

Оригинальная статья / Original article

УДК 547.431+541.183

DOI: <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-1-6-15>



Влияние природы атома халькогена на экстракционные и адсорбционные характеристики халькогенсодержащих олигомеров на основе хлорекса

© Е.Е. Алтынникова*, В.А. Грабельных**, Н.В. Руссавская*,
Л.М. Синеговская***, Е.Н. Абдикалыков***, А.М. Налибаева***,
Г.К. Бишимбаева***, И.Б. Розенцвейг**

*Иркутский государственный университет путей сообщения,
г. Иркутск, Российская Федерация

**Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,
г. Иркутск, Российская Федерация

***Институт топлива, катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,
г. Алматы, Казахстан

Резюме: Исследованы экстракционные и адсорбционные характеристики халькогенсодержащих олигомеров, полученных из хлорекса и элементных халькогенов в системах гидразингидрат–основание. Сера- и селенсодержащие олигомеры, синтезированные в системе гидразингидрат–моноэтаноламин, растворимы в органических растворителях, полученные растворы способны экстрагировать ионы Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} из водных растворов. Олигомеры, синтезированные в системе гидразингидрат–вода–KOH (сера- и селенсодержащие олигомеры), а также теллурсодержащий олигомер, полученный в системе гидразингидрат–KOH, использованы в качестве адсорбентов. Предполагается, что экстракция и адсорбция ионов металлов халькогенсодержащими олигомерами осуществляется путем формирования комплексов, в которых атомы халькогенов выступают в качестве лигандов. Влияние природы атома халькогена на возможность образования комплексов, то есть на экстракционные и адсорбционные свойства используемых олигомеров, рассмотрено с позиции принципа жестких и мягких кислот и оснований, согласно которому катионы Hg^{2+} и Cd^{2+} относятся к мягким кислотам, а катионы Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} – к кислотам промежуточной жесткости. Атомы халькогенов относятся к мягким основаниям. Эксперимент показал, что ионы Hg^{2+} и Cd^{2+} легко экстрагируются и адсорбируются всеми использованными олигомерами, тогда как катионы промежуточной жесткости легче всего вступают во взаимодействие с серасодержащими олигомерами. Подтверждение образования комплексов олигомер–металл получено на основании анализа ИК-спектров и спектров ЯМР ^{77}Se , зарегистрированных для сера- и селенсодержащих олигомеров до и после экстракции. В ИК-спектрах наблюдаются четкие изменения характера полос поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей C–S и C–Se. В спектре ЯМР ^{77}Se появляется дополнительный сигнал дезэкранированных ядер селена. Незначительное изменение характера ИК-спектров в области валентных колебаний C–O указывает на слабое участие кислорода в формировании комплексов. Его роль в обеспечении высоких показателей по экстракции и адсорбции сводится, по-видимому, к увеличению гибкости макромолекул, которая обеспечивает формирование благоприятной геометрии для комплексообразования.

Ключевые слова: хлорекс, олигомеры, сера, селен, теллур, ионы тяжелых металлов, экстракция, адсорбция, принцип ЖМКО, ИК-спектроскопия, ЯМР ^{77}Se

Благодарности: Спектральные и аналитические данные были получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования Иркутского института химии им. А.Е. Фаворского СО РАН.

Для цитирования: Алтынникова Е.Е., Грабельных В.А., Руссавская Н.В., Синеговская Л.М., Абдикалыков Е.Н., Налибаева А.М., Бишимбаева Г.К., Розенцвейг И.Б. Влияние природы атома халькогена на экстракционные и адсорбционные характеристики халькогенсодержащих олигомеров на основе хлорекса. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2021. Т. 11. N 1. С. 6–15. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-1-6-15>

The effect of the nature of the chalcogen atom on the extraction and adsorption characteristics of chalcogen-containing oligomers based on chlorex

Ekaterina E. Altynnikova*, Valentina A. Grabel'nykh**, Natalya V. Russavskaya*,
Lidiya M. Sinegovskaya***, Yerlan N. Abdikalykov***, Arailym M. Nalibayeva***,
Gauhar K. Bishimbayeva***, Igor B. Rozentsveig**

*Irkutsk State Transport University,
Irkutsk, Russian Federation

**A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS,
Irkutsk, Russian Federation

***D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry,
Almaty, Kazakhstan

Abstract. The extraction and adsorption characteristics of chalcogen-containing oligomers derived from chlorex and elemental chalcogens in the hydrazine hydrate–base systems were studied. Sulphur- and selenium-containing oligomers synthesised in hydrazine hydrate–monoethanolamine systems are soluble in organic solvents. The as-obtained solutions are capable of extracting the following ions from water solutions: Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} . Oligomers synthesised in the hydrazine hydrate–water–KOH system (sulphur- and selenium-containing oligomers) and a tellurium-containing oligomer obtained in the hydrazine hydrate–KOH system were used as adsorbents. It was assumed that the extraction and adsorption of metal ions by chalcogen-containing oligomers is carried out through the formation of complexes in which the chalcogen atoms act as ligands. The effect of the nature of chalcogen atoms on the possibility of forming complexes, i.e. on the extraction and adsorption properties of the oligomers used, was considered using the theory of hard and soft acids and bases (HSAB). According to this theory, the cations Hg^{2+} and Cd^{2+} belong to soft acids, while the cations Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} and Ni^{2+} belong to acids of intermediate hardness. Chalcogen atoms are classified as soft bases. The conducted experiment showed that Hg^{2+} and Cd^{2+} ions are easily extracted and adsorbed by all the oligomers used, while the intermediate-hardness cations most easily interact with the sulphur-containing oligomers. The formation of oligomer–metal complexes was confirmed by analysing IR and ^{77}Se NMR spectra recorded for sulphur- and selenium-containing oligomers before and after the extraction. The recorded IR spectra contained obvious changes in the nature of the absorption bands due to the stretching vibrations of the C–S and C–Se bonds. An additional signal of de-screened selenium nuclei was observed in the ^{77}Se NMR spectrum. An insignificant change in the nature of the IR spectra in the region of stretching C–O vibrations indicated a weak participation of oxygen in the formation of complexes. It can be assumed that the role of oxygen in maintaining the high rates of extraction and adsorption is associated with an increase in the flexibility of macromolecules, which ensures a more favourable geometry for complex formation.

Keywords: chlorex, oligomers, sulphur, selenium, tellurium, heavy metal ions, extraction, adsorption, HSAB theory, IR spectroscopy, NMR ^{77}Se

Acknowledgments: Spectral and analytical data were obtained using the facilities of the Baikal Analytical Center for Collective Use of the A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS.

For citation: Altynnikova EE, Grabel'nyh VA, Russavskaya NV, Sinegovskaya LM, Abdikalykov YN, Nalibayeva AM, Bishimbayeva GK, Rozentsveig IB. The effect of the nature of the chalcogen atom on the extraction and adsorption characteristics of chalcogen-containing oligomers based on chlorex. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2021;11(1):6–15. (In Russian) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2021-11-1-6-15>

ВВЕДЕНИЕ

Атомы халькогенов (S, Se, Te) в составе органических молекул выступают в качестве доноров электронных пар, обеспечивая тем самым образование комплексных соединений с ионами переходных металлов. Термодинамика и кинетика формирования таких комплексов базируется

на принципе «жестких и мягких кислот и оснований» (ЖМКО) [1], согласно которому атомы халькогенов, относящиеся к мягким основаниям, легко координируют с мягкими кислотами – ионами переходных металлов. Использование этого принципа лежит в основе разработок новых экстрагентов [2, 3], сорбентов¹, катализаторов [4] и

¹Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов: учеб. пособие. М.: БИ-НОМ. Лаборатория знаний, 2011. 413 с.

аналитических реагентов², отвечающих потребностям химической технологии и аналитической химии. Этот же принцип позволяет решать важную экологическую задачу современности – загрязнение окружающей среды тяжелыми металлами³. Для очистки сточных вод от тяжелых металлов разработано несколько технологических подходов: реагентная обработка, электрохимические методы, адсорбция и др.⁴, при этом в качестве эффективных сорбентов предлагаются хелатообразующие полимеры с серасодержащими функциональными группами (мягкими основными центрами) [5].

Согласно анализу литературных данных, из халькогенидных производных практическое применение пока нашли только органические соединения серы [2, 3, 5], причем эффективность использования, например, серасодержащих полимерных сорбентов [6] не уступает эффективности широко применяемых ионообменных смол [7], но серасодержащие сорбенты зачастую выгодно отличаются от них по стоимости. Кроме указанных областей использования олигомерные продукты, содержащие халькогены, нашли применение в качестве герметиков (сerasодержащие олигомеры) [8], они весьма перспективны для создания парамагнитных материалов (теллурсодержащие олигомеры) [9] и могут применяться в халькогенорганическом синтезе [10–12].

Халькогенорганические олигомеры ранее были получены на основе β,β-дихлордиэтилового эфира (хлорекса) **1** с использованием систем гидразингидрат–основание и элементарных халькогенов. Для получения сера- и селенсодержащих олигомеров были использованы три

основно-восстановительные системы: гидразингидрат–моноэтанолламин (МЭА), (получены олигомеры **2a** и **3a**) [12, 13], гидразингидрат–вода–KOH (получены олигомеры **2b** и **3b**) [13], гидразингидрат–KOH, без добавления воды (олигомер **4**) [14]. Было также обнаружено, что сера- и селенсодержащие олигомеры **2a** и **3a** хорошо растворяются в таких органических растворителях, как хлороформ, ацетон, диоксан и др. Это позволило использовать данные олигомеры в качестве экстрагентов для извлечения соединений токсичных тяжелых металлов из сточных вод [15].

Цель настоящей работы заключалась в получении олигомеров **2a,б**, **3a,б** и **4** по описанным методикам, сравнительный анализ их характеристик, сопоставление экстракционной (олигомеры **2a** и **3a**) и сорбционной способности (олигомеры **2b**, **3b** и **4**) по отношению к ионам тяжелых металлов (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}), а также выявление влияния природы атома халькогена на эффективность извлечения солей металлов из водных растворов. Кроме того, необходимо было уточнить роль атома кислорода в координационном взаимодействии с ионами исследованных металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Олигомеры **2a** и **3a** получены в системе гидразингидрат–МЭА, олигомеры **2b** и **3b** – в системе водный гидразин–KOH, теллурсодержащий олигомер **4** – в системе гидразингидрат–KOH по методикам, изложенным в работах [12–14]. В табл. 1 приведены характеристики полученных в данном исследовании олигомеров.

Таблица 1. Характеристика полученных олигомеров (Y=S, Se, Te)

Table 1. Characteristics of oligomers obtained (Y=S, Se, Te)

Номер олигомера	Выход, %	Найдено, %				M ^a	Молекулярная формула
		C	H	Y	Cl		
2a	82	34,23	5,80	41,37	6,45	1100 ^b	C ₃₂ H ₆₄ S ₁₄ O ₈ Cl ₂
2b	74	35,23	5,58	44,37	2,34	3034 ^a	C ₈₈ H ₁₇₆ S ₄₂ O ₂₂ Cl ₂
3a	91	22,12	3,52	64,43	4,04	1715 ^г	C ₃₂ H ₆₄ Se ₁₄ O ₈ Cl ₂
3b	73	20,95	3,00	65,80	1,36	5500 ^а	C ₉₆ H ₁₉₂ Se ₄₆ O ₂₄ Cl ₂
4	74	14,81	2,52	76,60	1,10	6450 ^e	C ₈₀ H ₁₆₀ Te ₃₈ O ₂₀ Cl ₂
Номер олигомера	Вычислено, %				Агрегатное состояние; температура разложения		
	C	H	Y	Cl			
2a	35,07	5,84	40,91	6,48	Вязкое масло Вязкое масло Высоковязкое масло 103°C – начало разложения 110°C – начало разложения		
2b	35,21	5,87	44,81	2,37			
3a	21,90	3,65	63,09	4,05			
3b	21,20	3,53	66,89	1,31			
4	15,08	2,52	76,23	1,12			

Примечание. ^aM – средняя молекулярная масса, определенная методом концевых групп по содержанию остаточного хлора, атомы которого располагаются на концах макромолекулы [16]; ^bM=800 [12]; ^cM=2800 [13, 14] ^гM=2200 [15]; ^дM=3750 [15]; ^eM=9100 [15].

²Коренман И.М. Органические реагенты в неорганическом анализе: справочник. М.: Химия, 1990. 448 с.

²Давыдова С.Л., Тарасов В.И. Тяжелые металлы как супертоксиканты XXI века: учеб. пособие. М.: изд-во РУДН, 2002. 140 с. <http://eb.arsu.kz:81/pdf/foreign/magzhan190.pdf>

³Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды: учебник для вузов; 2-е изд., перераб и доп. М.: Химия, 1989. 512 с.

Как видно из данных, представленных в табл. 1, полученные олигомеры имеют достаточно однородный состав, их характеристики удовлетворительно воспроизводятся.

Для исследования экстракционных свойств 0,2 г олигомера **2a** или **3a** растворяли в 5 мл хлороформа. Полученный раствор выливали в 20 мл раствора соли изучаемого металла определенной концентрации и перемешивали на магнитной мешалке в течение 4 ч. Для исследований использовали модельные растворы нитратов металлов. По окончании извлечения хлороформный слой отделяли на делительной воронке, а в остаточном растворе соли определяли концентрацию ионов металла фотометрическим методом [17].

Для концентрации извлекаемого металла 5000 мг/дм³ эффективность экстракции оценивалась по количеству металла, поглощенного экстрагентом, которое определялось по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C_k) \cdot V}{m},$$

где A – экстракционная способность, мг/г; C_0 и C_k – начальная и конечная концентрация ионов металла в растворе соответственно, мг/дм³; V – объем используемого раствора соли металла, дм³; m – масса используемого экстрагента (олигомера).

При концентрации металла в растворе 10 мг/дм³ эффективность экстракции оценивалась по степени извлечения I металла из раствора, которая определялась по формуле:

$$I = \frac{(C_0 - C_k)}{C_0} 100\%.$$

Полученные данные по экстракции металлов из модельных растворов представлены в табл. 2.

Сорбцию ионов из растворов проводили в статических условиях. Для этого навеску сорбента (0,2 г) встряхивали с раствором соли (20 мл) определенной концентрации на шейкере S-3.02.08M в течение 4 ч. Эффективность сорбентов и степень извлечения металла определяли по снижению концентрации используемого раствора. Расчеты проводили с использованием формул, представленных для обработки процессов экстракции. В табл. 3 приведены данные по сорбционной эффективности полученных олигомеров.

Координационный механизм извлечения металлов подтвержден для серасодержащего сорбента **2b** и олигомера **3a** методом ИК-спектроскопии. Спектры зарегистрированы для исходных олигомеров **2b** и **3a** и для этих олигомеров после сорбции ионов Pb^{2+} из раствора, содержащего 5000 мг свинца в 1 дм³ модельного раствора. Спектры записаны в тонком слое на спектрофотометре Bruker IFS-25, диапазон записи спектра – 400–4000 см⁻¹.

Учитывая растворимость олигомера **3a** в $CDCl_3$, впервые для него были сняты спектры ЯМР ^{77}Se , а также для продукта, полученного после экстракции этим олигомером ионов свинца из модельного раствора, содержащего 5000 мг Pb^{2+} в 1 дм³ раствора. Спектры ЯМР записаны на спектрометре Bruker DPX-400 при рабочей частоте 76,31 МГц (внутренний стандарт – Me_2Se).

Таблица 2. Экстракционные свойства полученных олигомеров 2a и 3a
Table 2. Extractive properties of oligomers 2a and 3a

Экстрагент	Экстракционная активность, мг/г, по отношению к ионам металлов, $C_0 = 5000$ мг/дм ³					
	Hg ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
2a	430	414 (408)*	280 (340)	327 (345)	298 (306)	315 (270)
3a	446	437	273	318	264	335
Степень извлечения, %, $C_0 = 10$ мг/дм ³						
2a	100 (100)	100	100	97 (98)	96	100
3a	100	100	97	97	95	98

Примечание. * – в скобках представлены данные из работы [17].

Таблица 3. Адсорбционные свойства олигомеров 2b, 3b, 4
Table 3. Adsorption properties of oligomers 2b, 3b and 4

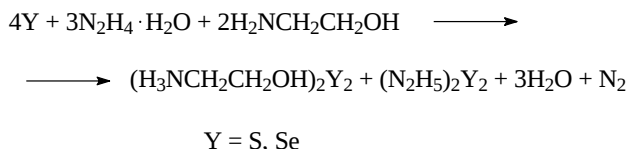
Сорбент	Адсорбционная активность, мг/г, по отношению к ионам металлов, $C_0 = 5000$ мг/дм ³					
	Hg ²⁺	Cd ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
2b	380	227	370	344	176	417
3b	410	338	363	350	125	370
4	395	337	340	340	135	273
Степень извлечения, %, $C_0 = 10$ мг/дм ³						
2b	87	73	100	100	64	100
3b	98	84	98	100	57	97
4	96	83	97	99	61	87

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Получение халькогенсодержащих олигомеров на основе хлорекса **1** с использованием элементарных халькогенов осуществляется в одном реакционном сосуде в две стадии [12–15]:

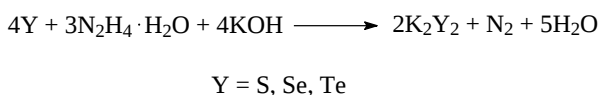
1. Восстановительная активация халькогенов [18]:

а) в системе гидразингидрат–МЭА:

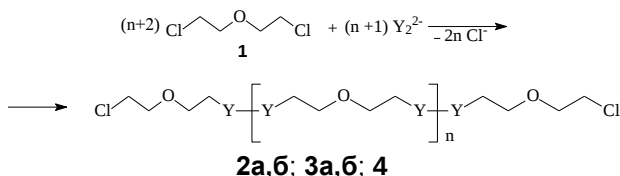


По данным, приведенным в работе [19], активация селена в этой системе проходит менее селективно по сравнению с серой: наряду с анионами Se_2^{2-} образуются также анионы Se^{2-} , Se_3^{2-} и даже Se_4^{2-} .

б) в системе гидразингидрат–КОН:



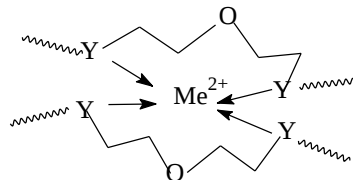
2. Поликонденсация халькогенид-анионов Y_2^{2-} с хлорексом:



Величина n в полученных олигомерах соответствует средней молекулярной формуле, представленной в табл. 1. Предполагаемая структура олигомеров **2–4** подтверждена спектральными методами (ИК, ЯМР 1H и ^{13}C), которые полностью соответствуют данным, приведенным в работах [12–14]. Для олигомера **3а** впервые записан спектр ЯМР ^{77}Se . Достаточно сложный вид этого спектра хорошо согласуется с широким интервалом (около 1500 м.д.) проявления резонанса ядер ^{77}Se и их высокой чувствительностью даже к незначительному изменению характера заместителей у атома селена [20], а также с полимерным характером молекул образца. По данным авторов работы [20], на основании предполагаемой структуры олигомера группа сигналов в спектре в области 277–292 м.д. отнесена к резонансу ядер селена фрагментов CSe_2C , группа сигналов 442–444 м.д. – к фрагментам $CSeC$, и группа сигналов 452–454 м.д. – к фрагментам CSe_3C . Имеется также слабый сигнал 481 м.д., который отнесен нами к фрагменту CSe_4C . Сигналы 542 и 577 м.д. соответствуют резонансу ядер селена, находящихся внутри цепочек Se_3 и Se_4 .

В соответствии с принципом ЖМКО катионы Hg^{2+} и Cd^{2+} относятся к мягким кислотам, а кати-

оны Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} – к кислотам промежуточной жесткости. Атомы S, Se и Te выступают в качестве мягких оснований, причем их «мягкость» возрастает с увеличением радиуса атома и его поляризуемости [1]. На основании теории ЖМКО наиболее эффективные координационные взаимодействия могут наблюдаться для ионов ртути и кадмия. В то же время катионы промежуточной жесткости легче всего должны координировать с серасодержащими олигомерами, координация с атомами селена и теллура может быть менее эффективной. Полученные результаты качественно подтверждают данные заключения: 100%-я эффективность экстракции ионов ртути и кадмия (концентрация 10 мг/дм³) наблюдается как для сера- так и для селенсодержащего олигомеров (см. табл. 2 и 3). Подобная эффективность для катионов цинка и никеля отмечается только для серасодержащего олигомера **2а**. Это позволяет с достаточной уверенностью предположить, что экстракционное и сорбционное извлечение ионов тяжелых металлов при использовании синтезированных олигомеров осуществляется, наиболее вероятно, путем образования полимерных комплексов, формирование которых происходит за счет координации донорных атомов халькогенов около иона металла, выступающего в роли комплексообразователя. Схематично это можно представить следующим образом:



Структуры комплексов подобного типа обсуждаются в литературе для полимерных сорбентов, содержащих гетероатомы [21, 22].

Для подтверждения участия атомов серы и селена в координационном взаимодействии с ионами металлов использованы методы ИК- и ЯМР-спектроскопии. Наблюдаемые в ИК-спектре олигомера **2а** две сильные полосы ν_{C-S} (755 и 666 см⁻¹) при комплексообразовании с ионами свинца снижают интенсивность и смещаются в низкочастотную область (600 и 520 см⁻¹). Это связано с ослаблением связи C–S при координации ионов металла с атомами серы. В области проявления валентных колебаний C–O (1110–1000 см⁻¹) в спектре наблюдаются только незначительные изменения (максимальное смещение 5 см⁻¹), что может свидетельствовать о слабом участии атомов кислорода в координационном взаимодействии. В ИК-спектрах селенсодержащего олигомера изменение спектра наблюдается только при частоте 454 см⁻¹, которая соответствует валентным колебаниям C–Se. При координации

эта полоса практически исчезает и проявляется в виде небольшого плеча на полосе, находящейся за пределом записи прибора, которая существенно интенсивнее, чем полоса исходного олигомера **3a**. В области 1110–1000 см⁻¹ изменений не происходит, следовательно, участие кислорода в координации для селенсодержащего олигомера практически не проявляется.

Спектр ЯМР ⁷⁷Se олигомера **3a** после экстракции также имеет сложный характер. Однако наряду с сигналами, которые наблюдаются в исходном олигомере, появляется новый сигнал в слабом поле невысокой интенсивности при 640 м.д., который однозначно свидетельствует о дезэкранировании части атомов селена за счет координации с ионами металла. В спектрах ¹H и ¹³C заметных изменений не наблюдается.

Участие атомов кислорода, входящих в состав олигомера и относящихся к жестким основным центрам, в координации с мягкими кислотами – ионами тяжелых металлов, достаточно проблематично. Тем не менее, присутствие этих атомов увеличивает гибкость макромолекулы (особенно в растворе), что способствует формированию благоприятной геометрии для комплекссообразования. Из химии высокомолекулярных соединений⁵ известно, что полимеры, содержащие связи С–С и С–О, обладают повышенной гибкостью, которая может быть обусловлена пониженным барьером внутреннего вращения относительно одинарных связей С–С и С–О. Экспериментально барьеры внутреннего вращения относительно этих связей определены только для некоторых низкомолекулярных соединений⁶. При этом показано, что барьер вращения относительно связи С–С в пропане в 1,2 раза больше барьера вращения относительно связи С–О в

диметиловом эфире. Это свидетельствует о повышении гибкости молекул при введении в них кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Халькогенсодержащие олигомеры, синтезированные из хлорекса и элементарных халькогенов в системах гидразингидрат–основание, проявляют высокую эффективность по извлечению ионов тяжелых металлов из водных растворов. Получаемые в разных основно-восстановительных системах олигомеры могут быть использованы либо в качестве экстрагентов, либо – сорбентов.

С позиции принципа ЖМКО рассмотрено влияние природы халькогена на экстракционные и адсорбционные характеристики олигомеров. Ионы, относящиеся к мягким кислотам, эффективно извлекаются олигомерами любого состава, тогда как ионы, имеющие промежуточную жесткость, полнее извлекаются серасодержащими олигомерами.

Координация атомов халькогенов относительно ионов металлов подтверждена методами ИК-спектроскопии и ЯМР ⁷⁷Se.

Атомы кислорода в полимерной цепи принимают слабое участие в комплексообразовании. По-видимому, их роль в получении высоких показателей по экстракции и адсорбции сводится к увеличению гибкости макромолекул, которая обеспечивает благоприятную геометрию для комплексообразования.

Полученные результаты показывают возможность практического использования олигомеров, получаемых из доступного сырья, для извлечения токсичных тяжелых металлов из технологических растворов и для очистки сточных вод металлоперерабатывающих предприятий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарновский А.Д., Садименко А.П., Осипов О.А., Цинцадзе Г.В. Жестко-мягкие взаимодействия в координационной химии. Ростов н/Д: Изд-во Ростовского университета, 1986. 272 с.
2. Муринов Ю.И., Майстренко В.Н., Афзалетдинова Н.Г. Экстракция металлов S,N-органическими соединениями. М.: Наука, 1993. 193 с.
3. Чекушин В.С., Борбат В.Ф. Экстракция благородных металлов сульфидом и сульфоксидом: монография. М.: Наука, 1984. 152 с.
4. Bayon J.C., Claver C., Masdeu-Bulto A.M. Homogeneous catalysis with transition metal complexes containing sulfur ligands // Coordination Chemistry Reviews. 1999. Vol. 193–195. P. 73–145. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00169-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00169-1)
5. Херинг Р. Хелатообразующие сорбенты / пер. с нем. В.А. Барабанова; под ред. В.А. Каргина, С.Л. Давыдовой. М.: Мир, 1971. 280 с.
6. Чернышева Е.А., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Руссавская Н.В., Розенцвейг И.Б., Корчевин Н.А. Новый подход к реализации адсорбционных свойств лигнина: получение серасодержащих сорбентов для ионов тяжелых металлов // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. N 3. С. 327–332. <https://doi.org/10.15372/KhUR20170312>
7. Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method // Chemosphere. 2004. Vol. 56.

⁵Тагер А.А. Физикохимия полимеров: учеб. пособие для хим. фак. ун-тов; 4-е изд., перераб. и доп. / под ред. А.А. Аскадского. М.: Научный мир, 2007. 573 с.

⁶Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография (справочник) / пер. с англ. Е.Л. Розенберга. М.: Мир, 1976. 604 с.

Issue 2. P. 91–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>

8. Хакимуллин Ю.Н., Минкин В.С., Палютин Ф.М., Дебердеев Т.Р. Герметики на основе полисульфидных олигомеров: синтез, свойства, применение. М.: Наука, 2007. 301 с.

9. Елаев А.В., Вакульская Т.И., Леванова Е.П., Грабельных В.А., Сухомазова Э.Н., Руссавская Н.В. [и др.]. Парамагнитные свойства олигомерных политриметилендителлуридов // III Международная школа по химии и физикохимии олигомеров: тезисы докладов (Петрозаводск, 17–23 июня 2007). Петрозаводск, 2007. С. 70.

10. Deryagina E.N., Russavskaya N.V., Alekminskaya O.V., Korchevin N.A., Trofimov B.A. A new facile route to 1,2-ethanedithiol and its derivatives // *Sulfur Letters*. 1999. Vol. 22. Issue 3. P. 85–88.

11. Vshivtsev V.Yu., Levanova E.P., Grabel'nykh V.A., Sukhomazova E.N., Zhanchipova E.R., Klyba L.V., et al. 3-Oxapentane-1,5-diselenol // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2007. Vol. 43. Issue 10. P. 1561–1562. <https://doi.org/10.1134/S1070428007100272>

12. Levanova E.P., Vil'ms A.I., Bezborodov V.A., Babenko I.A., Sosnovskaya N.G., Istomina N.V., et al. Synthesis of polydentate chalcogen-containing ligands using the system hydrazine hydrate–base // *Russian Journal of General Chemistry*. 2017. Vol. 87. Issue 3. P. 396–401. <https://doi.org/10.1134/S1070363217030069>

13. Deryagina E.N., Levanova E.P., Grabel'nykh V.A., Sukhomazova E.N., Russavskaya N.V., Korchevin N.A. Thiylation of polyelectrophiles with sulfur in hydrazine hydrate-amine systems // *Russian Journal of General Chemistry*. 2005. Vol. 75. Issue 2. P. 194–199. <https://doi.org/10.1007/s11176-005-0197-y>

14. Korchevin N.A., Russavskaya N.V., Alekminskaya O.V., Deryagina E.N. Reactions of Bielectrophiles $(ClCH_2CH_2)_2Y$ with Sulfur in Basic Reducing Systems // *Russian Journal of General Chemistry*. 2002. Vol. 72, Issue 2. P. 240–243. <https://doi.org/10.1023/A:1015425702523>

15. Vshivtsev V.Yu., Levanova E.P., Grabel'nykh V.A., Klyba L.V., Zhanchipova E.R., Sukhomazova E.N., et al. Reactions of β, β' -dichlorodiethyl ether with elemental chalcogens and

dimethyl dichalcogenides in the system hydrazine hydrate-base // *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2008. Vol. 44. Issue 1. P. 43–51. <https://doi.org/10.1007/s11178-008-1005-z>

16. Сёренсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров / пер. с англ.; под ред С.Р. Рафикова. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 363 с.

17. Пат. № 2590537, Российская Федерация. Использование поли(3-оксапентилendisulfida) для извлечения тяжелых металлов из водных растворов / А.В. Хаташкеев, О.Н. Игнатова, А.Р. Калиев, Е.П. Леванова, В.А. Грабельных, Л.М. Синеговская [и др.]; заявитель и патентообладатель Иркутский государственный университет путей сообщения, Иркутский институт химии СО РАН; заявл. 05.02.2015, опубл. 10.07.2016. Бюл. № 19.

18. Розенцвейг И.Б., Никонова В.С., Корчевин Н.А. Халькогенирование ненасыщенных галогенорганических соединений элементарными халькогенами и их металлическими производными // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. 2019. Т. 9. N 4. С. 576–589. <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-576-589>

19. Russavskaya N.V., Levanova E.P., Sukhomazova E.N., Grabel'nykh V.A., Klyba L.V., Zhanchipova E.R. Synthesis and oxidative cleavage of poly(trimethylene diselenides) // *Russian Journal of General Chemistry*. 2006. Vol. 76. Issue 2. P. 229–234. <https://doi.org/10.1134/S1070363206020125>

20. Luthra N.P., Odom J.D. Nuclear magnetic resonance and electron spin resonance studies of organic selenium and tellurium compounds. In: Patai S., Rappoport Z. (Eds.). *The chemistry of selenium and tellurium compounds*. Vol. 1. New-York: John Wiley and Sons Ltd., 1986. P. 189–241.

21. Дербишер Е.В., Овдиенко Е.Н., Габитов Р.И., Дербишер В.Е., Черткова М.В. Доочистка воды с применением полимерных гидразидов карбоновых кислот // *Водоочистка*. 2011. N 6. С. 17–22.

22. Рединова А.В., Грабельных В.А., Леванова Е.П., Корчевин Н.А. Извлечение ионов тяжелых металлов из водных растворов серасодержащими полимерными сорбентами. // *Вестник Иркутского государственного технического университета*. 2013. N 1 (72). С. 113–116.

REFERENCES

1. Garnovskii AD, Sadimenko AP, Osipov OA, Tsintsadze GV. *Hard-soft Interaction in Coordination Chemistry*. Rostov-na-Donu: Izdatel'stvo Rostovskogo universiteta; 1986. 272 p. (In Russian)

2. Murinov Yul, Maistrenko VN, Afzaletdinova NG. *Metal extraction with S,N-organic compounds*. Moscow: Nauka; 1993. 192 p. (In Russian)

3. Chekushin VS, Borbat VF. *Extraction of noble metals by sulfides and sulfoxides*. Moscow: Nauka; 1984. 152 p. (In Russian)

4. Bayon JC, Claver C, Masdeu-Bulto AM. Homogeneous catalysis with transition metal complexes containing sulfur ligands. *Coordination Chemistry Reviews*. 1999;193–195:73–145. [https://doi.org/10.1016/S0010-8545\(99\)00169-1](https://doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00169-1)

5. Hering R. *Chelatbildende Ionenaustauscher*. Berlin: Akademie-Verlag, 1967. – 267 s. (Russ. ed.: Khering R. *Khelatoobrazuyushchie sorbenty*. Moscow: Mir, 1971. 280 p.)

6. Chernysheva EA, Grabel'nyh VA, Levanova

EP, Russavskaja NV, Rozencvejg IB, Korchevin NA. New Approach to the Realisation of Adsorption Properties of Lignin: Preparation of Sulphur-Containing Sorbents for Heavy Metal Ions. *Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya = Chemistry for Sustainable Development*. 2017;25(3):327–332. (In Russian) <https://doi.org/10.15372/KhUR20170312>

7. Dabrowski A, Hubicki Z, Podkoscielny P, Robens E. Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method. *Chemosphere*. 2004;56(2):91–106. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.03.006>

8. Khakimullin YuN, Minkin VS, Palyutin FM, Deberdeev TR. *Sealants based on polysulfide oligomers. Synthesis, properties, application*. Moscow: Nauka; 2007. 301 p. (In Russian)

9. Elayev AV, Vakul'skaya TI, Levanova EP, Grabel'nykh VA, Sukhomazova EN, Russavskaya NV, et al. Paramagnetic properties of oligomeric polytrimethylenedisulfides. In: *III International School of Chemistry and Physicochemistry of Oligomers: Abstracts*. 17–23 June 2017, Petrozavodsk. Petrozavodsk; 2007, p. 70. (In Russian)

10. Deryagina EN, Russavskaya NV, Alekminskaya OV, Korchevin NA, Trofimov BA. A new facile route to 1,2-ethanedithiol and its derivatives. *Sulfur Letters*. 1999;22(3):85–88.

11. Vshivtsev VYu, Levanova EP, Grabel'nykh VA, Sukhomazova EN, Zhanchipova ER, Klyba LV, et al. 3-Oxapentane-1,5-diselenol. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2007;43(10):1561–1562. <https://doi.org/10.1134/S1070428007100272>

12. Levanova EP, Vil'ms AI, Bezborodov VA, Babenko IA, Sosnovskaya NG, Istomina NV, et al. Synthesis of polydentate chalcogen-containing ligands using the system hydrazine hydrate–base. *Russian Journal of General Chemistry*. 2017;87(3):396–401. <https://doi.org/10.1134/S1070363217030069>

13. Deryagina EN, Levanova EP, Grabel'nykh VA, Sukhomazova EN, Russavskaya NV, Korchevin NA. Thiylation of polyelectrophiles with sulfur in hydrazine hydrate-amine systems. *Russian Journal of General Chemistry*. 2005;75(2):194–199. <https://doi.org/10.1007/s11176-005-0197-y>

14. Korchevin NA, Russavskaya NV, Alekminskaya OV, Deryagina EN. Reactions of Bielectrophiles (ClCH₂CH₂)₂Y with Sulfur in Basic Reducing Systems. *Russian Journal of General Chemistry*. 2002;72(2):240–243 <https://doi.org/10.1023/A:1015425702523>

15. Vshivtsev VYu, Levanova EP, Grabel'nykh VA, Klyba LV, Zhanchipova ER, Sukhomazova EN, et al. Reactions of β,β'-dichlorodiethyl ether with elemental chalcogens and dimethyl dichalcogenides in the system hydrazine hydrate-base. *Russian Journal of Organic Chemistry*. 2008;(1):43–51. <https://doi.org/10.1007/s11178-008-1005-z>

16. Sorenson WR, Campbell TW. *Preparative methods of polymer chemistry*. New York–London, Interscience publ., 1961. (Russ. ed.: Serenson U, Kempbel T. *Preparativnye metody khimii polimerov*. Moscow: Izdatel'stvo inostrannoi literatury; 1963. 363 p.)

17. Khatashkeyev AV, Ignatova ON, Kaliyev AR, Levanova EP, Grabel'nykh VA, Sinegovskaya LM, et al. *The use of poly (3-oxapentylene disulfide) for the extraction of heavy metals from aqueous*. Patent RF, no. 2590537, 2015.

18. Rozentsveig IB, Nikonova VS, Korchevin NA. Chalcogenisation of unsaturated organohalogen compounds by elemental chalcogens and their metal derivatives. *Izvestiya Vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologiya = Proceedings of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology*. 2019;9(4):576–589. (In English) <https://doi.org/10.21285/2227-2925-2019-9-4-576-589>

19. Russavskaya NV, Levanova EP, Sukhomazova EN, Grabel'nykh VA, Klyba LV, Zhanchipova ER. Synthesis and oxidative cleavage of poly(trimethylene diselenides). *Russian Journal of General Chemistry*. 2006;76(2):229–234. <https://doi.org/10.1134/S1070363206020125>

20. Luthra NP, Odom JD. Nuclear magnetic resonance and electron spin resonance studies of organic selenium and tellurium compounds. In: Patai S, Rappoport Z (eds.). *The chemistry of selenium and tellurium compounds*. Vol. 1. New-York: John Wiley and Sons Ltd.; 1986. p.189–241.

21. Derbisher EV, Ovdienko EN, Gabitov RI, Derbisher VE, Chertkova MV. Water purification using polymeric hydrazides of carboxylic acids. *Vodoochistka*. 2011;6:17–22. (In Russian)

22. Redinova AV, Grabel'nykh VA, Levanova EP, Korchevin NA. Extraction of heavy metal ions from water solutions by sulfur-containing polymer sorbents. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta = Proceedings of Irkutsk State Technical University*. 2013;1:113–116. (In Russian)

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Алтынникова Екатерина Евгеньевна,
аспирант,
Иркутский государственный университет
путей сообщения,
664074, г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15,
Российская Федерация,
e-mail: altynnikova_ee@irgups.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Ekaterina E. Altynnikova,
Postgraduate Student,
Irkutsk State Transport University,
15, Chernyshevsky St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
e-mail: altynnikova_ee@irgups.ru

Грабельных Валентина Александровна,
к.х.н., научный сотрудник,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
✉ e-mail: venk@irioch.irk.ru

Руссавская Наталья Владимировна,
д.х.н., доцент, профессор,
Иркутский государственный университет
путей сообщения.
664074, г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15,
Российская Федерация,
e-mail: rusnatali64@yandex.ru

Синеговская Лидия Михайловна,
д.х.н., профессор,
ведущий научный сотрудник,
Иркутский государственный университет
путей сообщения.
664074, г. Иркутск, ул. Чернышевского, 15,
Российская Федерация,
e-mail: sinegovskaya@irioch.irk.ru

Абдикалыков Ерлан Нуржанулы,
магистрант, инженер,
Институт топлива, катализа и электрохимии
им. Д.В. Сокольского,
050010, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Казахстан,
e-mail: y.abdikalykov@ifce.kz

Налибаева Арайлым Муратовна,
научный сотрудник,
Институт топлива, катализа и электрохимии
им. Д.В. Сокольского,
050010, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Казахстан,
e-mail: a.nalibayeva@ifce.kz

Бишимбаева Гаухар Козыкеевна,
д.т.н., профессор, главный научный сотрудник,
Институт топлива, катализа и электрохимии
им. Д.В. Сокольского,
050010, г. Алматы, ул. Кунаева, 142,
Казахстан,
e-mail: g.bishimbayeva@ifce.kz

Розенцвейг Игорь Борисович,
д.х.н., доцент,
заместитель директора по научной работе,
Иркутский институт химии
им. А.Е. Фаворского СО РАН,
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1,
Российская Федерация,
e-mail: i_roz@irioch.irk.ru

Valentina A. Grabel'nykh,
Cand. Sci. (Chemistry), Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
✉ e-mail: venk@irioch.irk.ru

Natalya V. Russavskaya,
Dr. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Professor,
Irkutsk State Transport University,
15, Chernyshevsky St., Irkutsk, 664074,
Russian Federation,
e-mail: rusnatali64@yandex.ru

Lidiya M. Sinegovskaya,
Dr. Sci. (Chemistry), Professor,
Leading Researcher,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
e-mail: sinegovskaya@irioch.irk.ru

Yerlan N. Abdikalykov,
Master Student, Engineer,
D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis
and Electrochemistry
142, Kunaeva St., Almaty, 050010,
Kazakhstan,
e-mail: y.abdikalykov@ifce.kz

Arailym M. Nalibayeva,
Researcher,
D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis
and Electrochemistry
142, Kunaeva St., Almaty, 050010,
Kazakhstan,
e-mail: a.nalibayeva@ifce.kz

Gauhar K. Bishimbayeva,
Dr. Sci. (Engineering), Professor,
Chief Researcher,
D.V. Sokolsky Institute of Fuel, Catalysis
and Electrochemistry,
142, Kunaeva St., Almaty, 050010,
Kazakhstan,
e-mail: g.bishimbayeva@ifce.kz

Igor B. Rozentsveig,
Dr. Sci. (Chemistry), Associate Professor,
Deputy Director for Research,
A.E. Favorsky Irkutsk Institute
of Chemistry SB RAS,
1, Favorsky St., Irkutsk, 664033,
Russian Federation,
e-mail: i_roz@irioch.irk.ru

Заявленный вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

*Поступила в редакцию 23.09.2020.
Одобрена после рецензирования 04.11.2020.
Принята к публикации 28.02.2021.*

Contribution of the authors

The authors contributed equally to this article.

Conflict interests

The authors declare no conflict of interests regarding the publication of this article.

The final manuscript has been read and approved by all the co-authors.

*The article was submitted 23.09.2020.
Approved after reviewing 04.11.2020.
Accepted for publication 28.02.2021.*