УДК 546.282.3:546.824:547.89

КОМПОЗИТЫ КРАУН-ЭФИР-SiO_2-TiO_2 В ПРОЦЕССАХ СОРБЦИИ КАТИОНОВ МЕТАЛЛОВ ИЗ КИСЛЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

О. В. Федорова[a,b], А. И. Максимовских[b], О. В. Корякова[a], Г. Л. Русинов[a,b], А. Н. Мурашкевич[c], В. Н. Рычков[d], В.Н. Чарушин[a,b]

ОЛЬГА ВАСИЛЬЕВНА ФЕДОРОВА – старший научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. E-mail: fedorova@ios.uran.ru

АЛЕКСЕЙ ИВАНОВИЧ МАКСИМОВСКИХ – аспирант лаборатории гетероциклических соединений института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

ОЛЬГА ВАСИЛЬЕВНА КОРЯКОВА – научный сотрудник лаборатории спектральных методов исследования.

ГЕННАДИЙ ЛЕОНИДОВИЧ РУСИНОВ – ведущий научный сотрудник лаборатории гетероциклических соединений института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

АННА НИКОЛАЕВНА МУРАШКЕВИЧ – профессор кафедры химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники Белорусского государственного технологического университета. E-mail: man@belstu.by.

ВАЛЕРИЙ НИКОЛАЕВИЧ ЧАРУШИН – академик РАН, директор института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН. E-mail: charushin@ios.uran.ru/

ВЛАДИМИР НИКОЛАЕВИЧ РЫЧКОВ – профессор, доктор химических наук, директор ФТИ УрФУ.

[a]620990 Екатеринбург, Россия. Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

[b]620002 Екатеринбург, ул. Мира, 28, Россия. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Химико-технологический институт.

[c]220006 Минск, Беларусь. Белорусский государственный технологический университет.

[d]620002 Екатеринбург, ул. Мира, 21. Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина, Физико-технологический институт.

Путем добавления краун-эфира (дибензо-18-краун-6 или дибензо-21-краун-7) в процессе золь-гель синтеза оксидов SiO_2-TiO_2 получены композиты краун-эфир-SiO_2-TiO_2. Композиты исследованы в процессах сорбции катионов некоторых щелочных, щелочноземельных металлов и катионов РЗЭ в кислых средах. При переходе от краун-эфиров к их композитам на основе оксидов SiO_2-TiO_2, наблюдается увеличение эффективности и селективности сорбции катионов бария, а также катионов иттербия в присутствии катионов Sr(II), Ce(III), La(III), Nd(III). Методом ИК-спектроскопии показано, что адсорбция молекулы краун-эфира на поверхности оксида приводит к ее искажению, что может быть причиной изменения селективности в реакциях комплексообразования краун-эфира в композите краун-эфир-SiO_2-TiO_2.

Ключевые слова: Дибензокраун-эфиры, иммобилизация, композиты краун-эфир-SiO_2-TiO_2, сорбция.

COMPOSITES CROWN-ETHER- SiO_2-TiO_2 IN SORPTION PROCESSES OF METALS IONS FROM ACIDIC WATER SOLUTIONS

O. V. Fedorova, A. I. Maximovskikh, O. V. Koryakova, G. L. Rusinov, A. N. Murashkevich, V. N. Rychkov, V. N. Charushin

By addition crown-ethers (dibenzo-18-crown-6 or dibenzo-21-crown-7) in sol-gel synthesis of SiO_2-TiO_2, crown-ether-SiO_2-TiO_2 composites were obtained. The composites were investigated in sorption processes of several alkali, alkali earth and rare-earth metal cations from acidic solutions. In transition from crown-ethers to composites, based on SiO_2-TiO_2 oxides both increasing sorption efficiency and selectivity for barium cation sorption is observed, as for ytterbium in presence of strontium, cerium, lanthanum and neodymium. FTIR method has shown that the structure of crown-ethers was distorted when it was fixed on the oxide surface, that can lead to selectivity complexation changing for crown-ethers in their composites.

Keywords: Dibenzocrown ethers, immobilization, composites crown-ether-SiO_2-TiO_2, sorption.

Введение

РЗЭ из-за отсутствия промышленных месторождений могут быть получены из комплексного сырья или путем переработки техногенных месторождений, что требует использования экстрагентов, обладающих высокой селективностью. В этом отношении перспективными могут оказаться краун-эфиры, способные к селективному связыванию катионов металлов [1]. Существующие методы синтеза краун-эфиров, отличающихся размером молекулярной полости, позволяют подобрать лиганд с предсказуемой селективностью связывания катионов определенного металла, в том числе в процессах экстракции и сорбции катионов щелочных и щелочноземельных металлов [2]. В частности, Кинг и Хекли показали возможность выделения некоторых РЗЭ с использованием дибензо-18-краун-6 [3].

Высокая стоимость бензо-краун-эфиров стимулировала работы по разработке методов снижения их потерь в процессах экстракции путем иммобилизации на полимерную или неорганическую подложку [4]. В качестве последних перспективными могут оказаться оксиды металлов, обладающие значительной механической, химической и радиационной стойкостью, что очень важно при переработке отходов производства. Двойные нанооксиды Si-Ti, полученные золь-гель методом, могут представить особый интерес, поскольку в связи Ti-O-Si электроноакцепторная способность атома титана более высокая [5], что может положительно влиять на прочность связывания органических молекул, в частности, краун-эфиров.

Поэтому, целью данного исследования явился синтез композитов краун-эфир-SiO_2-TiO_2, а также изучение их сорбционных свойств в отношении катионов РЗЭ и щелочноземельных металлов.

Экспериментальная часть

В работе использовали дибензо-18-краун-6 (98 %), дибензо-21-краун-7 (98 %) фирмы “Lancaster”, органические растворители (х.ч.) фирмы «Вектон». Композиты краун-эфир-SiO_2-TiO_2 получены путем добавления краун-эфира (дибензо-18-краун-6 или дибензо-21-краун-7) в растворе ДМФА в процессе золь-гель синтеза оксидов SiO_2-TiO_2 [5]. Массовое отношение композит : краун-эфир составляло 1:1. Сушку композита проводили при 90-110 °C до постоянного веса.

Элементный анализ проводили с использованием прибора EA 1108 фирмы “Carlo Erba Instruments”, Италия. Содержание суммы элементов 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 $см^{-1}$. Математическое сложение ИК-спектров осуществляли с помощью программного обеспечения “Spectrum v5.3.1”.

Общая методика сорбции катионов металлов. Сорбционные свойства твердых краун-эфиров и композитов на их основе оценивали, определяя величины коэффициентов распределения элементов (D мл/г) в процессах сорбции последних из водных солянокислых (1, 3, 5 моль/$дм^3$) растворов

по известной методике [6]. Водные растворы 1, 3, 5 моль/дм^3 соляной кислоты содержали по 50 мг/дм^3 каждого из определяемых элементов. Концентрацию элементов в исходных ($C_{исх}$) и равновесных ($C_{равн}$) растворах определяли методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе iCAP 6500 (Thermo Scientific) с погрешностью ±2 %. Величину D рассчитывали по уравнению: $D=5(C_{исх}-C_{равн})/0{,}5C_{равн}$. Полученные результаты представлены в таблицах 2–6.

Обсуждение результатов

Исследование ИК-спектров композитов краун-эфир-SiO_2-TiO_2, отличающихся содержанием оксида титана, показало, что спектральные характеристики краун-эфира при осаждении на поверхность нанооксида меняются незначительно. Сравнение ИК-спектра, полученного в результате сложения спектров оксида SiO_2-TiO_2 (соотношение Si:Ti 1:1) и дибензо-18-краун-6 (спектр 1) с ИК-спектром композита дибензо-18-краун-6-SiO_2-TiO_2 (спектр 2) выявило сужение полос, относящихся к колебаниям связей в бензольных кольцах и алифатических CH и C-O-C связей. Это изменение в спектрах может свидетельствовать о взаимодействии молекул краун-эфира с атомами титана TiO_2. Данное предположение подтверждается ИК-спектрами композитов дибензо-18-краун-6-SiO_2-TiO_2, отличающихся соотношением Si:Ti (рис. 2). Наблюдается изменение соотношения интенсивностей полос бензольного кольца и алифатических CH и C-O-C связей при изменении содержания титана в композите. При уменьшении количества титана ИК-спектр композита приближается к спектру, полученному математическим сложением спектров краун-эфира и смешанного оксида, а, следовательно, и к ИК-спектру самого краун-эфира.

Для двух композитов с соотношением Si:Ti 1:1 методами элементного анализа определено содержание краун-эфира (табл. 1). Показано, что в композитах имеется незначительное количество азота, что, по-видимому, связано с включением в структуру композита молекул диметилформамида,

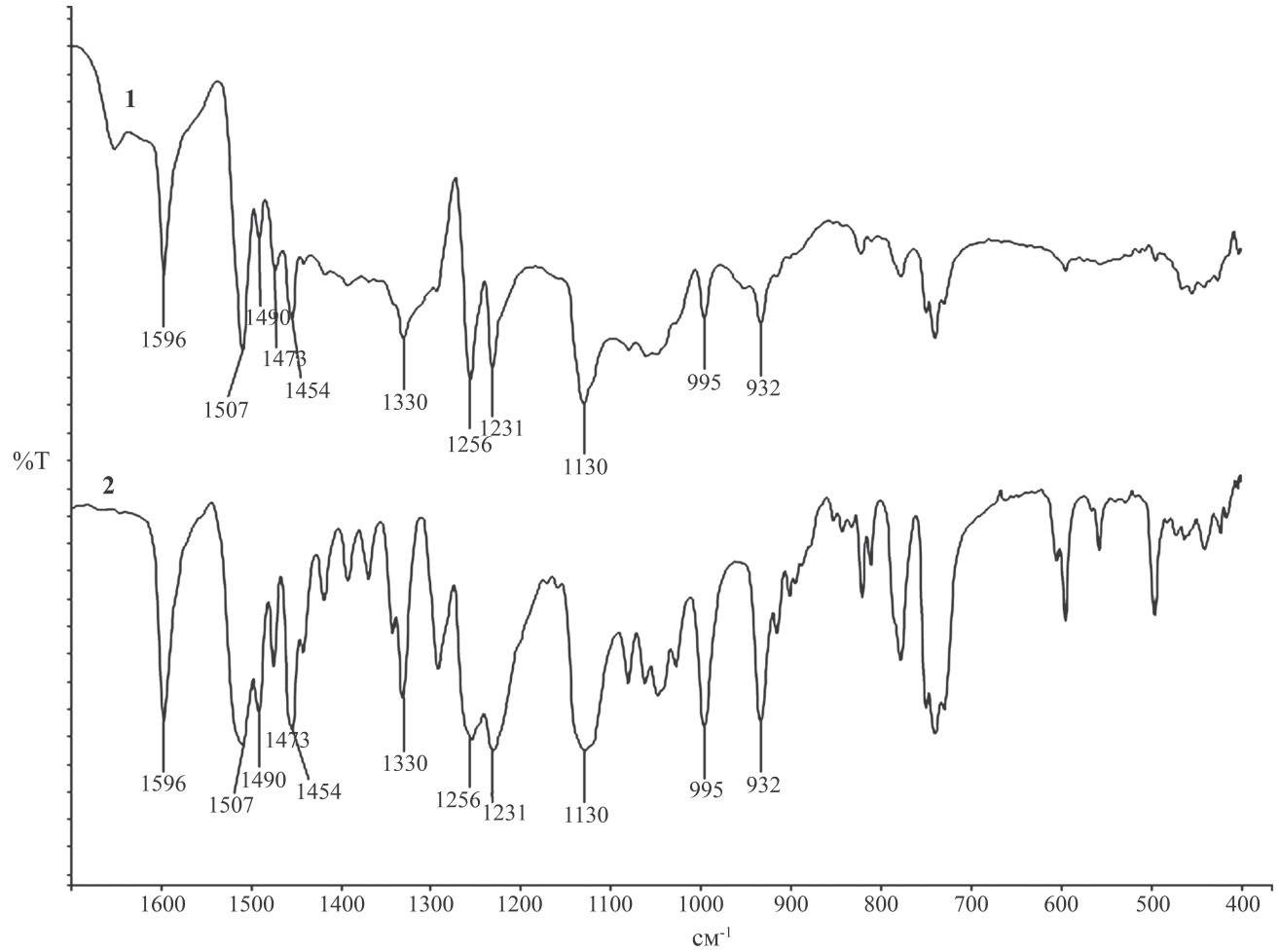

Рис. 1. ИК-спектр, полученный сложением спектров оксида SiO_2-TiO_2 (соотношение Si:Ti 1:1) и дибензо-18-краун-6 (спектр 1), ИК-спектр композита дибензо-18-краун-6-SiO_2-TiO_2 (соотношение Si:Ti 1:1) (спектр 2)

в растворе которого краун-эфир добавляли к оксиду SiO_2-TiO_2. Исследована сорбция катионов РЗЭ, а также цезия, стронция и бария оксидом SiO_2-TiO_2 (соотношение Si:Ti 1:1), твердыми краун-эфирами, а также композитами краун-эфир-SiO_2-TiO_2, с соотношением Si:Ti 1:1.

В таблице 2 представлены результаты сорбции катионов редкоземельных металлов оксидом SiO_2-TiO_2 (соотношение Si:Ti 1:1). Незначительная сорбция отмечена для всех РЗЭ. Однако, независимо от концентрации соляной кислоты лучше всех сорбируется иттербий.

В таблице 3 приведены результаты сорбции катионов металлов из индивидуальных растворов твердыми краун-эфирами, наибольшее сродство к краун-эфирам имеет цезий. Он лучше всего сорбируется твердым дибензо-18-краун-6 в 3М растворе соляной кислоты. Барий, также как и иттербий, хорошо сорбируется твердым дибензо-21-краун-7 из 5 М растворов HCl. При переходе от индивидуальных растворов катионов металлов к их смесям эффективность сорбции значительно снижается, особенно это касается сорбции цезия (табл. 4). Сорбция твердыми краун-эфирами РЗЭ из их смеси

Таблица 1

Количество краун-эфира в композитах на основе SiO_2-TiO_2

№	Композит	Данные элементного анализа				Содержание краун-эфира, %
		C, %	H, %	N, %	(Si+Ti),%	
1	Дибензо-18-краун-6-SiO_2-TiO_2	28,19	3,51	1,61	25,95	42,29
2	Дибензо-21-краун-7-SiO_2-TiO_2	28,01	3,30	1,63	26,97	42,87

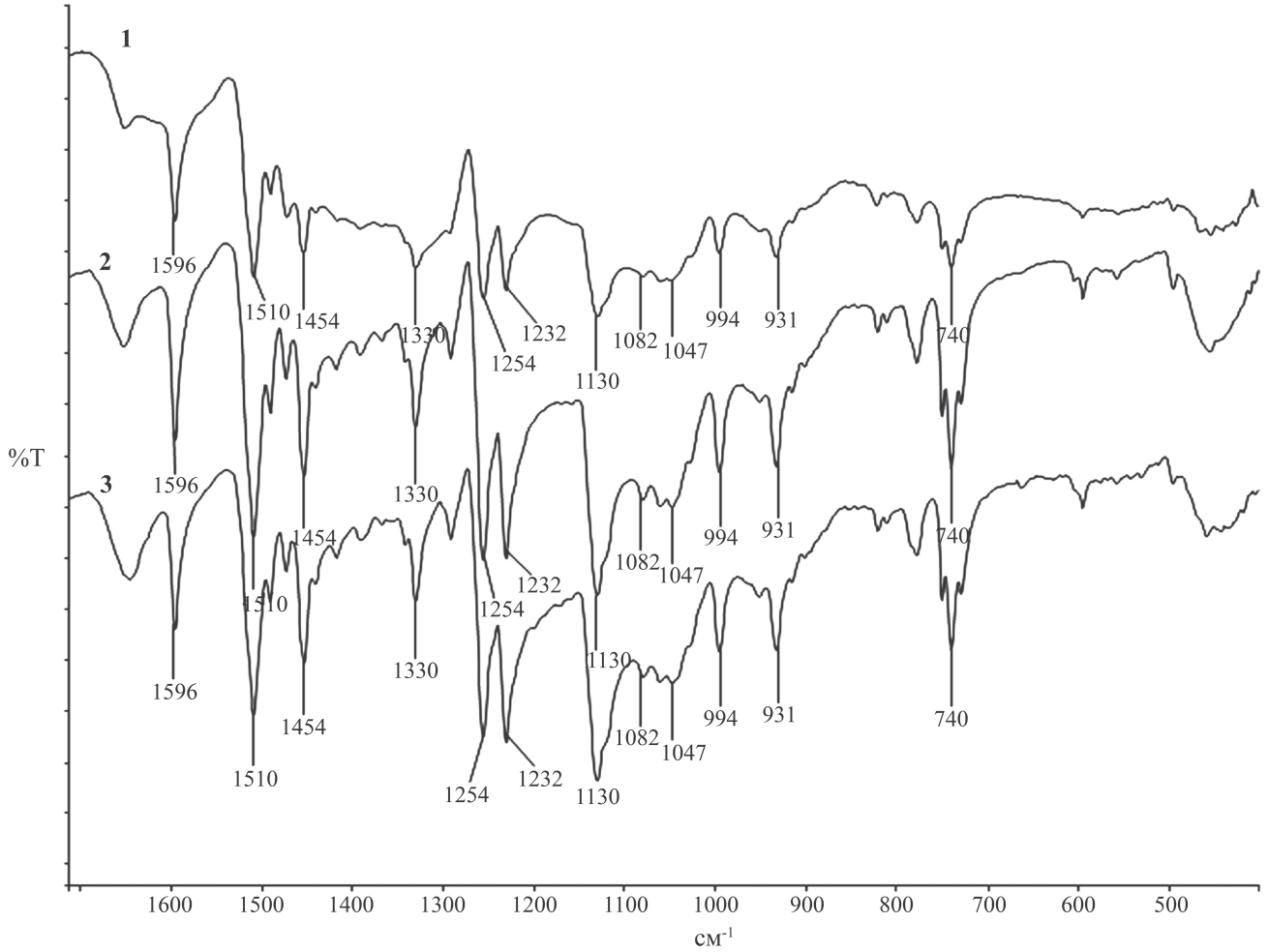

Рис. 2. ИК-спектры композитов дибензо-18-краун-6-SiO_2-TiO_2, отличающихся соотношением Si:Ti

1 – соотношение 1:1; 2 – соотношение 4:1; 3 – соотношение 9:1

Таблица 2

Коэффициенты распределения при сорбции из индивидуальных растворов катионов металлов оксидом SiO_2-TiO_2

C_{HCl}, М	Катион металла				
	Y (III)	La (III)	Ce (III)	Nd (III)	Yb (III)
1	0,49	0,56	0,54	0,58	2,16
3	0,59	0,72	0,66	0,72	1,97
5	0,36	0,43	0,40	0,42	0,86

Таблица 3

Коэффициенты распределения при сорбции из индивидуальных растворов катионов металлов твердыми краун-эфирами

Катион металла	Дибензо-18-краун-6			Дибензо-21-краун-7		
	C_{HCl}, М			C_{HCl}, М		
	1	3	5	1	3	5
Cs (I)	17,78	101,11	42,63	–	–	–
Sr (II)	0,20	1,11	1,63	0,38	1,00	1,70
Ba (II)	0,87	1,76	2,20	2,22	0,48	4,04
Y (III)	1,36	2,35	1,49	0,75	2,82	1,76
La (III)	0	1,36	1,24	0,75	1,11	1,36
Ce (III)	0	0,64	0,64	0	0,64	1,11
Nd (III)	0,10	0,99	0,99	0,64	1,24	1,49
Yb (III)	1,63	2,50	2,20	1,90	2,20	3,51

Таблица 4

Коэффициенты распределения при сорбции из растворов смеси катионов Cs (I), Sr (II) и Ba (II) твердыми краун-эфирами

Катион металла	Дибензо-18-краун-6			Дибензо-21-краун-7		
	C_{HCl}, М			C_{HCl}, М		
	1	3	5	1	3	5
Cs (I)	0,68	5,49	1,62	–	–	–
Sr (II)	0,15	4,35	0,65	2,45	2,45	0
Ba (II)	0	0,19	1,22	0,78	0,78	2,50

Таблица 5

Коэффициенты распределения при сорбции из растворов смеси катионов РЗЭ твердыми краун-эфирами

Катион металла	Дибензо-18-краун-6			Дибензо-21-краун-7		
	C_{HCl}, М			C_{HCl}, М		
	1	3	5	1	3	5
Y (III)	0	–	1,11	0,64	–	–
La (III)	0	1,24	0,49	0,53	1,11	1,49
Ce (III)	0	0,99	0,64	0,20	0,75	1,11
Nd (III)	0	1,49	1,24	0,42	1,49	1,76
Yb (III)	0,20	1,63	1,24	0,75	1,49	1,90

Таблица 6

Коэффициенты распределения при сорбции из растворов смеси катионов металлов композитами краун-эфир-SiO_2-TiO_2

Катион металла	Дибензо-18-краун-6-SiO_2TiO_2 C_{HCl}, М			Дибензо-21-краун-7-SiO_2-TiO_2 C_{HCl}, М		
	1	3	5	1	3	5
Sr (II)	1,360	0,50	0,50	0,87	1,11	1,11
Ba (II)	3,89	2,99	2,99	3,16	3,51	3,51
Y (III)	1,36	0,64	0,64	1,11	1,36	0,99
La (III)	0,20	0,53	0,53	0	0,75	0,11
Ce (III)	0	0,53	053	0	0,87	1,36
Nd (III)	1,90	1,36	1,36	1,36	1,49	1,63
Yb (III)	1,76	5,38	5,38	2,20	4,93	5,38

также значительно хуже, чем сорбция из индивидуальных растворов (табл. 5).

Далее были изучены процессы сорбции с участием композитов краун-эфир-SiO_2-TiO_2 (таблица 6) и показано, что наибольшие коэффициенты распределения характерны для катионов иттербия и бария. По сравнению с исходным дибензо-18-краун-6, композит на его основе сорбирует барий лучше, чем стронций и можно отделить барий от стронция.

Коэффициент распределения при сорбции Yb (III) также увеличился, хотя количество краун-эфира в сорбенте уменьшилось более чем в два раза при переходе от твердых краун-эфиров к их композитам на основе SiO_2-TiO_2. Различия в селективности комплексообразования между дибензо-18-краун-6 и дибензо-21-краун-7 при включении их в структуру композита краун-эфир-SiO_2-TiO_2 становятся минимальными, что также может быть связано с искажением молекулярной полости краун-эфиров в композитах.

Заключение

Изучены процессы сорбции некоторых щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов из 1, 3 и 5 молярных солянокислых растворов композитами краун-эфир-SiO_2-TiO_2. Показано, что при переходе от краун-эфиров к их композитам происходит изменение селективности сорбции, что связано с искажением молекулы макроцикла в композите. Наибольшие коэффициенты распределения (при сорбции из смесей катионов металлов) зафиксированы для катионов бария и иттербия. Барий сорбируется композитом дибензо-18-краун-6-SiO_2-TiO_2 из 5 М растворов HCl лучше, чем стронций, и появляется возможность отделить примесь бария от стронция. В этих же условиях отмечена значительная селективность в отношении катионов иттербия, что может быть использовано для его выделения из смеси с Sr (II), Ce (III), La (III), Nd (III).

Таким образом, получены новые композиты на основе краун-эфиров, которые по своим сорбционным свойствам значительно отличаются от исходных краун-эфиров. Выявление других факторов, влияющих на селективность сорбции РЗЭ новыми композитами (природа краун-эфира и неорганической подложки, влияние растворителя, аниона и др.) позволит получить доступные и селективные сорбенты, пригодные для выделения РЗЭ из природных и техногенных месторождений.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России, соглашение о предоставлении субсидии от 29.09.2014 г. No 14.581.21.0002 (уникальный идентификатор соглашения RFMEFI58114X0002), в рамках ФЦП “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014–2020 годы”.

Литература

1. Crown Ethers and Analogs. (Patai S., Rappoport Z., Ed.) New York: Wiley. 1989. p. 234.
2. *Hiraoka M.* Crown Compounds. Their Characteristics and Applications. Amsterdam: Elsevier. 1982. p. 363.
3. *King R. B., Heckley P.R.* JACS. 1974. v. 96. iss. 10. p. 3118-3122.
4. *Nesterov S.V.* Russ. Chem. Rev. 2000. v. 69. iss. 9. p. 769-789.
5. *Murashkevich A.N., Alisienok O.A., Zharskiy I.M., Yukhno E.K.* J Sol-Gel Sci Technol. 2013. v. 68. iss. 3. p. 509-515.
6. *Yakshin V.V., Vilkova O.M., Pluzhnik-Gladyr S.M., Kotlyar S.A.* Macroheterocycles. 2010. v. 3. iss. 2-3. p. 114-120.