

УДК 541.49:546.791.6 +546.73

Синтез полімерів

Синтез функціоналізованих олігоетерів на основі олігооксипропілендіаміну як комплексоутворювачів урану

О.А. Аксеновська¹, М.Я. Вортман², Л.І. Руденко¹, О.В. Джужа¹, В.М. Лемешко², Т.С. Іванова², В.В. Шевченко²

¹Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України
50, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

²Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Розроблено метод синтезу функціоналізованих аміновмісних олігоетерів блочної будови на основі олігооксипропілендіаміну як комплексоутворювачів урану. Вивчено їх ефективність при видаленні урану з модельних розчинів і рідких радіоактивних відходів. Досліджено вплив молекулярної архітектури, функціональних груп та олігоетерної складової на коефіцієнт затримки урану. Встановлено оптимальне рН, співвідношення олігоетер:уран, концентрації урану та фонових електролітів для використання як комплексоутворювачів.

Ключові слова: олігоетери, комплексоутворювачі, уран.

Водорозчинні комплексоутворювальні полімери широко застосовуються для ефективного очищення природних і стічних вод від іонів токсичних елементів та радіонуклідів. Використання таких полімерів у поєднанні з мембранною ультрафільтрацією дає змогу досягти значно вищої ефективності і селективності в порівнянні з іншими методами [1]. Затримання деяких іонів на мембранах базується на тому, що полімерні реагенти утворюють з ними стійкі комплекси, які відділяються від інших компонентів суміші за допомогою фільтрації з використанням хімічно інертних твердих мембран [2, 3].

Існує нагальна потреба у створенні доступних дешевих водорозчинних комплексоутворювачів полімерного типу. Нами розвивається напрям, пов'язаний зі створенням і використанням функціоналізованих водорозчинних олігомерів для видалення трансуранових елементів (ТУЕ) та урану з рідких радіоактивних відходів (РРВ) [4–6]. Синтезовані нами раніше фосфоровмісні та гуанідинофосфатні олігоетери лінійної і розгалуженої будови показали себе як комплексоутворювачі ТУЕ та урану. За здатністю вилучати уран вони перебувають на рівні поліетиленіміну, який широко застосовують з цією метою [7–9]. Тому основним напрямом наших досліджень є введення у склад водорозчинних олігомерів функціональних груп різної хімічної природи та визначення впливу будови синтезованих сполук на процес очищення РРВ.

Мета роботи – синтез функціоналізованих аміновмісних олігоетерів блочної будови (АОБ) на основі олігооксипропілендіаміну як комплексоутворювачів урану та дослідження їх ефективності при видаленні урану з модельних розчинів і РРВ.

Експериментальна частина.

Вихідні речовини. Для синтезу олігомерів використовували олігооксипропілендіаміни (ОПДА) з молекулярними масами (ММ) 230 і 2000 г/моль (Jaffamine – D-230, D-2000), саліциловий альдегід («Aldrich»), дигліцидиловий етер діетиленгліколю (ДЕГ) ММ 300 г/моль і розгалужений олігооксипропіленоксид з трьома епоксидними групами (Лапроксид) ММ 820 г/моль, висушені у вакуумі за температури 80 °С протягом 4 год. Диметилформамід очищали перегонкою. Ортофосфорну кислоту (ОФК) (98 %) марки «ЧДА» та етиловий спирт використовували без додаткового очищення.

Фосфоровмісний олігоетер блочної будови 1 (ФОБ-1). До 60 г (0,2 моля) 70 %-вого розчину олігоепоксиду ДЕГ ММ 300 в диметилформаміді додавали 23 г (0,1 моля) 70 %-вого розчину олігооксипропілендіаміну ММ 230 у диметилформаміді. Реакцію проводили протягом 4 год за температури 60–70 °С. Про завершення першої стадії реакції свідчили зміни в ІЧ-спектрах: відбувалось зменшення в два рази відносної інтенсивності смуги поглинання епоксидних груп 920 см⁻¹ до метильних і метиленових груп у порівнянні з вихідною сумішшю. На другій стадії до 0,1 моля отриманого продукту в диметилформаміді додавали 0,4 моля ОФК у спиртовому розчині. Реакцію проводили протягом 2 год за температури 40 °С. Кінцевий продукт очищували переосадженням із етилового спирту в гексан. Вихід становить 93 %.

Фосфоровмісний олігоетер блочної будови 2 (ФОБ-2). Цей олігоетер з використанням олігооксипропілендіаміну ММ 2000 г/моль був отриманий і очищений за аналогічною методикою. Вихід становить 88 %.

Фосфоровмісний олігоетер розгалуженої будови (ФОР). До 164 г (0,2 моля) 70 %-вого розчину розгалуженого аліфатичного олігоепоксиду Лапроксиду ММ 820 у диметилформаміді додавали 200 г (0,1 моля) 70 %-вого розчину олігооксипропілендіаміну з ММ 2000 г/моль у диметилформаміді. Реакцію проводили протягом 3–4 год за температури 60–70 °С. Контроль за завершеною реакцією на першій стадії проводили методом ІЧ-спектроскопії за зменшенням на одну третину відносної інтенсивності смуги поглинання епоксидних груп 920 см^{-1} до метильних і метиленових груп у порівнянні з вихідною сумішшю. На другій стадії отриманий продукт обробляли ОФК за мольного співвідношення 6:1. Кінцевий продукт очищували переосадженням із етилового спирту в гексан. Вихід становить 90 %.

Олігоетер з азометиновими групами (АО). До 200 г (0,1 моля) олігооксипропілендіаміну з ММ 2000 додавали 24,4 г (0,2 моля) саліцилового альдегіду. Реакцію проводили в 70 %-вому спиртовому розчині за температури 40 °С протягом 2 год. Кінцевий продукт очищували переосадженням із етилового спирту в гексан. Вихід продукту становить 84 %.

Відносну в'язкість розчинів визначали вискозиметром Уббелодє за температури 25 °С 0,05 % розчинів у диметилформаміді. Відносна в'язкість ФОР-1, ФОР-2, ФОР та АО становить 0,05; 0,08; 0,06 і 0,02 дл/г відповідно.

Видалення урану з модельних розчинів. У рідких радіоактивних відходах уран міститься у вигляді солей уранілу UO_2^{2+} [10]. Концентрація урану в модельних розчинах становила 1–20 мг/дм³, концентрація фонових електролітів 0,001–0,020 моль/дм³. Для видалення урану до модельних розчинів додавали 0,1 %-ві водні розчини синтезованих олігоетерів. Використовували розраховану кількість розчинів олігоетерів та урану для досягнення оптимальних співвідношень олігомер:уран (β) від 1:1 до 10:1. Розчини перемішували, доводили рН до необхідного значення розчинами NaOH (0,1 і 10,0 %) та 2M HNO_3 , а потім відстоювали протягом 1 год. Отримані комплекси фільтрували на друк-фільтрі з використанням помірно гідрофобних мембран на основі полісульфону ПС-100 (фірми «Міфіл» м. Мінськ). Середній діаметр пор мембран 0,08 мкм. У відібраних пробах фільтрату

та концентрату визначали концентрацію урану фотометрично в вигляді комплексу з арсеназоIII [11].

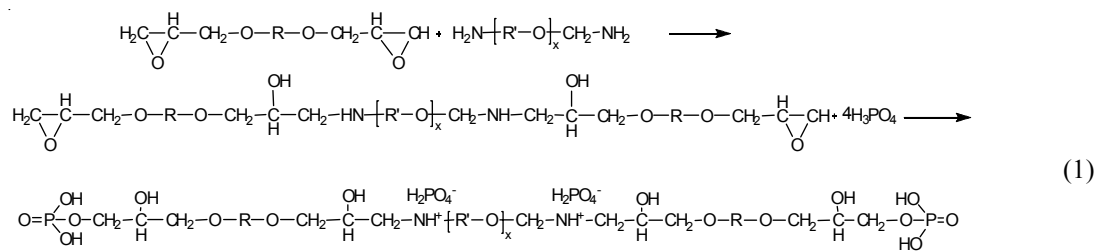
Обговорення результатів.

Синтезовані АОВ – поліфункційні водорозчинні олігоетери з фосфорнокислими, гідроксильними, вторинними амінними та азометиновими групами. Вибір груп у ланцюзі олігомеру виходить з аналізу літературних даних по затримці урану та трансуранових елементів. Саме наявність фосфорнокислих груп та азометинових фрагментів в органічних речовинах сприяє найбільш селективному видаленню урану [1–4].

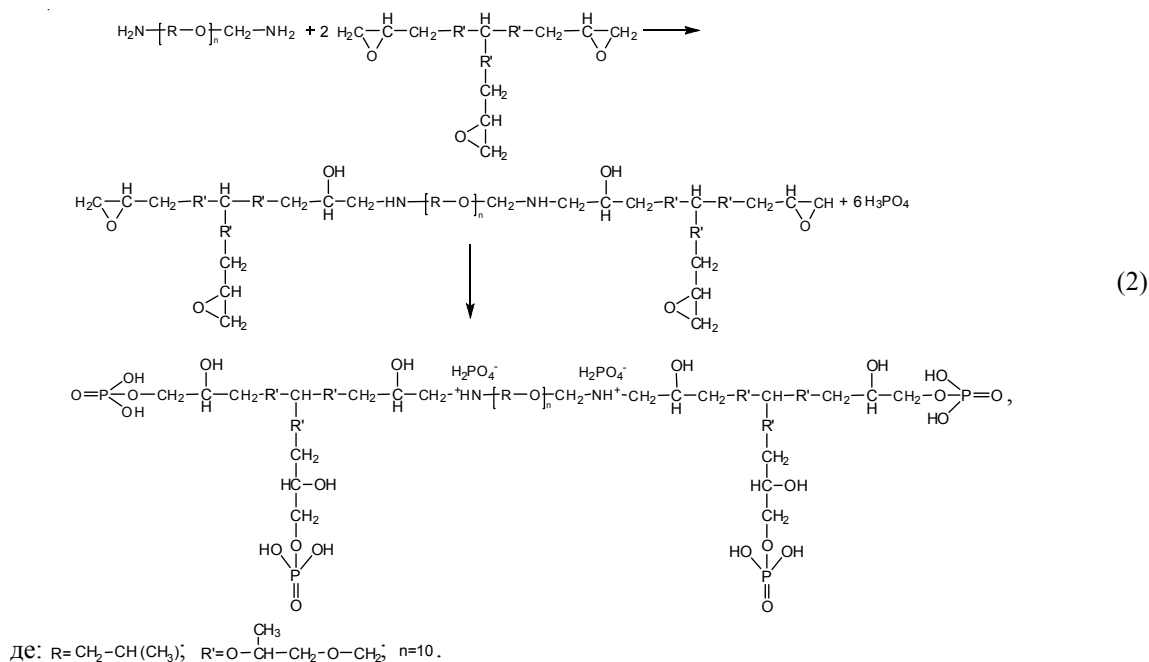
В основу синтезу цих АОВ було покладено реакцію між епоксидними й амінними групами. Як амінну складову було використано гнучколанцюговий ОПДА з різним значенням ММ олігоетерної розв'язки між амінними групами, що дало змогу регулювати відносний вміст амінних і гідроксильних груп у синтезованому олігомері та його гнучкість. Вибір водорозчинної епоксидної складової мав на меті з одного боку, як і в попередньому випадку, регулювання відносного вмісту амінних і гідроксильних груп, а з другого – надання можливості введення етиленоксидних фрагментів, здатних до прояву комплексоутворювальних властивостей краун-етерів (ДЕГ-1), і регулювання ступеня розгалуженості (Лапроксид) цільового олігоетеру. Для синтезу використовували ОФК у кількості, достатній для утворення естеру фосфорної кислоти, при реакції з епоксидною групою та нейтралізації амінних груп кінцевого функціоналізованого олігоетеру. Такий підхід дав можливість вводити в склад олігоетерів заміщені аміногрупи, використовувати як гнучку складову олігопропіленоксид різної ММ лінійної і розгалуженої будови, здатний до комплексотворення етиленоксидний фрагмент, а структуру олігомерів змінювати шляхом надання розгалуженості та суміщенням блоків різної гнучкості.

Оскільки NH_2 -група біфункціональна щодо епоксидної, синтез фосфоровмісних олігоетерів ФОР-1 і ФОР-2 можна зобразити такою ідеалізованою схемою (для випадку вступу в реакцію одночасно обох амінних груп ОПДА)(схема 1).

Як видно з наведеної структурної формули, синтезований олігомер являє собою функціоналізований АОВ з гнучколанцюговим ОПДА та олігоепоксидною складовою. Він містить вторинні аміні, гідроксильні,



ДЕ: $\text{R}=\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$; $\text{R}'=\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$; $x=8$ (ФОР-1); $x=10$ (ФОР-2).



гуанідинфосфатні групи вздовж і фосфорнокислі групи на кінцях ланцюга.

В конденсованому стані синтезовані олігоетери являють собою високов'язкі речовини, що добре розчиняються у воді, спирті та диметилформаміді. В ІЧ-спектрах наявні смуги поглинання: 3348 cm^{-1} – валентні коливання OH і NH груп; 2882–2922 cm^{-1} – валентні коливання CH_2 та CH_3 груп; 1640 cm^{-1} – деформаційні коливання NH груп; 1000–1112 cm^{-1} – валентні коливання C–O–C групи; 1350–1250 cm^{-1} – валентні коливання P=O групи; 1240–1190 cm^{-1} – валентні коливання P–O–C групи та 2399 cm^{-1} – валентні коливання P–OH групи.

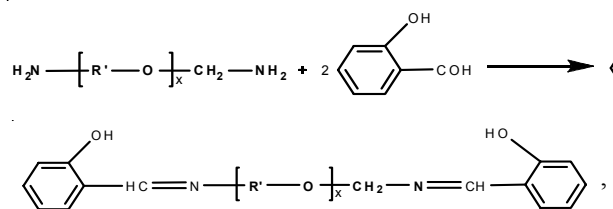
З урахуванням вступу на першій стадії синтезу тільки третини епоксидних груп, ідеалізовану схему отримання ФОР можна подати таким чином (схема 2).

Як видно з наведеної структурної формули, синтезований олігоетер являє собою функціоналізований розгалужений АОБ з гнучколанцюговим ОПДА всередині ланцюга та олігоепоксидною складовою. Він містить вторинні аминні, гідроксильні, гуанідинфосфатні групи вздовж і фосфорнокислі групи на кінцях розгалуженого ланцюга.

В конденсованому стані ФОР являє собою високов'язку речовину добре розчинну у воді, спирті та диметилформаміді. В ІЧ-спектрі наявні смуги поглинання: 3370 cm^{-1} – валентні коливання OH і NH груп;

2876–2973 cm^{-1} – валентні коливання CH_2 та CH_3 груп; 1640 cm^{-1} – деформаційні коливання NH групи; 1000–1104 cm^{-1} – деформаційні коливання C–O–C групи; 1350–1250 cm^{-1} – валентні коливання P=O групи; 1190–1240 cm^{-1} – валентні коливання P–O–C групи та 2560 cm^{-1} – валентні коливання P–OH групи.

АО отримували за реакцією олігооксипропілендіаміну ММ 2000 з саліциловим альдегідом у спиртовому розчині за такою схемою:



де: R = $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)$; x = 10.

Як видно з наведеної структурної формули, синтезований олігоетер являє собою функціоналізований АОБ з гнучколанцюговим ОПДА всередині молекули, жорстколанцюговими азометинними та фенольними фрагментами на її кінцях.

У конденсованому стані синтезований олігоетер являє собою високов'язку речовину добре розчинну у воді, спирті, диметилформаміді. В ІЧ-спектрі наявні смуги поглинання: 2400 cm^{-1} – валентні коливання OH

Таблиця 1. Характеристика функціоналізованих АОБ

| АОБ | ММ, г/моль | $T_g, ^\circ\text{C}$ | | Вміст функціональних груп, % | | | |
|-------|------------|-----------------------|----------|------------------------------|----------|-----------------|------|
| | | T_{c1} | T_{c2} | ОН | NH або N | PO ₄ | CH=N |
| ФОБ-1 | 1230 | -55 | +10 | 5,50 | 2,40 | 31,20 | - |
| ФОБ-2 | 3000 | -55 | +15 | 2,30 | 1,0 | 12,80 | - |
| ФОР | 4240 | -20 | - | 1,20 | 0,66 | 13,60 | - |
| АО | 2244 | - | - | 1,50 | - | - | 2,40 |

Таблиця 2. Вплив рН розчинів на КЗУ в модельних розчинах РРВ функціональованими АОБ

| АОБ | рН | | | |
|-------|--------|----|----|----|
| | 2 | 4 | 6 | 7 |
| | КЗУ, % | | | |
| ФОБ-1 | 0 | 81 | 79 | 0 |
| ФОБ-2 | 0 | 78 | 96 | 94 |
| ФОР | 41 | 95 | 98 | 99 |
| АО | 0 | 22 | 16 | 0 |

Таблиця 3. Вплив співвідношення олігомер:уран (β) на КЗУ функціональованими АОБ

| АОБ | Співвідношення олігомер: уран | | | | | |
|-------|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|
| | 1:1 | 2:1 | 4:1 | 6:1 | 8:1 | 10:1 |
| | КЗУ, % | | | | | |
| ФОБ-1 | 91 | 89 | 89 | 84 | 86 | 86 |
| ФОБ-2 | 89 | 90 | 92 | 92 | 84 | 90 |
| ФОР | 41 | 95 | 96 | 94 | 88 | 90 |
| АО | 20 | 20 | 13 | 0 | 0 | 0 |

груп; 2920–2950 см^{-1} – валентні коливання CH_2 груп; 1640 см^{-1} – коливання CH бензольного кільця; 1670 см^{-1} – валентні коливання $\text{C}=\text{O}$ групи; 1550–1570 см^{-1} – валентні коливання $\text{C}=\text{N}$ групи та 1000–1100 см^{-1} – валентні коливання $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ групи.

Вивчення теплофізичних властивостей синтезованих олігоетерів показало, що для олігоетерів блочної будови на температурних залежностях теплоємності характерна наявність двох температурних переходів (табл. 1), що свідчить про мікрофазове розділення в утвореному олігомері.

Низькотемпературний перехід (T_{c1}) відповідає розкluванню гнучких олігоетерних блоків, другий високотемпературний перехід відповідає розкluванню епоксидної складової. Низькотемпературний перехід синтезованих олігоетерів (-55°C) не залежить від ММ олігоетерного блоку. Високотемпературний перехід (T_{c2}) залежить від ММ АОБ, при її збільшенні T_{c2} теж зростає. ФОБ-2 має більшу ММ у порівнянні з ФОБ-1 і, відповідно, дещо вищу температуру склування. Для олігомеру розгалуженої будови характерна наявність одного температурного переходу, що свідчить про відсутність мікрофазового розділення.

В табл. 1 наведені такі характеристики АОБ як ММ і вміст функціональних груп. Концентрація OH , NH і PO_4 груп залежить від ММ АОБ. Найбільша концентрація функціональних груп у ФОР-1, але він відрізняється меншою ММ. Прослідкуємо вплив олігоетерної складової, молекулярної архітектури та вмісту функціональних груп на коефіцієнт затримки урану (КЗУ) синтезованими АОБ. КЗУ є основною характеристикою комплексоутворювальної здатності сполук.

При дослідженні їх ефективності величину КЗУ визначали за відношенням різниці вихідної та кінцевої концентрації урану до вихідної концентрації,

Таблиця 4. Вплив концентрації урану на КЗУ в модельних розчинах РРВ ФОБ-1 і ФОБ-2

| АОБ | Концентрація урану, мг/дм^3 | | | | |
|-------|--------------------------------------|----|----|-----|----|
| | 20 | 10 | 5 | 2,5 | 1 |
| | КЗУ, % | | | | |
| ФОБ-1 | 95 | 92 | 96 | 91 | 90 |
| ФОБ-2 | 97 | 97 | 96 | 91 | 90 |

вираженої у відсотках. Вивчали вплив на КЗУ деяких фізико-хімічних параметрів, таких як вплив рН розчину, співвідношення олігоетер:уран (β), концентрації урану та концентрації фонового електроліту.

Для визначення впливу рН середовища на КЗУ готували модельні розчини з концентрацією урану 10 мг/дм^3 та концентрацією фонового електроліту CaCl_2 0,01 моль/ дм^3 . Сюди ж додавали 0,1 %-ві розчини олігоетерів у кількості, що забезпечувала масове співвідношення олігомер:уран, рівне 4:1. Величину рН розчину змінювали у межах від 2 до 7.

Як видно з табл. 2, за збільшення рН від 2 до 6 спостерігається підвищення величини КЗУ, отже оптимальним для вилучення урану є рН 6. При подальшому збільшенні рН до 7, КЗУ залишається на попередньому рівні (ФОБ-2 та ФОР), або ж дорівнює 0 (ФОБ-1 і АО). Найвищий КЗУ мають ФОБ-2 та ФОР. У сильно кислому середовищі комплекси АОБ з іоном урану (ФОБ-1, ФОБ-2 та АО) не утворюються, а тому можна використовувати хімічну регенерацію для відновлення таких олігомерів для багаторазового їх використання.

Для визначення оптимального співвідношення олігомер:уран готували модельний розчин з концентраціями урану 20 мг/дм^3 та CaCl_2 0,01 моль/ дм^3 . Дослідження проводили за рН 6. У розчин додавали розраховану кількість олігоетерів для отримання β у межах від 1:1 до 10:1. У табл. 3 наведено залежність КЗУ від β .

При дослідженні ефективності вилучення урану олігоетерами ФОБ-1, ФОБ-2 і ФОР після ультрафільтрації за різних співвідношень β було встановлено, що вони вилучають уран на 84–96 %. Оптимальні співвідношення для цих олігомерів рівні 2:1 і 4:1, оскільки за значно менших затрат АОБ досягалась їх висока ефективність. У порівнянні з ФОБ-1, ФОБ-2 і ФОР набагато менш ефективним виявився АО. За різних значень β він затримує уран не більше, ніж на 13–20 %.

Визначено вплив концентрації урану на коефіцієнт затримки урану ФОБ-1 і ФОБ-2 (табл. 4).

Дані таблиці свідчать про те, що величина концентрації урану в межах 1–20 мг/дм^3 за рН 6, β 4:1 і наявність фонового електроліту CaCl_2 не впливає на значення КЗУ. Вказані комплексоутворювачі добре вилучають уран із його модельних розчинів широкого діапазону концентрацій.

Концентрація фонових електролітів у межах від

0,001 до 0,020 моль/дм³ теж істотно не впливає на величину КЗУ.

Експериментально було доведено, що отримані на основі ОПДА ФОБ-1, ФОБ-2 та ФОР за оптимальних умов (рН 6 і β 4:1) у поєднанні з ультрафільтрацією ефективно затримують уран. Найбільший вплив на КЗУ має молекулярна архітектура молекули. Це підтверджується тим, що найвищий КЗУ характерний для ФОР, синтезованого на основі розгалуженого Лапроксиду. КЗУ ФОБ-1 і ФОБ-2, синтезованих на основі ОПДА з різною ММ (230 та 2000 г/моль) приблизно однаковий, отже ММ основного ланцюга істотно не впливає на комплексоутворювальну здатність АОБ. На КЗУ, відповідно, впливатиме не концентрація

функціональних груп, оскільки вона залежить від ММ АОБ, а їх природа. Наявні в ланцюгах ФОБ-1, ФОБ-2 та ФОР фосфорнокислі, гідроксильні та амонійні групи краще затримують уран ніж азометинові, наявні в АО.

Отже, на основі ОПДА були синтезовані нові АОБ, що являються комплексоутворювачами урану. Встановлено, що оптимальними умовами для їх використання були рН 6 і β 4:1. Вказані олігоетери затримують уран на 88–96 %, що наближає їх за ефективністю до раніше досліджених фосфоровмісних та гуанідинофосфатних олігоетерів [4–6]. Доведено, що найбільший вплив на КЗУ має молекулярна архітектура АОБ.

Література

1. Брык М.Т., Кочкодан В.М. // Химия и технология воды. -1997.- **19**, № 1.- С. 19-46.
2. Осипова Е.А. // Соросовский образовательный журн. -1999.- № 8.- С. 40-47.
3. Rivas B.L., Pereira E.D., Moreno-Villoslada. I. // Prog. Polym. Sci.- 2003.- № 28.- P. 173-208.
4. Руденко Л.И., Гуменная О.А., Хан В.Е. и др. // Полімер. журн.- 2008.- **30**, № 4.- С. 282-286.
5. Руденко Л.И., Гуменная О.А., Джужжа О.В. и др. // Вопр. химии и хим. технологий. - 2009.- № 5.- С. 121-125.
6. Руденко Л.И., Гуменная О.А., Джужжа О.В. и др. // Радиохимия. - 2011.- **53**, № 4.- С. 381-384.
7. Корнилович Б.Ю., Ковальчук И.А., Пишико Г.Н. и др. // Химия и технология воды.- 2000.- **22**, № 1.- С. 66-73.
8. Криворучко А.П., Юрлова Л.Ю., Романюкина И.Ю. и др. // Радиохимия.-2010. - **52**, № 3.- С. 254-259.
9. Криворучко А.П., Юрлова Л.Ю., Романюкина И.Ю. и др. // Радиохимия.- 2010. - **52**, № 4. - С. 354-358.
10. Аналитическая химия урана.- Москва: Изд. АН СССР, 1962.- 432 с.
11. Лукьянов В.Ф., Саввин С.Б., Никольская И.В. // Журн. аналит. химии. -1960. -**15**, №3. -С. 311–314.

Надійшла до редакції 14 березня 2012 р.

Синтез функционализированных олигоэфиров на основе олигооксипропилендиамина как комплексообразователей урана

О.А. Аксеновская¹, Л.И. Руденко¹, О.В. Джужа¹, М.Я. Вортман², В.Н. Лемешко², Т.С. Иванова², В.В. Шевченко²

¹Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины
50, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

²Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Разработан метод синтеза функционализированных аминосодержащих олигоэфиров блочно-го строения на основе олигооксипропилендиамина как комплексообразователей урана. Изучена их эффективность при удалении урана из модельных растворов и жидких радиоактивных отходов. Исследовано влияние молекулярной архитектуры, функциональных групп и олигоэфирной составной на коэффициент задержания урана. Установлены оптимальные рН, соотношения олигоэфир:уран, концентрации урана и фонового электролита для использования комплексообразователей.

Ключевые слова: олигоэфиры, комплексообразователи, уран.

Synthesis of functional oligoethers on the base of oligooxypropilendiamine as urane complexies

О.А. Aksenovskaya¹, М. Ya. Vortman², L.I. Rudenko¹, O.V. Dzhuzha¹, V.M. Lemeshko², T.S. Ivanova², V.V. Shevchenko²

¹Institute of Bioorganic Chemistry NAS of Ukraine
50, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

²Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The method of synthesis of fuctional aminocompound oligoethers block structure on the base of oligooxypropilendiamines as complexies of uranium was developed. Their efficiency at removal of uranium with model solutions and a liquid radioactive waste was studied. The influence of molecular architecture, functional groups of oligoethers on factor of detention of uranium was investigated. The optimal pH, the oligoether: uranium ratio, the uranium concentration and concentration of supporting electrolite for efficiency removal of uranium was established.

Key words: oligoethers, complexies, uranium.