

УДК 547.898

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ КРЕМНИЯ–ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫМИ ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6

**А. И. Максимовских, А. Н. Мурашкевич, О. В. Федорова, О. В. Корякова,  
Г. Л. Русинов, В. Н. Чарушин**

*АЛЕКСЕЙ ИВАНОВИЧ МАКСИМОВСКИХ – аспирант и младший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений Института Органического Синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, E-mail: maximal@ios.uran.ru.*

*АННА НИКОЛАЕВНА МУРАШКЕВИЧ – профессор кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского Государственного Технологического Университета.*

*ОЛЬГА ВАСИЛЬЕВНА ФЕДОРОВА – старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений Института Органического Синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН.*

*ОЛЬГА ВАСИЛЬЕВНА КОРЯКОВА – научный сотрудник лаборатории спектральных методов исследования Института Органического Синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН.*

*ГЕННАДИЙ ЛЕОНИДОВИЧ РУСИНОВ – ведущий научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений Института Органического Синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН.*

*ВАЛЕРИЙ НИКОЛАЕВИЧ ЧАРУШИН – академик РАН, директор Института Органического Синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН.*

*620990, г. Екатеринбург, Россия. Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.*

*220006, г. Минск, Беларусь. Белорусский государственный технологический университет.*

*620002, г. Екатеринбург, Россия. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.*

*Краун-содержащие композиты на основе дибром- или динитрозамещенных дибензо-18-краун-6 были получены путем добавления краун-эфира в процессе золь-гель синтеза оксидов  $TiO_2-SiO_2$ . Исследованы процессы сорбции катионов редкоземельных металлов из кислых растворов указанными композитами и проведено сравнение с сорбционными свойствами композита на основе дибензо-18-краун-6 (ДБК). Методом ИК-спектроскопии показано, что при переходе от ДБК к его производным происходит увеличение неэквивалентности двух групп  $C_{Alk}-O-C_{Alk}$  которое сопровождается увеличением жесткости макроцикла. Фиксация краун-эфира на поверхности оксида приводит к искажению макроцикла, причем степень нарушения упорядоченности конформаций фрагментов СОССОС зависит от природы функциональной группы в бензольном кольце краун-эфира. Этим объясняются различия в селективности сорбции исследуемых композитов.*

**Ключевые слова:** дибензо-краун-эфир, композиты, сорбционные свойства, наноразмерные оксиды, золь-гель

# SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF SORPTION PROPERTIES OF COMPOSITES BASED ON SILICON AND TITANIUM DIOXIDES, MODIFIED WITH DIBENZO-18-CROWN-6 DERIVATIVES

A. I. Maksimovskikh, A. N. Murashkevich, O. V. Fedorova, O. V. Koryakova, G. L. Rusinov, V. N. Charusin

*Crown-ether containing composites, based on dibromo- or dinitro- substituted dibenzo-18-crown-6, were obtained by the addition of crown ether into the process of  $TiO_2$ - $SiO_2$  sol-gel synthesis. Sorption of rare earth metal ions from the acidic solutions by composites mentioned above was investigated and compared with sorption properties of dibenzo-18-crown-6/ $SiO_2$ - $TiO_2$  composites. According to IR spectroscopic data, that at the transition from the dibenzo-18-crown-6 to its derivatives, we can observe an increase in non-equivalence of the two groups  $C_{AIR}-O-C_{AIR}$  which is accompanied by an enhancement of the macrocycle rigidity. Immobilization of crown ether on the oxide surface leads to distortion of the macrocycle. The degree of the ordering of the conformations of fragments COCCOC depends on the nature of the functional group in the crown ether's benzene ring. It explains the differences, in sorption selectivity of the composites that were found.*

**Key words:** dibenzo-crown-ethers, composites, sorption properties, nanosized oxides, sol-gel

## Введение

Краун-эфиры являются размерноselectивными лигандами, которые нашли широкое применение в межфазном катализе, органическом синтезе, а также в процессах экстракции и сорбции катионов металлов, в том числе РЗЭ [1, 2]. Одним из перспективных направлений создания эффективных сорбентов является иммобилизация экстрагента на подложку, в том числе неорганическую [3]. Метод импрегнирования (пропитки) наиболее легко осуществим и наиболее экономичен, так как не сопряжен с многостадийным синтезом функциональных производных краун-эфиров и дальнейшей их химической привязкой к поверхности носителя. Для повышения прочности физической адсорбции эндорецептора необходима поверхность, обогащенная активными группами различного характера, как например наноразмерные оксиды кремния или смешанные оксиды кремния и титана [4, 5]. Развитый гидратный и гидроксильный покров обуславливает наличие широкого спектра активных центров. В качестве носителей эндорецепторов применяют полимерные органические носители (полидиметилсилоксаны, ультрадисперсные алмазы, углеродные материалы) и минеральные на основе индивидуальных оксидов. Для органических носителей характерна более низкая селективность, малая скорость адсорбции, невысокие коэффициенты концентрирования [3].

Для повышения прочности физической адсорбции экстрагента нами было предложено ввести краун-эфир непосредственно в процессе sol-gel синтеза оксидов кремния-титана [6]. С другой стороны, известно, что введение заместителей в ароматические кольца краун-эфира, например, бромирование или нитрование, приводит к значительным изменениям селективности комплексообразования и экстракции в отношении катионов металлов, в том числе в отношении некоторых РЗЭ [7, 8]. В этой связи разработка методов синтеза функционализированных эндорецепторов и методов их иммобилизации к поверхности носителей (минеральных, органических, композиционных), а также изучение механизмов их взаимодействия с поверхностью носителя представляются весьма актуальными.

Целью настоящей работы являлся синтез новых композиционных материалов на основе оксидов титана-кремния, модифицированных бром- или нитрозамещенными дибензо-18-краун-эфирами и исследование их сорбционных свойств в отношении некоторых РЗЭ.

## Экспериментальная часть

В качестве краун-эфиров использовали 4,5'-динитродибензо-18-краун-6 (ДНДБК) и дибромдибензо-18-краун-6 (ДБДБК) в виде смеси 4,4'- и 4,5'-изомеров, которые получали по известным методикам [9, 10].

В качестве носителей макроциклических энзиморепрепторов использованы композиты на основе оксидов титана и кремния. Модификацию носителя краун-эфиром осуществляли аналогично [6]. Смешение зольей диоксидов титана и кремния, а также последующее введение в золи раствора краун-эфира в диметилформамиде (ДМФА) проводили при ультразвуковом диспергировании в течение 10–20 мин, далее композиты сушили при температуре 100–120 °С до постоянной массы. Соотношение Si :Ti в оксиде составляло 1 : 1. Соотношение краун-эфир : оксид SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> в композите составляло 1 : 1. Получены образцы № 1 и № 2, на основе ДНДБК, а также образцы № 3 и № 4 на основе ДБДБК (Табл. 1). С использованием ДБК получен образец сравнения - № 5 [6].

Элементный анализ композитов проводили с использованием прибора EA 1108 фирмы "Carlo Erba Instruments", Италия. Содержание суммы оксидов Si+Ti определяли гравиметрически после сжигания навески композита в токе кислорода. ИК-спектры диффузного отражения регистрировали на спектрометре «Spectrum One» фирмы Perkin Elmer с помощью автоматической приставки в области 4000-400 см<sup>-1</sup>.

Сорбцию катионов РЗЭ твердыми (порошкообразными) краун-эфирами и композитами SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-краун-эфир проводили по известной методике [11]. Готовили 10 мл раствора содержащего 100 мг/л ионов РЗЭ и кислоты, с необходимой концентрацией и добавляли 100 мг сорбента. Сорбцию проводили в течение двух суток, затем раствор фильтровали и определяли содержание РЗЭ спектрофотометрически в присутствии арсената I на приборе Shimadzu UV-2401 PC. При длине волны 580 нм и толщине поглощающего слоя 10 мм. Концентрацию РЗЭ определяли по стандартным методикам на масспектрометре с индуктивно связанной плазмой Elan 9000 (Perkin Elmer).

### Обсуждение результатов

Методом элементного анализа определено содержание основных компонентов в композитах

краун-эфир-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, образцы № 1 – 4 (Таблица 1). Содержание краун-эфира составляет 42-47 %, хотя исходное соотношение краун-эфир : оксид SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> составляло 1 : 1. Это связано с тем, что композиты содержат значительные количества воды 10-14 % и остаточное количество ДМФА 2-6 %.

Было проведено сопоставление ИК спектров ДНДБК и ДБДБК со спектром ДБК и с учетом литературных данных [12]. Поскольку при записи ИК спектров в вазелиновом масле бензо-краун-эфиры, по нашим наблюдениям, частично растворяются в нем, а при исследовании ИК спектров таблеток с КВг, последний взаимодействует с бензо-краун-эфирами, нами был выбран метод регистрации ИК спектров диффузного отражения, позволяющий регистрировать корректные ИК спектры кристаллического бензо-краун-эфира.

ИК спектр ДБК характеризуется тремя неэквивалентными парами фрагментов СОССОС с конформациями транс-цис-транс, гош-гош-гош и транс-гош-гош [12]. Наблюдаются три полосы, относящиеся к колебаниям групп С-О-С: 1254 и 1230 см<sup>-1</sup> для связей C<sub>Ar</sub>-O-C<sub>Alk</sub> и 996 см<sup>-1</sup> для связи C<sub>Alk</sub>-O-C<sub>Alk</sub> (рис. 1).

В полученном ИК спектре ДНДБК происходит расщепление полос колебаний ν(C<sub>Ar</sub>-O-C<sub>Alk</sub>) (1274, 1261, 1238 и 1222 см<sup>-1</sup>) по сравнению с ИК спектром ДБК. В области 1000-950 см<sup>-1</sup> у ДНДБК, в отличие от ДБК, колебания групп C<sub>Alk</sub>-O-C<sub>Alk</sub> проявляются в виде дублета (972 и 955 см<sup>-1</sup>), который смещен в низкочастотную область. Деформационные колебания СН<sub>2</sub>-групп у ДНДБК проявляются при 1447, 1426, 1406 и 1335 см<sup>-1</sup>, причем их количество уменьшается.

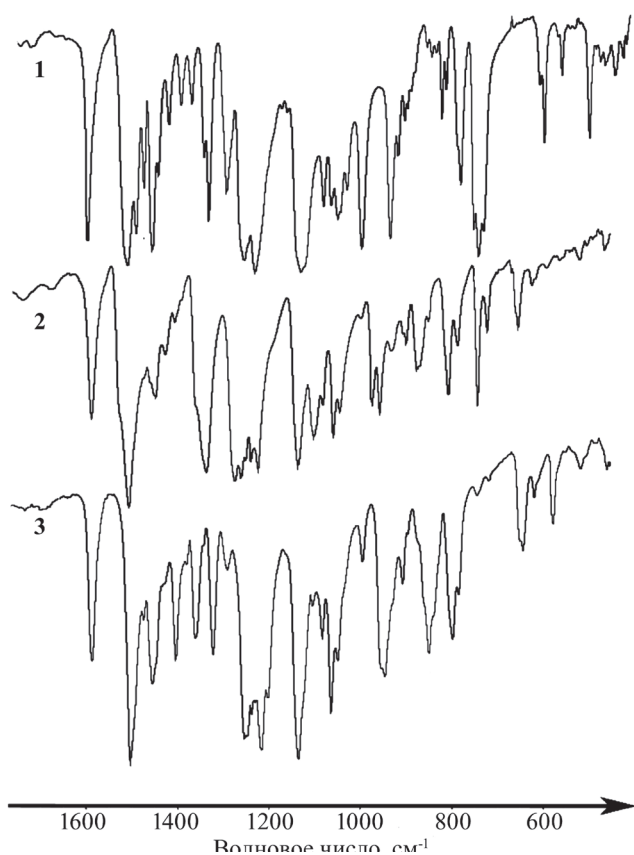
При введении атома брома в бензольное кольцо ДБК увеличивается количество полос колебаний в области ν(C<sub>Ar</sub>-O-C<sub>Alk</sub>): 1253, 1235, 1214, 1199 см<sup>-1</sup>. Две полосы, относящиеся к колебаниям группы C<sub>Alk</sub>-O-C<sub>Alk</sub> имеют разную интенсивность и проявляются при 995 и 945 см<sup>-1</sup>. Также в сравнении с ДБК, отмечено уменьшение количества деформационных колебаний СН<sub>2</sub>-групп, которые проявляются около 1453, 1402, 1360 и 1320 см<sup>-1</sup>.

Таким образом, при переходе от ДБК к его производным в ИК спектрах происходит расще-

Таблица 1

Количественный состав композитов краун-эфир-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

№ образца	Краун-эфир в композите	Данные элементного анализа			Содержание краун-эфира, %	Содержание воды, %
		С, %	Н, %	Si+Ti, %		
1	ДНДБК	28,08	3,60	22,69	47,00	9,97
2	ДНДБК	22,49	3,68	23,74	42,17	14,58
3	ДБДБК	18,10	2,78	25,84	44,76	9,63
4	ДБДБК	21,09	3,47	23,12	45,52	13,86



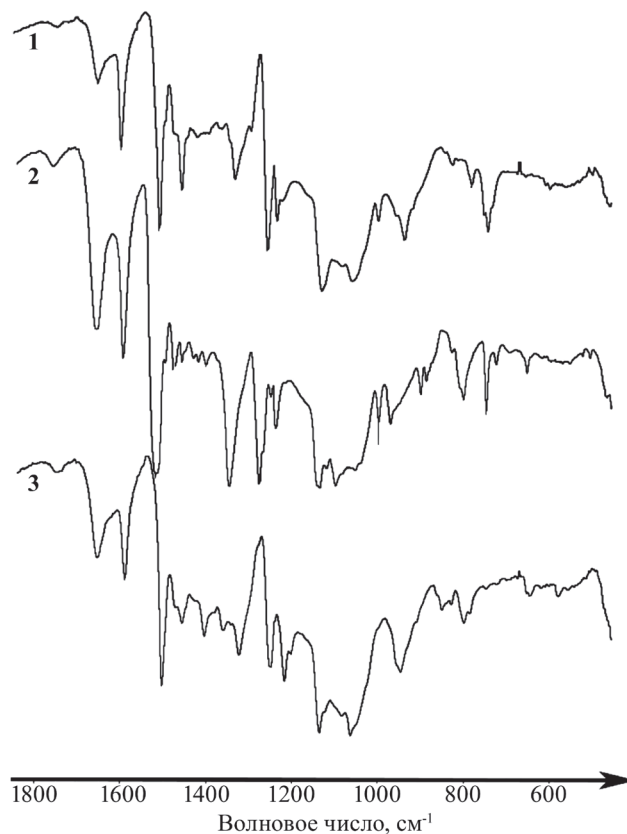
**Рис. 1. ИК спектры:**  
1 – ДБК; 2 – ДНДБК; 3 – ДБДБК

пление полос, ответственных за колебания фрагментов С-О-С, связанное с увеличением неэквивалентности двух групп  $C_{Alk}-O-C_{Alk}$ . С другой стороны, уменьшается количество деформационных колебаний  $CH_2$ -групп, обусловленное меньшим набором возможных конформаций макроцикла, следовательно, при переходе от ДБК к ДНДБК и ДБДБК жесткость макрокольца увеличивается.

Как видно из рисунка 2 при введении ДНДБК в структуру композита (образец № 1) наблюдается значительное изменение полос, которые относятся к колебаниям групп  $C_{Ar}-O-C_{Alk}$ . Если в спектре ДНДБК были четко разрешены 4 полосы, то в спектре композита их только две: 1274 и 1234  $cm^{-1}$ . Две полосы, относящиеся к валентным колебаниям группы  $C_{Alk}-O-C_{Alk}$  около 796  $cm^{-1}$  трансформируются в одну, при этом происходит ее смещение на 20  $cm^{-1}$  в коротковолновую область. Это говорит об укорочении этих связей при включении молекулы в структуру композитного материала. В области ИК спектра, где проявляются деформационные колебания  $CH_2$ -групп макроцикла, наблюдается смещение и перераспределение интенсивностей полос (1472, 1454, 1416, 1399  $cm^{-1}$ ).

Аналогичная картина наблюдается и для сорбента с ДБДБК (рис. 2). Зафиксировано смеще-

ние и перераспределение интенсивностей полос, относящихся к деформационным колебаниям  $CH_2$ -групп: 1453, 1402, 1357 и 1320  $cm^{-1}$ . В области 1250–1200  $cm^{-1}$ , где проявляются колебания  $C_{Ar}-O-C_{Alk}$ , также уменьшается количество полос, в спектре присутствует только одна полоса при 1249  $cm^{-1}$ . Для связей  $C_{Alk}-O-C_{Alk}$ , также как для ДНДБК вместо двух полос, проявляется одна при 943  $cm^{-1}$ . Эти изменения в ИК спектрах композитов на основе замещенных бензо-краун-эфиров и оксидов  $SiO_2-TiO_2$  говорят о повышении симметрии молекулы краун-эфира и об упорядочении конформаций фрагментов СОССОС, что было обнаружено ранее в ИК спектрах при переходе от ДБК к композиту ДБК- $SiO_2-TiO_2$  [13]. Описанные изменения в спектрах указывают, что степень упорядочения конформаций фрагментов СОССОС зависит от природы функциональной группы бензольного кольца в краун-эфире.



**Рис. 2. ИК спектры композитов:**  
1 – с ДБК; 2 – с ДНДБК; 3 – с ДБДБК

Некоторые из синтезированных композитов  $SiO_2-TiO_2$ -краун-эфир были исследованы в процессах сорбции катионов РЗЭ. Сорбция из растворов HCl различной концентрации продемонстрировала, что катионы лантана, гольмия и лютеция не извлекаются композитами ДБДБК- $SiO_2$ -

Емкость краун-эфир-содержащих сорбентов (мг/г) при адсорбции катионов РЗЭ из растворов HCl, содержащих 100 мг/л катиона металла

Катион	Концентрация соляной кислоты, М					
	ДНДБК			ДБДБК		
	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-3</sup>
Er(III)	0,74	0,55	0,78	0	0	0
Eu(III)	0,29	0,05	0,37	0	0	0
Ho(III)	0	0	0	0	0	0
Lu(III)	0	0	0	0	0	0
Nd(III)	1,18	0,38	0,69	0,57	0,03	0,10
Pr(III)	0,88	1,43	1,13	0,72	0,10	0,40
Sm(III)	0,96	0,78	1,03	0	0	0
Y(III)	0,41	0,32	0,13	0	0	0
La(III)	0	–	–	0	–	–

TiO<sub>2</sub> и ДНДБК-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>. Композит ДБДБК-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> сорбирует только катионы неодима и празеодима, тогда как ДНДБК-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> в зависимости от концентрации HCl сорбирует катионы эрбия, неодима, празеодима и самария (табл. 2). Отметим, что описанный ранее композит ДБК-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> не отличался подобной селективностью в отношении РЗЭ при сорбции из растворов HCl различной концентрации [13].

При переходе к растворам HCl, содержащим NaNO<sub>3</sub> сорбционные свойства композитов в отношении катионов лантана улучшаются (табл. 3),

Таблица 3

Емкость краун-эфир-содержащих сорбентов (мг/г) при адсорбции катионов лантана из растворов HCl, содержащих 100 мг/л катиона металла

№ п/п	Условия сорбции	Сорбент	Ёмкость мг/г
1		ДНДБК	35,36
2	0,1 М HCl	ДБДБК	34,03
3	0,1 М NaNO <sub>3</sub>	ДНДБК-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	9,62
4		ДБДБК-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	8,40
5		ДНДБК	6,67
6	0,01 М HCl	ДБДБК	11,10
7	0,1 М NaNO <sub>3</sub>	ДНДБК-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	5,87
8		ДБДБК-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	7,50
9		ДНДБК	5,78
10	0,05 М HCl	ДБДБК	1,60
11	0,1 М NaNO <sub>3</sub>	ДНДБК-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,46
12		ДБДБК-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	0,41

особенно из растворов 0,1 М HCl. В этих условиях сорбционные свойства композитов уступают сорбционным свойствам порошкообразных замещенных ДБК, однако, снижение концентрации HCl до 0,01 М нивелирует эту разницу. При сорбции из 0,05 М HCl различия между сорбционными свойствами для порошкообразных краун-эфиров и соответствующих композитов вновь становятся значительными. Проведено сравнение сорбционных свойств вновь полученных композитов, на основе замещенных ДБК и композита на основе ДБК при извлечении катионов лантана и гольмия из смешанных растворов (табл. 4). Показано, что величины емкости по лантану и гольмию для всех трех композитов являются величинами одного порядка, при этом отличий по сорбционной способности в отношении катионов лантана и гольмия не обнаружено.

Таблица 4

Емкость краун-эфир-содержащих сорбентов (мг/г) при адсорбции катионов лантана и гольмия из растворов 0,1 М HCl, содержащих 0,1 М NaNO<sub>3</sub> и по 100 мг/л катионов лантана и гольмия

№ п/п	Сорбент	Катион металла	Ёмкость мг/г
1	ДБК-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	La(III)	3,22
2	ДНДБК-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	La(III)	2,60
3	ДБДБК-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	La(III)	2,53
4	ДБК-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Ho(III)	3,55
5	ДНДБК-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Ho(III)	2,45
6	ДБДБК-SiO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	Ho(III)	2,53

Различия в сорбционной способности между композитами на основе ДБДБК, ДНДБК и исходного ДБК могут быть связаны с разной степенью искажения молекулярной полости краун-эфира, при включении его в структуру композита на основе  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

### Заключение

Таким образом, осуществлен синтез композитов ДНДБК- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  и ДБДБК- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  путем добавления замещенных ДБК в процессе золь-гель синтеза оксидов  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Показано, что при сорбции из растворов  $\text{HCl}$  наблюдается селективность сорбции РЗЭ, особенно для композита ДБДБК- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ , который извлекает только два из девяти РЗЭ (неодим и празеодим). Для композита ДНДБК- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  селективность в отношении РЗЭ заметно ниже, т.к. сорбируются шесть из девяти РЗЭ (не сорбируются лантан, гольмий и лютеций), но при этом эффективность сорбции выше, чем для композита ДБДБК- $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ .

В присутствии  $\text{NaNO}_3$  отмечено повышение эффективности и снижение селективности сорбции РЗЭ для обоих композитов. Выявление других факторов, влияющих на селективность и эффективность сорбции РЗЭ новыми композитами (природа краун-эфира и неорганической подложки, влияние растворителя, аниона и др.) позволит получить новые селективные сорбенты, пригодные для выделения РЗЭ из различных природных и техногенных объектов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной программы поддержки ведущих научных школ (грант НШ 8922.2016.3) и РФФИ (грант № 18-53-00026\_Бел\_а).

### Литература

1. Gokel G.W., Leevy W.M. and Weber M.E. Chem. Rev. 2004. v. 104. p. 2723–2750.
2. Демин С.В., Жилов В.И., Цивадзе А.Ю., Якишин В.В., Вилкова О.М. Журнал неорганической химии. 2009. т. 54. №3. с. 432–435.
3. Нестеров С.В. Успехи химии. т. 69. №9. с. 840–855.
4. Титова Ю.А., Федорова О.В., Русинов Г.Л., Чарушин В.Н. Успехи химии. 2015. т. 84. №12. с. 1294–1315.
5. Холдеева О.А., Трухан Н.Н. Успехи химии. 2006. т. 75. №5. с. 460–483.
6. Мурашкевич А.Н., Алисиенок О.А., Максимовских А.И., Федорова О.В. Неорганические материалы. 2016. т. 52. №3. с. 1–8.
7. Якишин В.В., Вилкова О.М., Плужник-Гладырь С.М., Котляр С.А. Макрогетероциклы. 2010. т. 3(2–3). с. 114–120.
8. Якишин В.В., Вилкова О.М., Царенко Н.А., Цивадзе А.Ю. Доклады академии наук. 2010. т. 430. №3. с. 342–344.
9. Reickemann B., Ebhardt K.B., Umland F.Z. Naturforsch. В: Anorg. Chem., Org. Chem. 1984. №4. p. 542–543.
10. Kotlyar S.A., Pluzhnik-Gladyr S.M. Macroheterocycles. 2008. v. 1. p. 85–89.
11. Цивадзе А.Ю., Варнек А.А., Хуторский В.Е. Координационные соединения металлов с краун-лигандами. М.: Наука. 1991. 396 с.
12. Федорова О.В., Максимовских А.И., Корякова О.В., Русинов Г.Л., Мурашкевич А.Н., Рычков В.Н., Чарушин В.Н. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2015. т. LIX. №№5–6. с. 92–97.