

ТИОКАРБАМОИЛХИТОЗАН — СЕЛЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ ИОНОВ ПЛАТИНЫ (IV) И ПАЛЛАДИЯ (II)

*А.В. Пестов**, *С.Ю. Братская***, *А.Б. Слободюк***,
*В.А. Авраменко***, *Ю.Г. Ятлук**

*Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
Екатеринбург, e-mail: yatluk@ios.uran.ru

**Институт химии ДВО РАН, Владивосток, e-mail: sbratska@ich.dvo.ru

THIOCARBAMOYLCHITOSAN — SELECTIVE SORBENT OF IONS OF PLATINUM (IV) AND PALLADIUM

*A.V. Pestov**, *S.Yu. Bratskaya***, *A.B. Sloboduk***,
*V.A. Avramenko***, *Yu.G. Yatluk**

*I. Ya. Postovsky Institute of Organic Synthesis, Ural Branch of RAS,
Ekaterinburg, e-mail: yatluk@ios.uran.ru

**Institute of Chemistry, Far East Branch of RAS, Vladivostok,
e-mail: sbratska@ich.dvo.ru

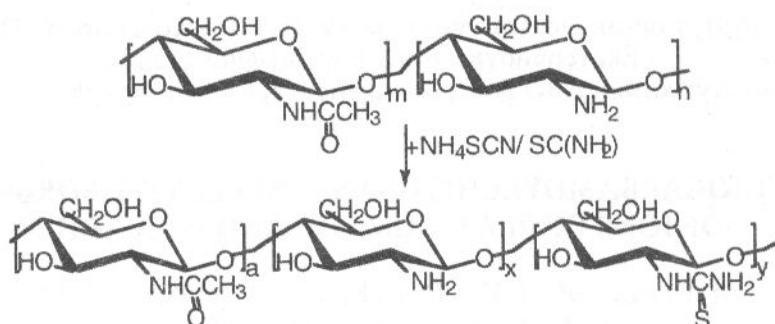
ABSTRACT

Thiocarbamoylchitosans with substitution degrees from 0,5 to 1,1 were synthesized through reaction of chitosan with ammonium rhodanate. Reaction was carried out in chitosan melt of ammonium rhodanate — thiourea at 110–150 °C applying a method of polymeranalogous transformations — «synthesis in-gel». The thiocarbamoylchitosans have shown highly selective sorption of platinum (IV) and palladium (II) ions from the solutions containing hundred-fold excess of iron (III) ions at pH=2.

Полисахариды благодаря своей гидрофильной природе обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к различным сорбатам, особенно к ионам металлов. Аминопполисахарид хитозан благодаря наличию аминогруппы значительно превосходит известные углеводные сорбенты, что является одной из областей его использования на фоне мощно развивающегося применения, основанного на биоактивных свойств аминопполимера [1]. Именно наличие аминогруппы как более сильного донора для ионов металлов и более сильного основания по сравнению с гидроксильной группой, а также экологическая безопасность данного природного полимера создают для хитозана великолепные преимущества при использовании его в качестве сорбента. Дей-

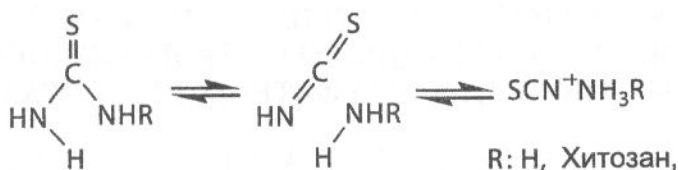
ствительно, при разных условиях шитый хитозан может адсорбировать в виде определенного рода ионов практически все элементы периодической системы Д.И. Менделеева [2]. Химическое модифицирование хитозана приводит к изменению сорбционных характеристик, которые главным образом либо увеличивают емкость, либо продуцируют селективность по отношению к какому-либо иону. Так, использование хелатных заместителей позволяет регулировать селективность по отношению к ионам 3d-металлов [3]. Введение р-донорного атома серы — S увеличивает селективность по отношению к ионам платиновой группы металлов [4]. Таким образом, исследования в области химической модификации хитозана имеют практическое значение для получения высокоселективных ионитов. Настоящая работа посвящена разработке метода получения тиокарбамоилхитозана с высокой степенью замещения и изучению сорбционных характеристик по отношению к ионам платины (IV) и палладия (II).

Ранее для получения тиокарбамоилхитозана (ТКХ) мы предложили использовать гелевую технологию, заключающуюся в обработке хитозана роданидом лития [5]. Такая возможность была реализована благодаря способности хитозана диспергироваться, набухать и частично растворяться в водных растворах указанной соли. Но для исходных реагентов и самого продукта реакции молекулы воды являются конкурентным нуклеофилом, побочные реакции с которым в итоге приводят к разрушению тиокарбамоильной группы, следовательно, к суммарному уменьшению степени замещения. Для преодоления такого недостатка мы предложили использовать для образования геля не водный раствор, а эвтектический состав двухкомпонентной системы роданид аммония — тиомочевина, который также одновременно является и растворителем, и реагентом, т.е. проводить реакцию в неводном геле, что показано на приведенной схеме:



Реакционная масса представляет собой мягкий гель, который выдерживали при определенной температуре без перемешивания. Оптимальной температурой реакции является 130 °С, при температурах ниже 110 °С среда негетогенна, что замедляет скорость процесса, выше 150 °С — заметно снижается выход продукта из-за процессов деградации полимерной цепи. Проведение реакции в течение меньших промежутков времени (менее 2 ч) не эффективно, так как степень присоединения низкая (менее 0,3), большие промежутки времени (свыше 6 ч) не приводят к дальнейшему повышению степени присоединения (более 1,1). После завершения реакции гель подвергали экстракции водой.

В результате был получен продукт, не растворимый в воде, но способный к набуханию, поэтому состав и строение полученного полимера были охарактеризованы элементным анализом, ИК-спектроскопией диффузного отражения. На фоне интенсивных полос поглощения «Амид I» (1655 см⁻¹) и «Амид II» (1592 см⁻¹) остаточных ацетильных групп (DA = 0,16) нельзя зафиксировать наличие тиокарбамоильной группы. Но если вычтуть из соответствующего спектра спектр исходного хитозана, то в полученном разностном спектре фиксируется полоса поглощения, соответствующая связи S=C-N< при 1404 см⁻¹. Наличие полосы поглощения при 2057 см⁻¹, которая соответствует связи S=C=N-, свидетельствует об остаточных незначительных количествах роданид-иона, который может удерживаться только ионной связью. Однако горячая экстракция должна была отмыть полимер от содержания роданид-ионов. Поэтому, возможно, часть их образуется благодаря изомеризации:



которая известна для тиокарбамида и тиоцианата аммония в различных протонных растворителях [6].

Использование ЯМР ^{13}C -спектроскопии в твердом теле однозначно дает возможность установить наличие тиокарбамоильных групп, которым соответствует сигнал при 185 м.д. При этом существует второй сигнал карбонильного углерода при 175 м.д., соответствующий остаточному количеству ацетамидных групп. Нерастворимость образца свидетельствует об образовании межмолекулярных ковалентных сшивок также с формированием тиокарбамоильной группы с аминогруппами соседних макромолекул. Но ввиду наличия широких линий в спектре ЯМР ^{13}C такие группы идентифицировать не представляется возможным.

Для полученного ТКХ со степенью замещения 0,7 были оценены сорбционные характеристики по отношению к ионам платины (IV) и палладия (II). Первоначально было установлено, что емкость сорбента при pH = 2 по отношению к ионам Pt и Pd составляет 2,87 и 4,1 ммоль/г соответственно. Использование растворов, содержащих 100-кратный мольный избыток ионов железа (III), кобальта (II) и никеля (II), позволяет извлекать до 96% содержащегося в растворе количества платины и 98% палладия. Следует отметить, что в случае сорбции платины также сорбируется железо в количестве 0,61 ммоль/г, а при извлечении палладия — никель 0,03 ммоль/г.

Сравнение сорбционных характеристик ТКХ с меньшей степенью замещения [5] позволяет констатировать, что увеличение количества тиокарбамоильных групп при использовании синтеза в неводном геле позволяет значительно повысить как емкость, так и селективность сорбции ионов платины (IV) и палладия (II).

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kumar Majeti N.V. Ravi.* A review of chitin and chitosan applications // *React. Funct. Polym.*— 2000. V. 46. P. 1–27.
2. *Gao Y., Lee K.-H., Oshima M., Motomizu S.* Adsorption Behavior of Metal Ions on Cross-linked Chitosan and the Determination of Oxoanions after Pretreatment with a Chitosan Column // *Analyt. Sci.*— 2000. V. 16. P. 1303-1308.
3. *Скорик Ю.А., Пестов А.В., Ятлук Ю.Г.* Карбоксиэтилированный хитозан – селективный сорбент ионов переходных металлов // *Вестник УГТУ-УПИ. Сер. хим.*, 2004. №7. С. 53–55.
4. *Guibal E., Sweeney N. Von Offenber, Vincent T., Tobin J.M.* Sulfur derivatives of chitosan for palladium sorption // *React. Funct. Polym.*— 2000. V. 50. P. 149–163.
5. *Pestov A.V., Skorik Y.A., Yatluk Y.G.* Thiocarbamylation of chitosan // *Proc. 10th International Conference on Chitin and Chitosan, Montpellier, 2006.* P. 76.
6. *Белевский С.Ф., Саруханов М.А., Харитонов Ю.Я., Исмаил М.А.* Кинетическое исследование изомеризации тиокарбамида в тиоцианат аммония в растворах // *Журн. неорган. химии.*— 1997. Т. 42. С. 502–509.