

Нарманов М.М.*

химия ғ.к., доцент, М.Әуезов атындағы ОҚУ, Шымкент, Қазақстан

**ТҮРКІСТАН ОБЛЫСЫ ХИМИЯЛЫҚ КӘСПОРЫНДАРЫНАН БӨЛІНЕТІН
ҚАЛДЫҚТАРДАҒЫ АУЫСПАЛЫ МЕТАЛДАРДЫ ЭКСТРАКЦИЯЛАУШЫ
КРАУН-ЭФИРЛІ ИОНИТТЕРДІҢ КОМПЛЕКСТҮЗГІШТІК ҚАСИЕТТЕРІН ЗЕРТТЕУ**Автор корреспондент: narmanov@bk.ru

Түйін: Краун-эфирлі полиэфирлі макроқосылыстардың жекелеген түрлерінің қолайлы алыну әдістері жасалып, гетеромакроциклдердің тасымалдағыштарға қолайлы байланысу жағдайлары анықталды. Полимерлік краун-эфирлердің жекелеген ауыспалы металдар иондарымен комплекстүзу ерекшеліктері мен заңдылықтары зерттеліп, нәтижесінде комплекстің тұрақтылығына катион табиғаты мен макроцикл сақинасының өлшемі, полимер құрылымы мен еріткіш табиғатының әсері анықталды. Синтезделген азот және күкіртті поликраун-эфирлер қасиеттері бір-біріне жақын ауыспалы металдар иондарын сорбциялау мен селективті түрде бөліп алу үшін гидрометаллургия саласында қолдану мүмкіндігі жоғары. Полимерлік краун-эфирлердің кейбір ауыспалы металл иондарымен анықталған әрекеттесу заңдылықтары жоғары спецификалық тиімді комплекстүзгіштер алуда қолданылуы мүмкін. Азот және күкіртті поликраун-эфирлер қасиеттері бір-біріне жақын ауыспалы металл иондарын селективті түрде бөлуде қолданылуы мүмкін.

Кілт сөздер: Мономер, краун-эфир, поликраун-эфир, сорбция, катион, комплекс түзгіштік, ионит.

Кіріспе. Макроциклды полиэфирлер (краун-эфирлер) химиясының қарқынды дамуы олардың ерекше комплекстүзгіштік және сольваттаушы қасиеттеріне, сонымен қатар биологиялық мембраналар арқылы иондарды тасымалдаудағы қасиеттеріне байланысты. Макроциклды қосылыстар және олардың комплекстері фазааралық тасымалдауда жоғары катализдік активтіліктермен сипатталады. Сонымен қатар макроциклды полиэфирлердің кейбір метал катиондарымен және органикалық қосылыстармен тұрақты липофильді комплекстер түзу, сулы және қатты фазадан органикалық фазаға иондық реагенттерді ауыстыру сияқты қасиеттері бұл макроциклді қосылыстарды химия, техника, биология және медицинаның түрлі салаларында практикалық қолдану үшін кең мүмкіндіктер ашады[1].

Краундық қосылыстардың маңызды қасиеттерінің бірі-ол металл иондарымен тұрақты кешен түзуі болып табылады. Комплекс түзу процессінде тұздардың металл катиондары, аммоний немесе ионды органикалық қосылыстар («қонақ») құрамында электрон-донорлық атомдары бар(мысалы, оттегі, азот, күкірт сияқты) краун-қосылыспен («үй иесі») байланысады. Нәтижесінде краун сақинасында берік комплексті қосылыс түзіледі [2].

Теориялық талдау. Мономерлік краун-эфирлердің суда және органикалық еріткіштерде жоғары ерігіштігі олардың қолдану мүмкіндігін шектейді және оларды қайта бөлуге тура келеді. Сонымен қатар мономерлік краун-эфирлердің улылығы аз шерттелген. Сондықтан соңғы жылдары полимерлік краун-эфирлерге деген қызығушылық артты. Олар аз ерігіштігіне байланысты мономерлік туындыларға қарағанда өндірістік масштабта қолдану мүмкіндігі жоғары, себебі оларды өңдеуге, регенерациялауға және мембрана және гранула түрінде иондар, ұнтақтар, катализаторларды таңдамалы түрде бөлуге оңай болады. Полимерлік макроциклдар мономерлерге қарағанда улылығы аз.

Полимерлік краун-эфирлердің кейбір ауыспалы металдармен комплекстүзгіштік қасиеттерін зерттеу барысында бұл комплекстердің тұрақтылығына катион табиғаты, макроциклдың сақинасының өлшемі, полимер құрылымы және еріткіштер әсерлерін зерттеу жұмыстрын жүргізу маңызды болып табылады. Иобилизацияланған поли-аза тиа-краун-эфирлердің ауыспалы металл иондарымен комплекстүзгіштік қасиеті атомды-адсорбциялық әдіспен анықталады. Макроциклдық лигандадағы комплекстердің түзілуі катиондардың краун-эфирлі сақинада ретпен орналасқан теріс зарядталған азот және күкірттің донорлы атомдарымен электростатикалық ион-дипольдық әрекеттесуіне негізделген.

Тәжірибелік бөлім. Катион-макроцикл құрылымдық сәйкестігінің полимерлік краун-эфирлердің селективтілігін анықтау үшін краун-эфирлердің сорбциялық сыйымдылығын сулы және метил спирті ортасында анықтау барысында келесі мәліметтер алынды(Кесте 1,2.)

1-кесте. Судағы иммобилизацияланған полиаза-тиакраун-эфирлердің сорбциялық сипаттамалары

Поликраун-негіздегі эфир	Сорбциялық сыйымдылық, мг / г				
	Катиондар				
	Суда				
	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
МА15К5	33,15	36,96	48,44	106,14	110,22
ДА18К6	38,44	51,26	46,96	101,3	106,29
ДА21К7	47,70	54,28	43,7	97,5	99,9
ТА12К4	29,24	25,66	51,46	110,8	114,8
МАДТ12К4	28,68	24,73	246,28	475,4	491,95
ДАДТ18К6	32,15	60,19	222,25	429,8	445,53
ДАТТ15К5	41,78	44,53	190,16	370,9	382,74
ДАТТ18К6	32,44	76,44	210,14	404,5	421,52

Кестеден көрініп отырғандай сорбциялық сыйымдылық макроциклдың құрылымы мен өлшеміне, катион табиғатына және краун-сақинадағы күкірт атомының санына байланысты. Органикалық еріткіштерде суға қарағанда сорбциялық сыйымдылық жоғары. Мұның себебі еріткіш лиганда катиондарының десольваттану процесі мен түзілген комплекстің сольваттану процессінде маңызды роль атқарады. Зерттеу нәтижелері көрсеткеніндей сорбциялық сыйымдылық пен макроциклдегі күкірт атомы арасында сәйкестік бар екендігі анықталды. Мысалы, максималды сорбциялық сыйымдылық Hg²⁺, Pb²⁺ иондарымен диаза-дитиа-18-краун-6, функциональдық тобы бар сорбент арасында байқалады және Ag⁺ катионымен тұрақты комплекс түзеді.

Алынған поликраун-эфирлердің физика-химиялық сипаттамаларын зерттеу олардың түрлі агрессивті орталарға тұрақты екенін көрсетті (Кесте 3). Сондықтан бұл полиэфирлерді қышқылдық-негіздік, тотығу-тотықсыздану процесстерімен жүретін түрлі технологиялық процесстерде қолдануға болатынын көрсетті[3-4].

2-кесте. Метанолдағы иммобилизацияланған полиаза-тиакраун-эфирлердің сорбциялық сипаттамалары

Поликраун-негіздегі эфир	Сорбциялық сыйымдылық, мг / г				
	Катиондар				
	Метанолда				

	Na ⁺	K ⁺	Ag ⁺	Hg ²⁺	Pb ²⁺
МА15К5	52,14	54,20	66,96	124	128,34
ДА18К6	46,26	68,18	64,26	119	123,16
ДА21К7	66,28	72,46	62,1	115	119
ТА12К4	48,72	44,82	69,66	129	133,5
МАДТ12К4	44,82	42,16	265,68	492	509,22
ДАДТ18К6	48,25	79,28	241,92	448	463,68
ДАТТ15К5	56,14	62,18	209,52	388	401,58
ДАТТ18К6	50,92	92,16	228,96	424	438,84

3-кесте. Поликраун-эфирлердің кейбір физикалық-химиялық сипаттамалары

Полимер	Ісіну, мл / г	Теориялық СОЕ, ммоль/г	Химиялық тұрақтылық		
			5моль/л H ₂ SO ₄	5моль/л NaOH	10%Н ₂ О ₂
МА15К5	2,6	3,1	98,2	ОН 99,4	90,6
ДА18К6	3,2	2,23	99,6	99,2	92,8
ДА21К7	3,6	4,5	99,4	99,6	91,8
ТА12К4	2,2	2,8	98,8	98,4	94,2
МАДТ12К4	2,4	2,3	99,2	99,0	92,4
ДАДТ18К6	2,6	2,02	98,4	99,4	92,4
ДАТТ15К5	2,8	2,3	99,6	98,8	93,6
ДАТТ18К6	3,5	1,9	98,2	98,2	93,6

Қорытынды. Полиаза-тиа-краун-эфирлердің комплекстүзгіштік қасиеті макроциклдағы күкірт атомының санына байланысты. Макроциклдағы күкірт атомының санының артуына байланысты ауыспалы металл иондарына деген экстракциялық сыйымдылық артады. Ag⁺, Pb²⁺, Hg²⁺ иондарымен максималді сорбциялық сыйымдылық диаза-дитиа-18-краун-6, диаза-тетратиа-15-краун-5, диаза-тетратиа-18-краун-6 краун-эфирлерімен байқалады.[5]

Полимерлік краун-эфирлердің кейбір ауыспалы металл иондарымен анықталған әрекеттесу заңдылықтары жоғары спецификалық тиімді комплекстүзгіштер алуда қолданылуы мүмкін. Азот және күкіртті поликраун-эфирлер қасиеттері бір-біріне жақын ауыспалы металл иондарын селективті түрде бөлуде қолданылуы мүмкін.

Әдебиеттер тізімі:

1. Фегтле Ф., Вебер Э. Химия комплексов «гость-хозяин»; пер.с англ. М.: Мир, 1988. 512с.
2. Хираока М. Краун-соединение, свойства и применения; пер.с англ. М.: Мир, 1986. 363с.
3. Яцимирский К.Б., Лампека Я.Д. Физикохимия комплексов металлов с макроциклическими лигандами. Киев: Наукова Думка, 1985. 256с.

4 Ергожин Е.Е., Нарманов М.М., Дюсебаев Х.А., Курманалиев М.К. Азот и серосодержащие полимерные краун-эфиры /Изв.МОН РК, НАН РК, Сер.Хим.2005, №5 65-73с.

5 Ергожин Е.Е., Нарманов М.М., Дюсебаев Х.А., Курманалиев М.К. Исследование кинетики реакции конденсации аза и тиакраун-эфиров с хлорметилованным сополимером стирола и дивинилбензола /Поиск.2005, №2 13-15с.

Аннотация: Разработаны удобные методы получения некоторых аза- и тиа-краун-эфиров, найдены оптимальные условия связывания гетеромакроциклов на носители. Изучены закономерности и особенности комплексообразования полимерных краун-эфиров с ионами некоторых переходных металлов; показано, что на устойчивость комплекса влияют природа катиона и размер полости макроцикла, структура полимера и природа растворителя. Синтезированные азот и серосодержащие поликраун-эфиры могут быть использованы для сорбции и селективного разделения близких по свойствам ионов переходных металлов. Предложены области применения краун-эфиров в гидрометаллургии. Обнаруженные закономерности взаимодействия полимерных Краун-эфиров с некоторыми переходными ионами металлов могут быть использованы при получении высокоспецифически эффективных комплексообразователей. Азотный и сернистый поликраун-эфиры могут быть использованы для селективного разделения ионов переходных металлов, свойства которых близки друг к другу.

Ключевые слова: Мономер, краун-эфир, поликраун-эфир, сорбция, катион, комплексообразования, ионит.

Abstract: Convenient methods for the preparation of some aza- and thia-crown ethers have been developed, the optimal conditions for binding heteromacrocycles to carriers have been found. The regularities and features of the complexation of polymeric crown ethers with ions of some transition metals have been studied; It has been shown that the stability of the complex is influenced by the nature of the cation and the size of the macrocycle cavity, the structure of the polymer, and the nature of the solvent. The synthesized nitrogen and sulfur-containing polycrown ethers can be used for the sorption and selective separation of transition metal ions with similar properties. The fields of application of crown ethers in hydrometallurgy have been proposed. The patterns of interaction of polymer Crown esters with some transition metal ions can be used to obtain highly specific effective complex filters. Nitrogen and sulfur polycrown esters can be used in the selective separation of transition metal ions, the properties of which are close to each other.

Key words: Monomer, crown ether, polycrown ether, sorption, cation, complexation, ion exchanger.