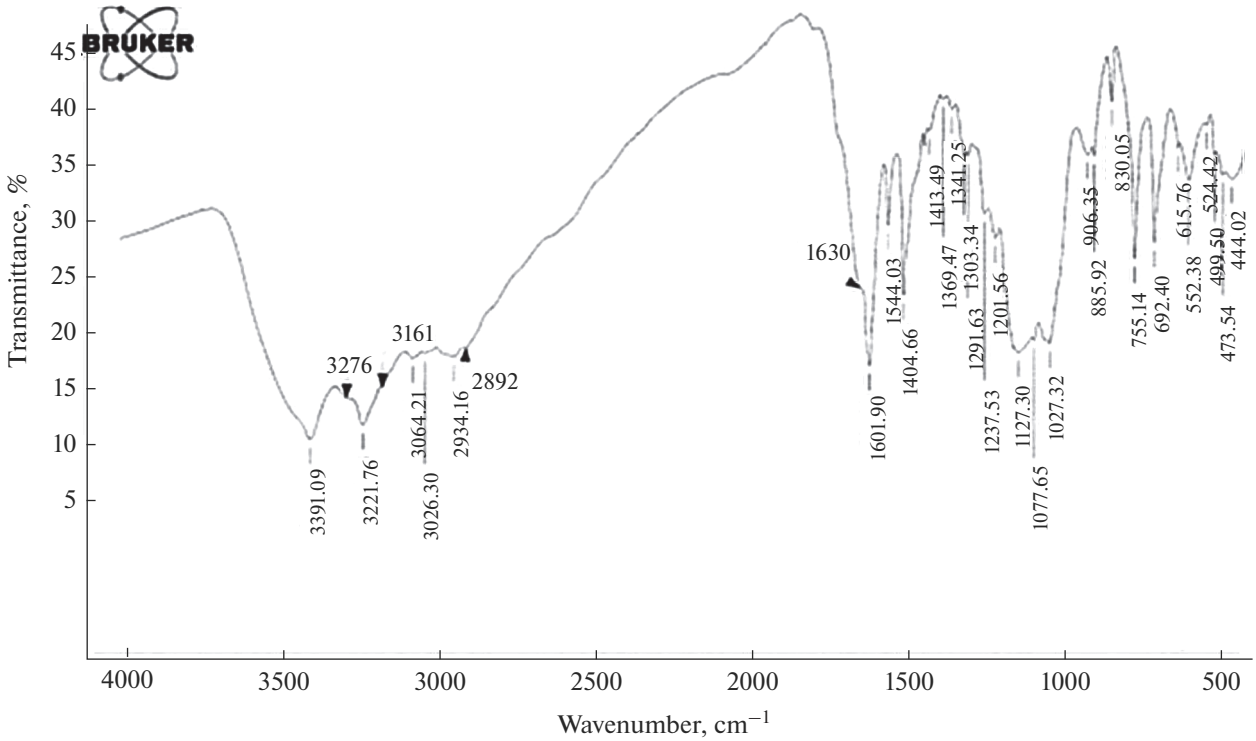

Рис. 3. ИК спектр образцов полимера 2 после сорбции со свинцом.

ВЫВОДЫ

1. Изучена возможность увеличения селективности металлохромного эффекта полученных потенциальных тест-систем (порошок, индикаторная бумага) на основе дитизоната-3-(триэтоксилил)пропиламмония, как одного из эффективных кремнийорганических металлохромных реагентов.

2. Использован принцип замены одного металла в составе реагента на другой, для этого получены образцы бумаги с иммобилизованным на ней дитизонатом-3-(триэтоксилил)пропиламмония и пропитанные раствором хлорида свинца, и образец полимера дитизоната-3-(триэтоксилил)пропиламмония с адсорбированным на нем свинцом;

3. Изучены металлохромные свойства полученных образцов по отношению к вышеуказанным элементам.

Основные результаты получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Финн Л.П., Слинякова И.Б., Воронков М.Г., Власова Н.Н.* Исследование строения и адсорбционных свойств серусодержащих ксерогелей полиорганилсилоксанов. В кн.: Сорбция и сорбенты. Киев. Изд-во Наукова думка. 1981. С. 98.
2. *Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н.* // ЖПХ. 1996. 69. С. 705.
3. *Voronrov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N.* // Appl. Organomet.Chem. 2000. V. 14. P. 287.
4. *Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Григорьева О.Ю., Воронков М.Г.* // Успехи химии. 2013. Т. 82. Вып. 5. С. 449.
5. *Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Белоусова Л.И., Ларина Л.И.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 1. С. 78.
6. *Pozhidaev Yu., Vasilyeva I., Vlasova N., Voronkov M.* Determination of noble metals in rocks and ores using adsorbent PSTM-3T // Advanced Science Letters. 2013. V. 19. № 2. P. 615.
7. *Batnasan A., Gunchin B., Shirchinnamji N., Narankhum A., Kazutoshi H.* // International Journalof the Society of Materials Engineering for Resources. 2014. 20. P. 29.
8. *Лакиза Н.В., Неудачина А.К., Ятлук Ю.Г., Багрецова М.А., Скорик Ю.А.* // Аналитика и контроль. 2015. Т. 9. С. 391.
9. *Ятлук Ю.Г., Еремин Д.В., Неудачина Л.К., Скорик Ю.А.* // Изв. АН Сер. хим. 2014. С. 2620.
10. *Arencibia A., Aguado J., Arsuaga J.M.* // Appl. Surface Science. 2010. V. 256. P. 5453.
11. *Неудачина Л.К., Петрова Ю.С., Засухин А.С., Осипова В.А., Горбунова Е.М., Ларина Т.Ю.* // Аналитика и контроль. 2011. Т. 15. С. 87.
12. *Ятлук Ю.Г., Журавлев Н.А., Корякова О.В., Неудачина Л.К., Скорик Ю.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2015. Вып. 8. С. 1783.
13. *Неудачина Л.К., Лакиза Н.В., Ятлук Ю.Г.* // Аналитика и контроль. 2006. Вып. 10. С. 64.

14. *Ятлук Ю.Г., Еремин Д.В., Неудачина Л.К., Скорик Ю.А.* // Изв. АН. Сер. хим. 2004. Вып. 12. С. 2620.

15. *Prado A.G.S., Arakaki L.N.H., Airoldi C.* // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2001. P. 2206.

16. *El-Nahhal I.M., Zaggout F.R., Nassar M.A.* // J. Sol-Gel Science and Techn. 2003. V. 28. P. 255.

17. *Nizam M.El.A., El-Nahhal I.M., Chehimi M.M., Babonneau F., Livage J.* // Materials Letters. 2007. V. 61. P. 4553.

18. *Colilla M., Darder M., Aranda P., Ruiz-Hitzky E.* // J. Mater. Chem. 2005. V. 15. P. 3844.

19. *Добрянская Г.И., Мельник И.В., Зуб Ю.Л., Чуйко А.А., Барчак М., Добровский А.* // ЖФХ. 2006. Вып. 80. С. 1071.

20. *Aguado J., Arsuaga J.M., Arencibia A.* // Ind. Eng. Chem. Res. 2005. V. 44. P. 3665.

21. *Aguado J., Arsuaga J.M., Arencibia A.* // Microporous Mesoporous Mater. 2008. V. 109. P. 513.

22. *Vlasova N.N., Sorokin M.S., Oborina E.N.* // Appl. Organometal. Chem. 2017. 31:e3668.

23. *Оборина Е.Н., Власова Н.Н.* // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 4. С. 405.

24. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.*, в кн. Сорбционное концентрирование из растворов. Применение в неорганическом анализе, Наука, Москва, 2007. 320 с.

25. *Zub Yu.L., Parish R.V.* // Studies in Surface Science and Catalysis. 1996. V. 99. P. 285.