

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего
образования «Уральский федеральный университет имени первого
Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



Жарков Геннадий Павлович

**ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА
НОВЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
СУЛЬФОАМИНОПОЛИСТИРОЛОВ, ИХ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
АНАЛОГОВ И НОВЫХ КОМПЛЕКСОНОВ**

1.4.4. Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2025

Работа выполнена на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина».

Научный руководитель:

Неудачина Людмила Константиновна,
кандидат химических наук, доцент

Официальные оппоненты:

Лосев Владимир Николаевич,
доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный университет» (г. Красноярск), профессор кафедры композиционных материалов и физико-химии металлургических процессов

Первова Инна Геннадьевна,
доктор химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (г. Екатеринбург), профессор кафедры физико-химической технологии защиты биосферы

Кропачева Татьяна Николаевна,
кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет» (г. Ижевск), доцент кафедры фундаментальной и прикладной химии

Защита состоится «25» июня 2025 года в 11:00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?d=12&rid=7200>

Автореферат разослан «___» мая 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук, доцент



Аксенова Татьяна Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Установление свойств новых комплексообразующих сорбентов требует исследования физико-химических закономерностей сорбции ионов металлов. Получаемые зависимости играют важную роль не только в обосновании практического применения конкретного сорбента, но и в создании фундаментальной основы для целенаправленного синтеза материалов с заданными свойствами. В этом контексте особое внимание уделяется изучению влияния свойств самого сорбционного материала на селективность концентрирования. Поскольку свойства комплексообразующих сорбентов при прочих равных условиях определяются в основном природой функциональных групп, возникает необходимость фундаментального исследования физико-химических свойств низкомолекулярных аналогов структурных звеньев, содержащих идентичные активные центры. Сходство свойств функциональных групп комплексообразующих сорбентов и их мономерных структурных аналогов продемонстрировано в ряде независимых исследований [1–3].

Наиболее востребованными полимерными матрицами для создания разнообразных комплексообразующих сорбентов являются линейный полистирол и его сополимеры. В числе известных сорбентов следует отметить материалы с иминодиацетатными функциональными группами, к которым относятся Chelex 100 и Dowex A-1. Свойства комплексообразующих сорбентов на основе полистирола зависят от различных факторов, включая свойства самой полимерной матрицы, ее структуру, степень сшивки, пористость и другие характеристики. Сорбционные свойства комплексообразующих сорбентов определяются не только типом функциональных групп, но и методом синтеза, однородностью функционализации и прочими факторами. Полистирольные сорбенты характеризуются высокой стабильностью в кислых и щелочных средах, а также хорошими механическими характеристиками. Введение аминогрупп в полистирол существенно повышает его реакционную способность, расширяя возможности модификации посредством различных органических реакций. Получаемый аминополимер, известный как аминополистирол, обладает способностью сорбировать ионы металлов благодаря наличию электронодонорных групп в его структуре. При этом сорбция может осуществляться двумя способами: посредством электростатического взаимодействия между протонированными аминогруппами и анионными комплексами катионов металлов, а также посредством образования комплексов катионов металлов с функциональными аминогруппами.

На кафедре аналитической химии и химии окружающей среды Уральского федерального университета проводятся систематические исследования свойств комплексообразующих материалов на основе полимерных матриц различной природы, в том числе полистиролов. Недавние исследования [4] посвящены изучению физико-химических характеристик материалов на основе аминополистирола с варьируемой степенью сульфэтилирования. Показано, что сульфэтилирование аминополистирола позволяет улучшить селективные свойства сорбционного материала. При введении сульфогруппы непосредственно в ароматическое ядро в *орто*-положение ожидается высокая селективность сорбции катионов благородных металлов, ввиду благоприятного взаиморасположения лигандных групп и, как следствие, удовлетворения геометрических предпочтений катиона-комплексообразователя. В институте органического синтеза УрО РАН под руководством к. х. н. А. В. Пестова впервые синтезированы сорбенты на основе *орто*-сульфоаминополистирола со степенями модифицирования 0.35, 0.5, 0.6 и 0.87 (**САП 0.35**, **САП 0.5**, **САП 0.6**, **САП 0.87**) и некоторые перспективные органические реагенты: N-производные β-аланина – N-[1,1-бис-(гидроксиметил)этил]-β-аланин (**бис-ГМЭБА**), N-[трис-(гидроксиметил)метил]-β-аланин (**трис-ГММБА**), N-[бис-(гидроксиметил)метил]-β-аланин (**бис-ГММБА**), N,N-бис-(2-гидроксиэтил)-β-аланин (**бис-2-ГЭБА**); N-производные иминодипропионовой кислоты – N-(2-гидроксиэтил)-иминодипропионовая кислота (**2-ГЭИДП**), N-(3-гидроксипропил)-иминодипропионовая кислота (**3-ГПИДП**), N-(2,3-дигидроксипропил)-иминодипропионовая кислота (**2,3-ДГПИДП**); N-производные таурина – N-[2-(2-пиридил)этил]-таурин (**2-ПЭТ**), N-[2-(4-пиридил)этил]-таурин (**4-ПЭТ**), N-[трис-(гидроксиметил)метил]-таурин (**трис-ГММТ**), свойства которых ранее не исследовались.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Программы развития Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина в соответствии с программой стратегического академического лидерства «Приоритет-2030» по мероприятию Т, закупка № ПРТС48С4Т28.1-22 «Выплата грантов на проведение научных исследований НПР Университета», 09.2022–11.2022 и при финансовой поддержке Российского научного фонда № 21-73-00052, 07.2021–06.2023, <https://rscf.ru/project/21-73-00052/>.

Степень разработанности темы исследования

В предыдущих исследованиях на кафедре аналитической химии и химии окружающей среды ИЕНиМ УрФУ изучены свойства сорбентов на основе аминополистирола, полиаллиламина [4], полиэтиленimina и хитозана [3] с различными степенями сульфэтилирования. Показано, что несмотря на общие закономерности, связанные с увеличением селективности сорбции отдельных ионов металлов с увеличением степени модифицирования, важное влияние на сорбцию оказывает природа аминополимерной матрицы. Настоящая работа является логическим продолжением исследований свойств аминополимеров и, поскольку на селективность сорбции потенциально может также влиять характер закрепленных функциональных групп, направлена на фундаментальное изучение физико-химических свойств перспективных комплексообразующих реагентов – низкомолекулярных аналогов структурных звеньев ряда известных сорбционных материалов и новых сорбентов на основе *орто*-сульфоаминополистирола.

Цели и задачи работы

Целью данной диссертационной работы являлось установление физико-химических свойств перспективных объектов: *орто*-сульфоаминополистиролов, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексообразующих реагентов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение констант кислотной диссоциации функциональных групп в структуре реагентов: алифатических и ароматических карбоновых и сульфоновых аминокислот моноаминового ряда – и констант образования их комплексов с рядом катионов переходных металлов.
2. Определение удельного содержания и констант кислотной диссоциации функциональных аминогрупп в структуре *орто*-сульфоаминополистиролов. Получение изотерм сорбции ряда катионов переходных металлов из индивидуальных растворов. Определение констант образования металлокомплексов на поверхности исследуемых сорбентов.
3. Определение эксплуатационных характеристик *орто*-сульфоаминополистиролов: термической устойчивости, степени набухания, удельной поверхности.
4. Установление влияния степени модифицирования сорбционных материалов на основе *орто*-сульфоаминополистирола и состава раствора на сорбцию катионов меди (II), серебра (I), палладия (II), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов в статическом режиме. Выбор условий селективного концентрирования ионов благородных металлов.
5. Получение динамических выходных кривых сорбции катионов меди (II), серебра (I), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов. Выявление влияния степени модифицирования сорбционного материала и состава раствора на селективность сорбции ионов благородных металлов из многокомпонентных растворов в динамическом режиме.
6. Оценка регенерационных свойств *орто*-сульфоаминополистиролов в статическом и динамическом режимах.

Научная новизна

1. Для новых сорбционных материалов на основе *орто*-сульфоаминополистирола, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексонов определены схемы и константы кислотной диссоциации функциональных групп в структуре объектов, константы образования их металлокомплексов.

2. Получены изотермы сорбции ряда катионов переходных металлов из индивидуальных растворов. Проведен сопоставительный анализ моделей физической адсорбции и хемосорбции применительно к новым объектам – *орто*-сульфоаминополистиролам.

3. Получены динамические выходные кривые сорбции катионов меди (II), серебра (I), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов. Оценены динамические обменные емкости *орто*-сульфоаминополистиролов.

4. Для *орто*-сульфоаминополистиролов установлены зависимости влияния степени модифицирования и состава раствора на сорбцию катионов меди (II), серебра (I), палладия (II), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов в статическом и динамическом режимах.

Теоретическая и практическая значимость работы

Комплексный подход с применением методов рН-, рМ-потенциометрии, а также УФ-, видимой и ИК-спектроскопии позволил установить закономерности между структурой изученных объектов и их комплексообразующими свойствами. Полученная информация может быть использована в химическом дизайне новых сорбционных материалов и реагентов, а также для разработки количественных методов определения и маскирования катионов металлов. Использование реагентов в сорбционном эксперименте может являться дополнительным инструментом варьирования селективности сорбции. Установленные эксплуатационные характеристики: термическая устойчивость, влагоемкость, удельная поверхность – и условия селективного концентрирования ионов благородных металлов в статическом и динамическом режимах могут быть применены в разработке методик сорбционного разделения и концентрирования в технологических процессах.

Установленные в работе количественные параметры, такие как коэффициенты селективности сорбции, степени извлечения, константы кислотной диссоциации и комплексообразования функциональных групп сорбентов и реагентов для ряда катионов переходных металлов могут быть использованы в качестве справочных. Результаты, полученные в работе, полезны для использования их в учебном процессе при чтении лекций по дисциплинам, связанным с количественным физико-химическим анализом процессов комплексообразования в водных растворах и на поверхности химически модифицированных полимеров.

Методология и методы исследования

Исследование протолитических и комплексообразующих свойств органических реагентов проведено методами рН-потенциометрического или спектрофотометрического титрования. Параметры, характеризующие равновесия в водных растворах органических реагентов, определены современными методами обработки экспериментальных данных с использованием специализированных программных пакетов ChemEqui [5] и Chemaxon [6].

Исследование протолитических свойств *орто*-сульфоаминополистиролов с различными степенями модифицирования проведено методом рН-потенциометрического титрования водных суспензий. Схема кислотной диссоциации лигандных групп *орто*-сульфоаминополистиролов установлена по результатам измерений, выполненных методами ИК-спектроскопии и рН-потенциометрии. Удельное содержание лигандных групп определено методом обратного кислотно-основного рН-потенциометрического титрования.

Определение эксплуатационных характеристик *орто*-сульфоаминополистиролов: термической устойчивости и удельной поверхности проводили с использованием специализированных анализаторов. Степень набухания определяли весовым методом.

Сорбционные свойства материалов на основе *орто*-сульфоаминополистирола в статических условиях исследованы методом ограниченного объема, в динамических условиях – путем пропускания исследуемого раствора через концентрирующий патрон с сорбентом. Определение концентраций ионов металлов в многокомпонентных растворах до и после сорбции, а также в растворах после десорбции проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией; в индивидуальных растворах – методами спектрофотометрии или рМ-потенциометрии.

Параметры, характеризующие равновесие сорбции ионов металлов *орто*-сульфоаминополистиролами, определяли путем обработки изотерм сорбции как моделями физической адсорбции: Ленгмюра, Фрейндлиха, Редлиха – Петерсона, Ленгмюра – Фрейндлиха и Тота – с использованием программного пакета OriginPro, так и моделями хемосорбции – химических реакций с применением «псевдогомогенного подхода» – с использованием надстройки к табличному процессору Microsoft Excel CLINP 2.1 [7].

Положения, выносимые на защиту

1. Схемы и константы кислотной диссоциации функциональных групп *орто*-сульфоаминополистиролов, их низкомолекулярных аналогов и новых комплексонов, константы образования их металлокомплексов.
2. Эксплуатационные характеристики *орто*-сульфоаминополистиролов: термическая устойчивость, влагоемкость, удельная поверхность.
3. Коэффициенты селективности сорбции и степени извлечения катионов меди (II), серебра (I), палладия (II), платины (IV) и золота (III) из многокомпонентных растворов *орто*-сульфоаминополистиролами.
4. Оптимальные условия селективного концентрирования ионов благородных металлов *орто*-сульфоаминополистиролами и регенерации сорбентов в статическом и динамическом режимах.

Степень достоверности и апробация результатов

Надежность экспериментальных данных и выводов, сделанных на их основе, подтверждается согласованными результатами, полученными с помощью независимых физико-химических методов. Все результаты обработаны и проанализированы с использованием статистических методов. Сформулированные выводы являются обоснованными, основываются на полученных экспериментальных данных и соответствуют современным научным представлениям. Основные результаты настоящей работы представлены и обсуждены на Региональной конференции по фундаментальной и прикладной химии «Химия – XXI век» (Ижевск, 2019 г.), XXIX – XXXIII Российских молодежных научных конференциях с международным участием «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2019 – 2023 гг.), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии» (Пермь, 2021 г.), Всероссийской конференции по фундаментальной и прикладной химии «Химия – XXI век» (Ижевск, 2022 г.), Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике», посвященной 50-летию академической науки на Урале (Пермь, 2022 г.).

Личный вклад автора

Постановка цели и задач исследования, планирование и проведение экспериментов по исследованию физико-химических свойств новых объектов, анализ полученных результатов выполнены лично автором или при его непосредственном участии. Формирование общей концепции работы, обсуждение и интерпретация полученных результатов, написание и подготовка публикаций проводились совместно с соавторами.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 19 работ, в том числе 5 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК РФ и входящих в международные базы Scopus и Web of Science, 14 – в виде тезисов докладов всероссийских и международных конференций.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержащего 202 библиографические ссылки. Текст работы изложен на 151 странице, включает в себя 36 рисунков и 65 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы ее цель и задачи, изложены новизна и практическая значимость исследования, представлены положения, выносимые на защиту, описаны степень достоверности и апробация результатов.

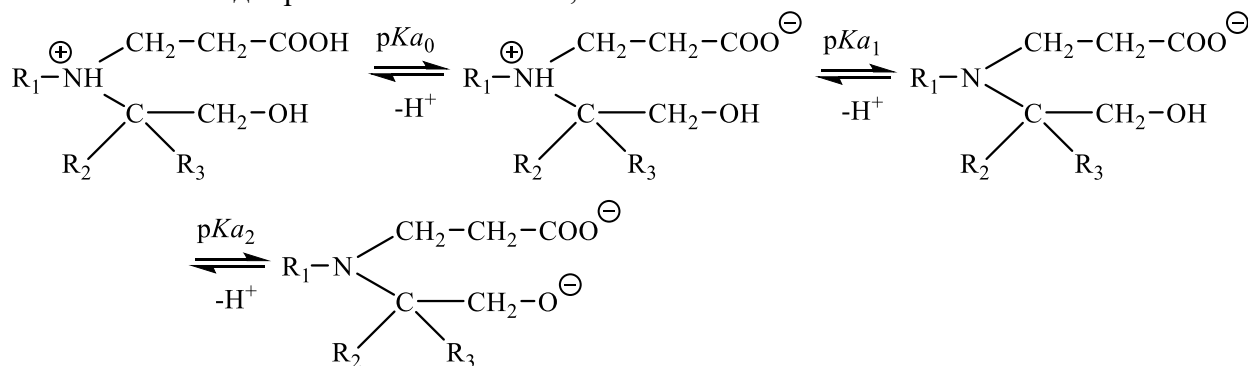
В первой главе обобщены литературные данные о протолитических равновесиях и образовании комплексов алифатических и ароматических β -аминокислот с катионами переходных металлов в водных растворах. Рассматриваются закономерности, связанные с влиянием структуры лиганда и природы катиона металла на устойчивость образующихся металлокомплексов. Обсуждаются структурные особенности кристаллических комплексов, образующихся β -аминокислотами и ионами меди (II) и никеля (II). Отдельно обсуждаются протолитические и комплексообразующие свойства известных аминополистиролов с функциональными группами β -аминокислот. Рассматриваются перспективы практического применения комплексообразующих реагентов и сорбентов на их основе. Уделяется внимание проблеме распространения модели химических реакций на исследования свойств комплексообразующих сорбентов. Формулируется цель и задачи настоящей работы.

Во второй главе представлены объекты исследования, используемая аппаратура и экспериментальные методики. В качестве объектов исследования выбраны органические реагенты: N-функционализированные β -аланины, иминодипропионовые кислоты и таурины; изомерные ароматические аминокислоты; комплексообразующие сорбенты на основе *орто*-сульфоаминополистирола со степенями модифицирования 0.35, 0.5, 0.6 и 0.87.

В третьей главе обсуждаются протолитические и комплексообразующие свойства перспективных органических реагентов: ароматических карбоновых и сульфоновых аминокислот и N-функционализированных β -аланинов, иминодипропионовых кислот (ИДП) и тауринов.

Протолитические свойства N-функционализированных β -аминокислот

Установлен порядок кислотной диссоциации N-функционализированных β -аминокислот. В качестве примера на рисунках 1 и 2 представлены схемы кислотной диссоциации N-производных β -аланина и иминодипропионовой кислоты, соответственно.



бис-ГМЭБА (2): $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{CH}_3$, $\text{R}_3 = \text{CH}_2\text{OH}$;

бис-ГММБА (3): $\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{H}$, $\text{R}_3 = \text{CH}_2\text{OH}$;

трис-ГММБА (4): $\text{R}_1 = \text{H}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{CH}_2\text{OH}$;

бис-2-ГЭБА (5): $\text{R}_1 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$.

Рисунок 1 – Схема кислотной диссоциации N-производных β -аланина

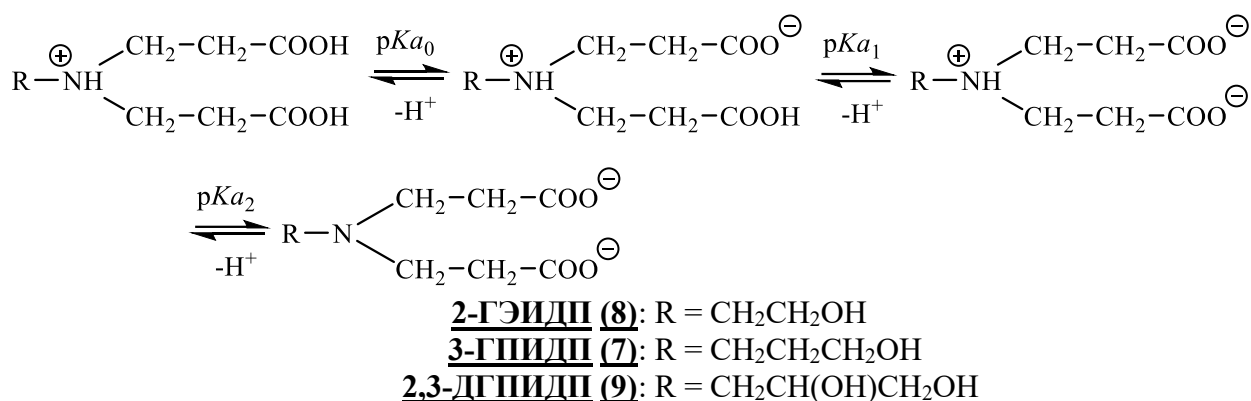


Рисунок 2 – Схема кислотной диссоциации N-производных иминодипропионовой кислоты

В случае гидроксиалкильных N-производных таурина показатель pK_{a2} соответствует депротонированию гидроксиалкильной, pK_{a1} – аммонийной групп и pK_{a0} – сульфогруппы. В случае пиридилэтильных N-производных таурина показатель pK_{a2} соответствует депротонированию аммонийной, pK_{a1} – пиридилэтильной групп и pK_{a0} – сульфогруппы.

В настоящей работе расчет показателей констант кислотной диссоциации функциональных групп реагентов проводился с применением двух принципиально разных подходов: по экспериментальным данным с помощью программы ChemEqui [5] и по представлениям о структуре реагентов с помощью плагина Chemaxon [6], в основе которого заложен расчет распределения частичных зарядов донорных атомов в молекуле. В таблице 1 приведены показатели констант кислотной диссоциации N-функционализированных β-аминокислот.

Таблица 1 – Показатели констант кислотной диссоциации N-функционализированных β-аминокислот ($T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$, $I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, метод pH-потенциометрического титрования)

№	Реагент	Расчет по программе ChemEqui				Расчет по программе Chemaxon		
		pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}	R^2	pK_{a0}	pK_{a1}	pK_{a2}
1	β-аланин	3.68 ± 0.02	10.07 ± 0.02		1.000	4.08	10.31	
<u>2</u>	<u>бис-ГМЭБА</u>	3.49 ± 0.01	9.39 ± 0.01	12.22 ± 0.04	0.999	3.64	8.99	14.41
<u>3</u>	<u>бис-ГММБА</u>	3.36 ± 0.03	8.82 ± 0.05	—	0.995	3.55	8.89	14.75
<u>4</u>	<u>трис-ГММБА</u>	3.32 ± 0.02	8.63 ± 0.02	11.84 ± 0.04	1.000	3.45	8.04	14.16
<u>5</u>	<u>бис-2-ГЭБА</u>	3.51 ± 0.04	8.69 ± 0.03	12.30 ± 0.08	0.999	3.54	8.88	15.29
6	ИДП [8]	—	4.11	9.61	—	3.07	3.83	10.32
<u>7</u>	<u>3-ГПИДП</u>	3.22 ± 0.07	3.96 ± 0.06	9.44 ± 0.04	0.998	3.10	3.81	9.77
<u>8</u>	<u>2-ГЭИДП</u>	2.87 ± 0.02	4.00 ± 0.01	9.25 ± 0.01	1.000	3.01	3.73	9.36
<u>9</u>	<u>2,3-ДГПИДП</u>	3.00 ± 0.03	4.17 ± 0.03	9.22 ± 0.02	1.000	2.96	3.66	9.33
10	таурин [9]	—	8.93		—	-1.49	9.34	
11	бис-ГМЭТ	—	8.07 ± 0.03	—	0.991	-1.43	8.17	14.41
<u>12</u>	<u>трис-ГММТ</u>	—	8.02 ± 0.04	11.56 ± 0.08	0.987	-1.53	7.26	14.16
13	бис-ГММТ	—	7.18 ± 0.02	11.05 ± 0.05	0.987	-1.53	8.10	14.75
<u>14</u>	<u>2-ПЭТ</u>	—	3.80 ± 0.03	8.67 ± 0.02	0.998	-1.58	4.00	9.04
<u>15</u>	<u>4-ПЭТ</u>	—	4.80 ± 0.05	8.18 ± 0.04	0.989	-1.54	5.43	9.20
бис-ГМЭТ – N-[1,1-бис-(гидроксиметил)этил]-таурин; бис-ГММТ – N-[бис-(гидроксиметил)метил]-таурин.								

По программе Chemaxon проведена оценка показателя константы кислотной диссоциации аминоканольного фрагмента (pK_{a2}) в структуре N-функционализированных β -аминокислот, полученные величины превышают значение показателя константы автопротолиза воды, что делает их оценку по программе ChemEqui малонадежной.

Обсуждение констант кислотной диссоциации группы $-\text{SO}_3\text{H}$ в настоящей работе основывается на предположении, что группа полностью ионизирована, поскольку сульфоновые кислоты обычно рассматриваются как сильные кислоты. Значения показателей pK_{a0} , приведенные в таблице 1, возможно оценить неэмпирическим методом по программе Chemaxon. Расчет по программе ChemEqui на основе pH-потенциометрического титрования в данном случае является неподходящим. Однако с учетом существующих в литературе оценок данной величины несколькими независимыми методами [10, 11], справедливым является утверждение, что K_{a0} больше единицы, соответственно $pK_{a0} < 0$.

Показано, что любая N-функционализация гидроксильными группами β -аминокислот приводит к ослаблению основности функциональной аминогруппы. Выявлено, что замена карбоксильной группы на сульфогруппу в структуре β -аминокислот и введение 2-(2-пиридил)этильного фрагмента в N-положение таурина, также приводит к ослаблению основности функциональной аминогруппы.

Комплексообразующие свойства N-функционализированных β -аминокислот

Как показано в литературном обзоре, при определении констант устойчивости комплексов N-функционализированных β -аминокислот могут возникнуть некоторые сложности. Так, установлено [12], что более низкие константы устойчивости комплексов β -аминокислот (по сравнению с α -аминокислотами) обуславливают образование комплексов в более щелочной среде, что уменьшает надежность экспериментально получаемых величин. Это обстоятельство определяет необходимость в расширенной математической модели (см. таблицу 2), учитывающей вклад образования растворимых продуктов гидролиза стехиометрического состава MLH_1 , MLH_2 , ML_2H_1 (или MLOH , $\text{ML}(\text{OH})_2$ и ML_2OH , соответственно) и т. п.

Таблица 2 – Матрица стехиометрических коэффициентов для моделирования H – L – M систем

i	j	k	Равновесие
1	0	0	$\text{H} = \text{H}$
0	1	0	$\text{L} = \text{L}$
0	0	1	$\text{M} = \text{M}$
1	1	0	$\text{H} + \text{L} = \text{HL}$
2	1	0	$2\text{H} + \text{L} = \text{H}_2\text{L}$
3	1	0	$3\text{H} + \text{L} = \text{H}_3\text{L}$
0	1	1	$\text{M} + \text{L} = \text{ML}$
-1	1	1	$\text{M} + \text{L} - \text{H} = \text{MLH}_{-1}$
0	2	1	$\text{M} + 2\text{L} = \text{ML}_2$
-1	2	1	$\text{M} + 2\text{L} - \text{H} = \text{ML}_2\text{H}_{-1}$
-2	2	1	$\text{M} + 2\text{L} - 2\text{H} = \text{ML}_2\text{H}_{-2}$
-3	2	1	$\text{M} + 2\text{L} - 3\text{H} = \text{ML}_2\text{H}_{-3}$

Значения десятичных логарифмов общих констант образования комплексов некоторых катионов переходных металлов с N-функционализированными β -аминокислотами, рассчитанные с помощью комплекса программ ChemEqui по данным pH-потенциометрического и спектрофотометрического (в случае систем, содержащих ионы Pd^{2+}) титрования приведены в таблице 3.

Выявлено, что устойчивость комплексов иона серебра (I) возрастает при переходе от N-производных β -аланина к N-производным иминодипропионовой кислоты (кроме лиганда **9**), следовательно суммарная донорность реагентов по отношению к иону серебра (I) возрастает, в основном за счет повышения дентатности, а значит, не исключено замыкание дополнительных хелатных циклов. В работе [13] показано отсутствие данного эффекта на примере α -аминокислот в ряду лигандов: глицин, иминодиуксусная кислота, нитрилотриуксусная кислота; в данном ряду с повышением дентатности лиганда устойчивость комплексов Ag^+ меняется незначительно. Вероятно, в случае α -аминокислот замыкание хелатного цикла затруднено и приводит к возникновению стерически более напряженных структур, чем в случае комплексообразования с β -аминокислотами. В доказательство этому предположению в работе [14] показано, что в ряду α -, β -, γ -, δ -, ϵ -аминокислот с увеличением расстояния между функциональными амино- и карбоксильными группами устойчивость моно- и бискомплексов серебра (I) монотонно возрастает.

Таблица 3 – Значения десятичных логарифмов общих констант образования металлокомплексов некоторых алифатических β -аминокислот (методы: спектрофотометрическое титрование (СФМ) при $I = 1.0$ моль/дм³ – HClO₄ + NaClO₄, pH-потенциометрическое титрование (ПМ) при $I = 0.1$ моль/дм³ – KCl/KNO₃, $T = (25 \pm 1)$ °C, расчет по программе ChemEqui)

№	Метод	СФМ		ПМ							
	Катион	Pd ²⁺		Cu ²⁺		Ni ²⁺		Co ²⁺		Ag ⁺	
	Лиганд	lg β_1	lg β_2	lg β_1	lg β_2	lg β_1	lg β_2	lg β_1	lg β_2	lg β_1	lg β_2
1	β -аланин	13.94 ± 0.05	25.24 ± 0.06	6.83 ± 0.03	12.21 ± 0.03	4.71 ± 0.03	8.00 ± 0.04	3.31 ± 0.07	—	3.35 [15]	7.10 [15]
<u>2</u>	<u>бис-ГМЭБА</u>	14.90 ± 0.06	—	7.43 ± 0.06	11.84 ± 0.06	4.76 ± 0.03	—	4.04 ± 0.04	—	3.29 ± 0.03	5.20 ± 0.10
<u>3</u>	<u>бис-ГММБА</u>	14.50 ± 0.20	—	7.34 ± 0.07	12.43 ± 0.08	5.06 ± 0.02	8.91 ± 0.03	4.16 ± 0.02	—	4.40 ± 0.20	—
<u>4</u>	<u>бис-2-ГЭБА</u>	—	—	7.05 ± 0.05	11.48 ± 0.05	4.61 ± 0.04	—	3.49 ± 0.05	—	—	—
<u>5</u>	<u>трис-ГММБА</u>	14.84 ± 0.04	—	7.38 ± 0.07	11.57 ± 0.07	4.74 ± 0.05	—	3.63 ± 0.06	—	3.23 ± 0.06	—
6	ИДП [8]	—	—	9.36	13.04	6.14	9.91	4.92	8.18	—	—
<u>7</u>	<u>3-ГПИДП</u>	14.60 ± 0.80	—	7.30 ± 0.10	11.40 ± 0.10	4.00 ± 0.05	—	2.50 ± 0.10	—	5.10 ± 0.30	—
<u>8</u>	<u>2-ГЭИДП</u>	15.48 ± 0.07	—	7.60 ± 0.20	12.50 ± 0.30	5.27 ± 0.08	—	5.03 ± 0.03	7.80 ± 0.07	7.30 ± 0.20	10.70 ± 0.20
<u>9</u>	<u>2,3-ДГПИДП</u>	15.17 ± 0.07	—	8.22 ± 0.08	11.95 ± 0.09	5.15 ± 0.05	—	3.66 ± 0.08	—	3.40 ± 0.20	—
10	таурин [9]	9.74 ± 0.08	—	3.56	6.50	2.77	5.50	2.09	5.40	3.05	6.41
11	бис-ГМЭТ	—	—	—	7.86 ± 0.05	3.77 ± 0.01	6.24 ± 0.05	3.91 ± 0.06	6.60 ± 0.20	—	4.30 ± 0.50
<u>12</u>	<u>трис-ГММТ</u>	—	—	4.50 ± 0.20	8.10 ± 0.40	3.40 ± 0.10	—	2.90 ± 0.10	—	3.30 ± 0.20	—
13	бис-ГММТ	—	—	—	7.30 ± 0.07	3.30 ± 0.10	—	3.20 ± 0.20	—	4.30 ± 0.10	—
<u>14</u>	<u>2-ПЭТ</u>	—	—	6.10 ± 0.10	10.00 ± 0.10	4.54 ± 0.08	7.70 ± 0.10	3.00 ± 0.10	4.80 ± 0.70	3.70 ± 0.10	7.70 ± 0.20
бис-ГМЭТ – N-[1,1-бис-(гидроксиметил)этил]-таурин; бис-ГММТ – N-[бис-(гидроксиметил)метил]-таурин.											

Устойчивость комплексов иона палладия (II) высокая и практически не меняется в ряду N-функционализированных карбоновых β -аминокислот. Повышение дентатности лиганда незначительно влияет на величину логарифма константы устойчивости монокомплексов, что может косвенно свидетельствовать о том, что комплексообразование во всех случаях сопровождается замыканием одного шестичленного хелатного цикла. При переходе от карбоновых к сульфоновым β -аминокислотам ожидается понижение устойчивости монокомплексов.

Таким образом, наиболее устойчивые комплексы N-функционализированных β -аланинов и иминодипропионовых кислот образуются с катионами палладия (II), устойчивость комплексов с катионами меди (II) и серебра (I) занимает промежуточное место, с ионами кобальта (II) – последнее. Показано, что при понижении устойчивости комплексных соединений двухвалентных ионов d -металлов в ряду N-замещенных тауринов свойства реагентов по отношению к ионам серебра (I) в значительной степени дифференцируются.

Протолитические и комплексообразующие свойства ароматических аминокислот

Комбинацией методов УФ-спектрофотометрического и рН-потенциометрического титрования установлен порядок кислотной диссоциации функциональных групп ароматических аминокислот: антраниловой кислоты (**15**), *мета*-аминобензойной кислоты (**16**), *пара*-аминобензойной кислоты (**17**), ортаниловой кислоты (**18**), метаниловой кислоты (**19**), сульфаниловой кислоты (**20**); по экспериментальным данным рассчитаны показатели констант их кислотной диссоциации (см. таблицу 4).

В случае бензолкарбоновых аминокислот показатель pK_{a0} соответствует депротонированию аммонийной группы, pK_{a1} – карбоксильной группы. В случае бензолсульфоновых аминокислот показатель pK_{a0} соответствует депротонированию сульфогруппы, оценить который возможно только неэмпирическим методом по программе Chemaxon, pK_{a1} – аммонийной группы.

Таблица 4 – Показатели констант кислотной диссоциации некоторых ароматических аминокислот (методы: УФ-спектрофотометрическое титрование (СФМ) при $I = 0.1$ моль/дм³ – NaClO₄, рН-потенциометрическое титрование (ПМ) при $I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, $T = (25 \pm 1)$ °C)

№	Реагент	Расчет по программе ChemEqui					Расчет по программе Chemaxon	
		СФМ		ПМ				
		pKa ₀	pKa ₁	pKa ₀	pKa ₁	R ²	pKa ₀	pKa ₁
15	АК	2.30 ± 0.20	4.70 ± 0.20	2.54 ± 0.04	5.20 ± 0.07	0.999	1.95	4.89
16	МABК	2.50 ± 0.60	5.40 ± 0.60	3.35 ± 0.05	5.03 ± 0.04	0.989	3.27	4.81
17	ПАБК	2.50 ± 0.20	4.80 ± 0.70	2.76 ± 0.07	4.85 ± 0.04	0.997	2.69	4.77
18	ОК	—	1.96 ± 0.05	—	3.10 ± 0.20	0.999	-3.72	2.33
19	МК	—	2.21 ± 0.02	—	3.50 ± 0.10	0.998	-3.51	3.27
20	СК	—	2.02 ± 0.03	—	3.10 ± 0.30	1.000	-3.39	2.92

Установлено (см. таблицу 4), что основность аминогруппы бензолкарбоновых аминокислот ослабевает в ряду **16** > **17** ≥ **15**. Стоит отметить, что рассматриваемые реагенты не имеют цвиттер-ионной структуры, присущей большинству алифатических аминокислот. Наиболее основной группой в структуре бензолкарбоновых аминокислот является карбоксилатная группа, а наименее основной — аминогруппа. Подтверждением отсутствия цвиттер-ионной структуры в обсуждаемых реагентах могут также служить результаты расшифровки кристаллической структуры реагента **15**, в которой протон локализован на карбоксильной группе, не образуя водородных связей с аминогруппой [16].

Основность аминогрупп в структуре бензолсульфоновых аминокислот ослабевает в аналогичной последовательности: *мета*-, *пара*-, *орто*-изомер – **19** > **20** ≥ **18**. Несмотря на то, что *орто*-изомеры характеризуются меньшей основностью аминогруппы, ожидается, что их металлокомплексы будут обладать наивысшей устойчивостью, ввиду стерически незатрудненного замыкания шестичленного хелатного цикла. Стоит отметить, что оценка величины pK_{a1} (см. таблицу 4) бензолсульфоновых аминокислот по программе ChemEqui по данным рН-потенциометрического титрования дает бóльшую погрешность, чем по данным УФ-спектрофотометрического титрования. Связано это с ограничениями рН-потенциометрического метода, так, для достижения необходимой точности определения величины K_a концентрация реагента должна быть больше ожидаемой величины K_a в несколько раз [17], плохая растворимость обсуждаемых реагентов в воде не позволяет выполнить данное условие. В настоящей работе концентрация реагентов в титруемых растворах составляла 0.01 моль/дм³, что соразмерно ожидаемой величине K_a .

Значения десятичных логарифмов общих констант образования комплексов некоторых катионов переходных металлов с изомерными ароматическими аминокислотами, рассчитанные по программе ChemEqui по данным УФ-спектрофотометрического и рН-потенциометрического титрования, представлены в таблице 5.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что реагент **15** проявляет селективные свойства по отношению к ионам меди (II) и может быть рекомендован к использованию для определения содержания ионов меди (II) более 0.002 моль/дм³ при рН > 3.2 методом гравиметрии.

Реагент **18** проявляет избирательность к ионам серебра (I) и может быть рекомендован в качестве селективного реагента для УФ-спектрофотометрического определения при $\lambda = 225$ нм содержания серебра (I) не менее 10^{-4} моль/дм³ в водном растворе.

Таблица 5 – Значения десятичных логарифмов общих констант образования металлокомплексов изомерных ароматических аминокислот (методы: УФ-спектрофотометрическое титрование (СФМ) при $I = 0.1$ моль/дм³ – HClO₄ + NaClO₄, pH-потенциометрическое титрование (ПМ) при $I = 0.1$ моль/дм³ – KCl, $T = (25 \pm 1)$ °C, расчет по программе ChemEqui)

Метод	СФМ			ПМ		
Лиганд	ОК (18)	МК (19)	СК (20)	АК (15)	МАБК (16)	ПАБК (17)
Катион	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_1$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_2$	$\lg\beta_2$
Cu ²⁺	4.4 ± 0.4	3.9 ± 0.8	3.2 ± 0.8	7.3 ± 0.3	6.2 ± 0.7	6.3 ± 0.3
Ni ²⁺	4.3 ± 0.3	3.5 ± 0.3	3.5 ± 0.9	4.9 ± 0.4	5.6 ± 0.3	6.4 ± 0.3
Co ²⁺	4.2 ± 0.2	3.5 ± 0.4	3.0 ± 0.5	4.6 ± 0.4	6.8 ± 0.5	6.5 ± 0.2
Ag ⁺	5.4 ± 0.3	5.1 ± 0.2	5.1 ± 0.1	—	—	—

На примере низкомолекулярных аналогов структурных звеньев сульфоаминополистиролов: *орто*-, *мета*- и *пара*-изомеров аминобензолсульфоновых кислот, показано, что селективность к ионам серебра (I) в большей степени проявляется в случае *орто*-изомера. Дальнейшим этапом работы является проверка гипотезы о том, что селективность к ионам серебра (I) сохраняется в случае полимерных материалов: *орто*-сульфоаминополистиролов.

Четвертая глава содержит сведения о протолитических и комплексообразующих свойствах сорбентов на основе *орто*-сульфоаминополистиролов.

Для установления схемы кислотной диссоциации функциональных групп *орто*-сульфоаминополистирола со степенью модифицирования 0.35 зарегистрировали ИК-спектры сорбента в зависимости от pH среды (см рисунок 3). В диапазоне значений показателя pH от 4.44 до 1.23 в среде хлороводородной кислоты на ИК-спектрах **САП 0.35** видна характеристическая полоса валентных колебаний связи C–N непротонированной первичной ароматической аминогруппы (ПАА-группы) в области волновых чисел 1020–1080 см⁻¹. При pH = 0.53 данная полоса становится менее интенсивной и практически не вносит вклад в аналитический сигнал при 1020–1080 см⁻¹, вероятно, вследствие уменьшения содержания непротонированных ПАА-групп на поверхности сорбента за счет перехода в протонированную форму. Отчетливо наблюдается интенсивная характеристическая полоса колебаний связи C–N⁺ протонированной ПАА-группы в области волновых чисел 1550–1655 см⁻¹. В области 2000–4000 см⁻¹ ИК-спектры не поддаются идентификации из-за наложения полос валентных колебаний связей O–H, C–H и N–H. Идентификация ИК-спектров **САП 0.35** сделана на основании справочных данных [18].

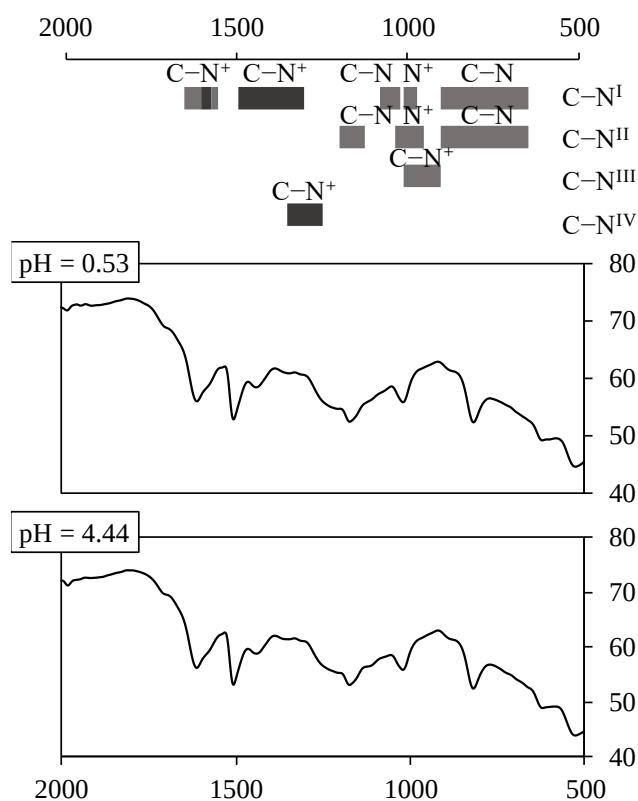


Рисунок 3 – ИК-спектры сорбента **САП 0.35** при различных значениях pH среды

Сопоставляя данные ИК-спектроскопии с результатами исследования протолитических свойств **САП 0.35**, а также протолитических свойств мономерных лигандов класса ароматических аминокислот установлена схема кислотной диссоциации аммонийных групп в структуре *орто*-сульфоаминополистиролов и представлена на рисунке 4.

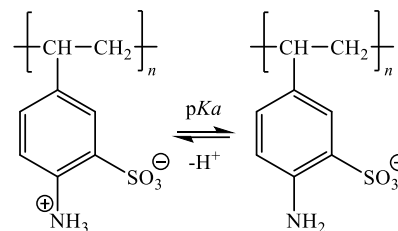


Рисунок 4 – Схема кислотной диссоциации аммонийных групп в структуре **САП 0.35**

На основании данных рН-потенциометрического титрования водных суспензий сорбентов **САП 0.35** и **САП 0.87** по программе CLINP 2.1 [7] рассчитаны показатели констант кислотной диссоциации pK_a аммонийных групп сорбентов **САП 0.35** и **САП 0.87** (3.7 ± 0.1 и 3.8 ± 0.2 при $I = 1.0$ моль/дм³; 4.9 ± 0.2 и 5.0 ± 0.2 при $I = 3.0$ моль/дм³, соответственно).

Методом обратного ацидиметрического титрования определено удельное содержание лигандных групп, q , ммоль/г ряда *орто*-сульфоаминополистиролов со степенями замещения 0.35, 0.5, 0.6 и 0.87. Показано, что для сорбентов **САП 0.35** и **САП 0.87** удельное содержание лигандных групп практически одинаковое (1.6 ± 0.2 и 1.5 ± 0.2 ммоль/г, соответственно) и на порядок выше, чем для **САП 0.5** и **САП 0.6** (0.57 и 0.54 ммоль/г, соответственно).

Для установления зависимости сорбции ионов некоторых переходных металлов на *орто*-сульфоаминополистиролах от кислотности среды и концентрации сорбтива получены изотермы сорбции. Для сопоставительного анализа моделей физической адсорбции и хемосорбции применительно к *орто*-сульфоаминополистиролам полученные экспериментальные зависимости аппроксимировали известными моделями физической адсорбции с помощью встроенного инструмента Nonlinear Curve Fit программного пакета OriginPro; и моделями химических реакций по программе CLINP 2.1, для моделирования хемосорбционных систем брали набор стехиометрических коэффициентов согласно таблице 6.

Таблица 6 – Матрица стехиометрических коэффициентов для моделирования Н – Q – М систем

i	j	k	Равновесие	Фаза
1	0	0	$H = H$	I
0	1	0	$Q = Q$	II
0	0	1	$M = M$	I
1	1	0	$H + Q = HQ$	II
0	1	1	$M + Q = MQ$	II
Примечания: Q – лигандная группа сорбента; I – фаза раствора; II – фаза сорбента.				

По результатам аппроксимирования моделью Ленгмюра получена последовательность по значениям емкости сорбента по ионам переходных металлов: $Ag(I) > Cu(II) > Ni(II) > Zn(II) \approx Co(II)$, которая соответствует ряду Ирвинга – Вильямса, за исключением ионов серебра (I), так как данный вид ионов не обсуждается в оригинальной работе [19]. Данная зависимость может свидетельствовать о химическом взаимодействии сорбтива М с сорбционными центрами, но не объясняется моделями физической адсорбции. Обсуждаемую закономерность можно объяснить и количественно оценить с использованием модели химических реакций, в которой сорбция в основном обусловлена образованием комплексных соединений с лигандными группами сорбента.

Рассчитанные по программе CLINP 2.1 значения десятичных логарифмов образования комплексов на поверхности **САП 0.35** представлены в таблице 7. По данным таблицы 7 ожидается селективное извлечение ионов серебра (I) *орто*-сульфоаминополистиролами из многокомпонентных растворов, не содержащих ионы других благородных металлов, которые могут составить существенную конкуренцию в хемосорбционных равновесиях.

Таблица 7 – Значения десятичных логарифмов констант устойчивости металлокомплексов на поверхности сорбента **САП 0.35** (методы регистрации: спектрофотометрия (СФМ), потенциометрия (ПМ), атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), $T = (25 \pm 1) ^\circ\text{C}$, $I = 1.0$ моль/дм³)

Метод	Измеряемое свойство	Тип константы	Среда	Комплекс в фазе II	$\lg\beta_i$	R^2
ПМ	рН, рМ	смешанная	KCl	CuQ	3.00 ± 0.30	0.847
			KNO ₃	AgQ	5.40 ± 0.20	0.831
ААС	[M], моль/дм ³	концентрационная	HCl + NaCl	CuQ	2.84 ± 0.06	0.983
СФМ			HCl + KCl	PdQCl ₃	17.09 ± 0.02	0.996
ААС	a , ммоль/г	условная, рН = 5.0 ± 0.1	аммиачно-ацетатный буфер	AgQ	2.96 ± 0.05	0.875
				CuQ	1.52 ± 0.07	0.922
				NiQ	1.60 ± 0.10	0.610
				CoQ	0.70 ± 0.10	0.489
				ZnQ	0.70 ± 0.10	0.558

Установлено, что с ионами палладия (II) на поверхности **САП 0.35** образуются устойчивые комплексы смешаннолигандной природы, не исключено распространение данной тенденции на ионы других благородных металлов, например, ионов золота (III) и платины (IV). С этих позиций, можно предположить, что сорбция из многокомпонентных растворов, содержащих ионы нескольких благородных металлов, будет малоизбирательна.

В пятой главе проводится проверка гипотез о селективности *орто*-сульфоаминополистиролов в условиях конкурентной сорбции и оценка физико-химических предпосылок практического использования *орто*-сульфоаминополистиролов.

Эксплуатационные характеристики орто-сульфоаминополистиролов

Для оценки перспективности использования исследуемых сорбентов необходимо определить их эксплуатационные характеристики, такие как термическая устойчивость, удельная поверхность, а также степень набухания.

Показано, что значения удельной поверхности для сорбентов **САП 0.35** и **САП 0.87** не превышают 3 м²/г.

На основании совместного анализа масс-спектрограмм и термограмм установлено, что сорбенты **САП 0.35** и **САП 0.87** являются термически устойчивыми до температуры 250 °С. Полученные термограммы (ТГ), дифференциальные термограммы (ДТГ) и ДСК-кривые (ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия) для **САП 0.35** представлены на рисунке 5.

Установлено, что степень набухания сорбентов растет с увеличением степени модифицирования сульфогруппами (α **САП 0.35** = 0.15 и α **САП 0.87** = 0.20 г Н₂О/г САП).

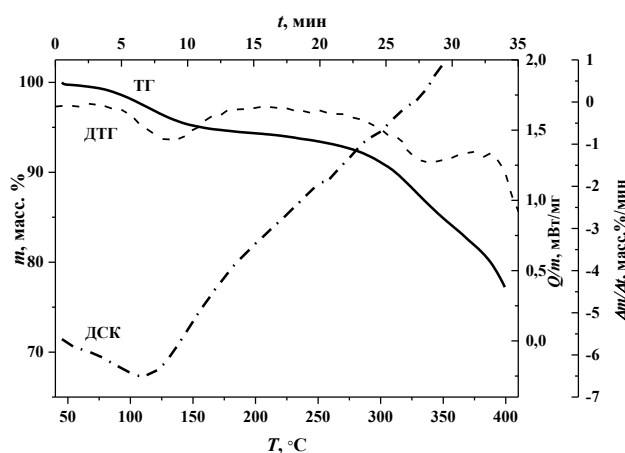


Рисунок 5 – Термоаналитические кривые для **САП 0.35** (скорость нагрева 10.0 °С/мин)

Установление влияния степени модифицирования и состава среды на сорбцию ионов серебра (I) из многокомпонентных систем в статическом режиме

Показано, что в диапазоне рН от 4.0 до 9.0 в условиях конкурентной сорбции **САП 0.35** извлекает ионы серебра (I) в большей степени в присутствии β-аминокислот. Однако сорбция мешающих ионов, по сравнению с сорбцией из аммиачно-ацетатного или аммиачного буферного раствора, становится более значительной. Так, наибольшая степень извлечения ионов серебра (I) из аммиачно-

ацетатного буферного раствора составила 80 %, из системы с **трис-ГММТ** – 90 %. Однако для меди (II) с переходом к системе с комплексоном **трис-ГММТ** степень извлечения увеличивается практически вдвое, что является нежелательным явлением.

Рассчитаны значения коэффициентов селективности сорбции **САП 0.35** ионов серебра (I) по отношению к ионам меди (II), $K_{Ag/Cu}$ (см. таблицу 8). Наибольшая селективность сорбции серебра (I) **САП 0.35** достигается в присутствии 10-кратного избытка ионов *d*-металлов. Также стоит отметить, что при увеличении степени модифицирования селективность сорбции серебра (I) по отношению к ионам меди (II) незначительно повышается.

Таблица 8 – Коэффициенты селективности сорбции ионов серебра (I) **САП 0.35** по отношению к ионам меди (II), $K_{Ag/Cu}$

Среда	$K_{Ag/Cu}$					
	pH					
	4.0	5.0	6.0	7.0	8.0	9.0
Аммиачно-ацетатный буферный раствор	27.2	15.8	18.4	15.7	12.8	5.0
Аммиачный буферный раствор	—	—	14.8	9.6	5.6	1.7
трис-ГММТ	78.8	4.7	2.2	0.4	—	—
Таурин	6.7	5.5	5.4	5.5	0.2	—
Аммиачный буферный раствор при 10-кратном избытке <i>d</i> -металлов	—	—	>10³	>10³	>10³	—

Установление влияния степени модифицирования и состава среды на сорбцию ионов палладия (II), платины (IV) и золота (III) при их совместном присутствии в статическом режиме

Выявлено, что из двойной системы Pd (II) – Pt (IV) при pH от 2 до 6 в большей степени извлекается палладий (II), из тройной системы Au (III) – Pd (II) – Pt (IV) при pH от 0 до 4.0 – ионы золота (III). Причем, золото (III) в диапазоне pH от 1.0 до 4.0 извлекается практически количественно. Сорбция как золота (III), так и палладия (II) **САП 0.35** и **САП 0.87** из двойных систем Au (III) – Pd (II) в интервале pH от 1.0 до 2.0 является количественной. В большинстве случаев наблюдается уменьшение сорбции в более кислой области, что связано с конкурирующим процессом образования хлоридных комплексов. Также стоит отметить, что степень модифицирования *орто*-сульфоаминополистиролов незначительно влияет на сорбцию исследуемых ионов.

Рассчитаны коэффициенты селективности сорбции ионов благородных металлов *орто*-сульфоаминополистиролами и представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Коэффициенты селективности сорбции ионов благородных металлов **САП 0.35** при их совместном присутствии

Среда	Pd (II) – Pt (IV)	Pd (II) – Au (III)	Pd (II) – Au (III) – Pt (IV)		
	$K_{Pd/Pt}$	$K_{Au/Pd}$	$K_{Au/Pt}$	$K_{Pt/Pd}$	$K_{Au/Pd}$
3 моль/дм ³ HCl	0.2	3.5	0.3	36.5	10.1
2 моль/дм ³ HCl	0.3	1.6	10.8	1.9	21.0
1 моль/дм ³ HCl	0.6	0.8	2.3	1.7	4.1
pH = 1.0	0.5	0.1	11.1	3.2	35.4
pH = 2.0	1.3	0.3	12.6	3.1	39.1
pH = 3.0	1.1	2.5	14.0	5.2	72.5
pH = 4.0	3.5	1.5	10.9	3.9	20.9

Из приведенных данных в таблице 9 следует, что наибольшее значение коэффициента селективности сорбции палладия (II) по отношению к ионам платины (IV) **САП 0.35** в двойной системе Pd (II) – Pt (IV) достигается при pH = 4.0 и равен 3.5, тогда как в двойной системе золота (III) – палладий (II) наибольшая селективность сорбции золота (III) по отношению к ионам палладия (II) **САП 0.35** достигается в среде 3 моль/дм³ соляной кислоты. В целом,

коэффициенты селективности сорбции ионов благородных металлов *орто*-сульфоаминополистиролами из двойных систем ($K_{Pd/Pt}$ и $K_{Au/Pd}$) принимают низкие значения, следовательно, в исследуемых условиях невозможно разделить данные ионы металлов. В тройной системе Pd (II) – Au (III) – Pt (IV) наиболее селективно извлекаются ионы золота (III).

Установление влияния степени модифицирования и состава среды на сорбцию ионов серебра (I) из двойных систем Ag (I) – Cu (II) в динамическом режиме

Получены выходные динамические кривые сорбции серебра (I) и меди (II) из двойных систем Ag (I) – Cu (II). Установлено, что исследуемые ионы металлов количественно извлекаются *орто*-сульфоаминополистиролами при пропускании 180.0 см³ раствора. Выходные динамические кривые **САП 0.35** и **САП 0.87** имеет аналогичный вид, следовательно, степень модифицирования *орто*-сульфоаминополистиролов не влияет на сорбцию в динамических условиях. Необходимо отметить, что ни одна выходная динамическая кривая в условиях эксперимента не вышла на насыщение.

Проведена оценка значений динамической обменной емкости (ДОЕ_м) по ионам серебра (I) и меди (II), результаты представлены в таблице 10. В динамических условиях *орто*-сульфоаминополистиролы извлекают ионы серебра (I) и меди (II) совместно, в отличие от сорбции в статических условиях, которая характеризуется высокой селективностью сорбции серебра (I).

Таблица 10 – Значения динамической обменной емкости **САП 0.35** по ионам серебра (I) и меди (II)

Условия сорбционного эксперимента				ДОЕ _м , ммоль/г	
Масса сорбента, г	С _м , моль/дм ³		Среда		
	Ag (I)	Cu (II)		Ag (I)	Cu (II)
0.10	3.5·10 ⁻⁵	6.0·10 ⁻⁵	Аммиачный буферный раствор, рН = 6.0	> 0.04	0.03
	5.0·10 ⁻⁵	1.5·10 ⁻⁵	Аммиачно-ацетатный буферный раствор, рН = 5.0	> 0.08	0.01
	9.0·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁴	Аммиачный буферный раствор, рН = 6.0	> 0.11	0.05
0.05	1.1·10 ⁻⁴	1.5·10 ⁻⁴	Аммиачный буферный раствор, рН = 6.0	> 0.43	> 0.52
	5.2·10 ⁻⁵	8.0·10 ⁻⁵	Нитрат аммония, 0.6 %	> 0.14	0.07
	9.6·10 ⁻⁵	1.1·10 ⁻⁴	трис-ГММТ , C _L = 0.01 моль/дм ³	> 0.24	> 0.32

Установление влияния степени модифицирования и состава среды на сорбцию ионов платины (IV) и золота (III) из индивидуальных систем в динамическом режиме

Получены динамические выходные кривые сорбции платины (IV) и золота (III) из индивидуальных систем. Выявлено, что степень модифицирования *орто*-сульфоаминополистиролов не влияет на сорбцию ионов платины (IV). Масса сорбента 0.20 г не подходит для сорбционного извлечения платины (IV) в динамическом режиме. При уменьшении навески сорбента в 10 раз кривая выходит на насыщение, однако участка, на котором возможно количественное извлечение ионов металла по-прежнему не наблюдается. Показано, что при использовании массы сорбента 0.05 г ионы золота (III) извлекаются количественно при пропускании около 30.0 см³ и 100.0 см³ исследуемого раствора при рН = 0.62 и рН = 0.82 соответственно. По полученным данным рассчитана емкость **САП 0.35** до проскока по ионам золота (III), составившая 0.06 ммоль/г при рН = 0.62, и 0.23 ммоль/г при рН = 0.82. Во всех исследуемых условиях динамические кривые не выходят на насыщение.

Регенерационные свойства *орто*-сульфоаминополистиролов в статическом и динамическом режимах

В статических условиях количественная десорбция серебра (I) и меди (II) после сорбции из двойных систем Ag (I) – Cu (II) достигается при использовании 1 % раствора тиомочевина в

1.0 моль/дм³ азотной кислоте. При использовании 1.0 моль/дм³ раствора азотной кислоты в качестве регенеранта десорбция является не количественной.

Десорбция ионов золота (III) и платины (IV) в статических условиях после сорбции из индивидуальных систем не является количественной при использовании 1 % раствора тиомочевины в 3.5 моль/дм³ соляной кислоте. Десорбция палладия (II) после сорбции из индивидуальных систем проходит на 80 % при использовании 3 моль/дм³ соляной кислоты в качестве регенеранта.

В динамических условиях количественная десорбция серебра (I) и меди (II) после сорбции из двойных систем Ag (I) – Cu (II) достигается при использовании 1.0 моль/дм³ раствора азотной кислоты, при этом большая часть серебра (I) десорбируется первой порцией регенеранта, равной 10.0 см³.

Десорбция платины (IV) и золота (III) в динамических условиях после сорбции из индивидуальных систем является количественной при использовании 1 % раствора тиомочевины в 3.0 моль/дм³ соляной кислоте.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Методами потенциометрии и спектрофотометрии, с последующей математической обработкой результатов, определены схемы и константы кислотной диссоциации функциональных групп реагентов: N-функционализированных β-аланинов, иминодипропионовых кислот и тауринов; изомерных ароматических аминокислот – и константы образования их комплексов с рядом катионов переходных металлов: палладием (II), медью (II), никелем (II), кобальтом (II), кадмием (II) и серебром (I). Показано, что N-функционализация и замена карбоксильной группы на сульфогруппу в структуре β-аминокислот приводит к ослаблению основности функциональных аминогрупп. Основность аминогрупп ароматических аминокислот ослабевает в ряду: *мета*-, *пара*-, *орто*-изомер. Установлено, что наиболее устойчивые комплексы N-функционализированных β-аланинов и иминодипропионовых кислот образуются с катионами палладия (II), устойчивость комплексов с катионами меди (II) занимает промежуточное место, с ионами серебра (I) – последнее. Показано, что при понижении устойчивости комплексных соединений двухвалентных ионов d-металлов в ряду N-замещенных тауринов и сульфоновых ароматических аминокислот свойства реагентов по отношению к ионам серебра (I) в значительной степени дифференцируются.

2. Определены схемы и константы кислотной диссоциации функциональных групп в структуре *орто*-сульфоаминополистиролов, значение показателя константы кислотной диссоциации аммонийных групп для **САП 0.35** и **САП 0.87** (3.7 ± 0.1 и 3.8 ± 0.2 при $I = 1.0$ моль/дм³; 4.9 ± 0.2 и 5.0 ± 0.2 при $I = 3.0$ моль/дм³, соответственно). Для сорбентов **САП 0.35** и **САП 0.87** удельное содержание лигандных групп практически одинаковое (1.6 ± 0.2 и 1.5 ± 0.2 ммоль/г, соответственно) и на порядок выше, чем для **САП 0.5** и **САП 0.6**. Получены изотермы сорбции ряда катионов переходных металлов из индивидуальных растворов, проведена их обработка моделями физической адсорбции и хемосорбции. Определены константы образования металлокомплексов на поверхности сорбентов, значение которых для **САП 0.35** составило $\lg \beta_{CuQ} = 3.0 \pm 0.3$, $\lg \beta_{AgQ} = 5.4 \pm 0.2$ и $\lg \beta_{PbQCS3} = 17.09 \pm 0.02$ при $I = 1.0$ моль/дм³. Выявлено, что значительное влияние на протолитические и комплексообразующие свойства функциональных аминогрупп оказывает полимерная матрица. Показано, что селективность *орто*-сульфоаминополистиролов к ионам серебра (I) сохраняется, как в случае низкомолекулярного структурного аналога – ортаниловой кислоты.

3. Установлены эксплуатационные характеристики *орто*-сульфоаминополистиролов. Определено, что величины удельной поверхности *орто*-сульфоаминополистиролов не превышают 3 м²/г. Выявлено, что сорбенты являются термически устойчивыми до температуры 250 °С. Установлено, что степень набухания сорбентов растет с увеличением степени модифицирования сульфогруппами ($\alpha_{\text{САП 0.35}} = 0.15$ и $\alpha_{\text{САП 0.87}} = 0.20$ г H₂O/г САП).

4. Выявлено влияние pH и состава среды на селективность сорбции ионов благородных металлов *орто*-сульфоаминополистиролами в статическом режиме. Исследуемые сорбенты могут быть рекомендованы для селективного извлечения серебра (I) из аммиачно-ацетатного буферного раствора и в присутствии реагента **трис-ГММТ**. Показано, что в максимальной степени золото (III), палладий (II) и платина (IV) из солянокислых растворов извлекаются *орто*-сульфоаминополистиролами при pH 1–

2 совместно. Показано, что сорбция ионов благородных металлов в статическом режиме практически не зависит от степени модифицирования сорбента.

5. Выявлено влияние различных факторов на сорбцию ионов благородных металлов *орто*-сульфоаминополистиролами в динамическом режиме. В динамических условиях **САП 0.35** позволяет количественно извлекать ионы меди (II) и серебра (I) из аммиачного буферного раствора при pH 6.0, и золото (III) – из солянокислых сред. Показано, что сорбция ионов благородных металлов в динамическом режиме не зависит от степени модифицирования сорбента.

6. Показано, что количественная десорбция серебра (I) с поверхности **САП 0.35** в статическом режиме обеспечивается применением 1 % раствора тиомочевины в 1.0 моль/дм³ азотной кислоте; в динамическом – 1.0 моль/дм³ азотной кислоты. Десорбция золота (III) и платины (IV) в статическом режиме при использовании 1 % раствора тиомочевины в 3.5 моль/дм³ соляной кислоте незначительная. Десорбция палладия (II) проходит на 80 % при использовании 3 моль/дм³ соляной кислоты. Десорбция платины (IV) и золота (III) в динамическом режиме является количественной при использовании 1 % раствора тиомочевины в 3 моль/дм³ соляной кислоте.

Перспективы дальнейшей разработки темы

В данной работе исследованы сорбенты на основе *орто*-сульфоаминополистирола, изучено влияние различных факторов на селективность сорбции ионов благородных металлов в статическом и динамическом режимах. Это в перспективе может быть использовано для разработки сорбционно-спектроскопических методик, позволяющих определять металлы платиновой группы и серебро на фоне других *d*-металлов. Планируется создание таких методик для определения следовых количеств благородных металлов. Данные разработки могут оказаться полезными при анализе руд цветных металлов, их сплавов, а также отходов предприятий, занимающихся переработкой сырья, содержащего драгоценные металлы.

Список цитируемой литературы

- 1 Баранова, Н. В. Сорбция ионов переходных металлов на хелатных сорбентах с функциональными группами иминодипропионовой кислоты : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.04 / Баранова Наталья Викторовна. Екатеринбург, 2013. – 169 с.
- 2 Скорик, Ю. А. Координационные соединения двухзарядных ионов 3d-элементов с производными β-аланина : дис. ... д-р. хим. наук : 02.00.01 / Скорик Юрий Андреевич. Санкт-Петербург, 2014. – 283 с.
- 3 Капитанова, Е. И. Разделение и концентрирование ионов металлов на сульфозетилированных аминополимерах : дис. ... канд. хим. наук : 1.4.4 / Капитанова Елена Ивановна. Екатеринбург, 2021. – 147 с.
- 4 Алифханова, Л. М. Физико-химические закономерности сорбции ионов благородных металлов на сульфозетилированных полиаминополистиролах и полиаллиламинах : дис. ... канд. хим. наук : 1.4.4 / Алифханова Латифа Махир кызы. Екатеринбург, 2022. – 130 с.
- 5 Solov'ev, V. P. Supramolecular complexes: Determination of stability constants on the basis of various experimental methods / V. P. Solov'ev, A. Yu. Tsivadze // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. – 2015. – V. 51, № 1. – P. 1–35. – DOI 10.1134/s2070205115010153
- 6 <https://chemaxon.com/marvin>
- 7 Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков : Фолио, 2000. – 294 с.
- 8 Chaberek, Jr. S. Stability of Metal Chelates. I. Iminodiacetic and Iminodipropionic Acids / Jr. S. Chaberek, A. E. Martell // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – V. 74, № 20. – P. 5052–5056. – DOI 10.1021/ja01140a018

- 9 Petrova, Yu. S. Potentiometric study of complexation between taurine and metal ions / Yu. S. Petrova, L. K. Neudachina // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – V. 58, № 5. – P. 617–620. – DOI 10.1134/S0036023613050173
- 10 Bjerrum, N. Die Konstitution der Ampholyte, besonders der Aminosäuren, und ihre Dissoziationskonstanten / N. Bjerrum // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1923. – V. 104U, № 1. – P. 147–173. – DOI 10.1515/zpch-1923-10410
- 11 King, E. J. The Ionization Constants of Taurine and its Activity Coefficient in Hydrochloric Acid Solutions from Electromotive Force Measurements / E. J. King // Journal of the American Chemical Society. – 1953. – V. 75, № 9. – P. 2204–2209. – DOI 10.1021/ja01105a053
- 12 Sovago, I. Critical survey of the stability constants of complexes of aliphatic amino acids (Technical Report) / I. Sovago, T. Kiss, A. Gergely // Pure and Applied Chemistry. – 1993. – V. 65, № 5. – P. 1029–1080. – DOI 10.1351/pac199365051029
- 13 Anderegg, G. Complex formation of silver(I) ion with some aminopolycarboxylate ligands / G. Anderegg // Inorganica Chimica Acta. – 1992. – V. 194, № 1. – P. 31–35. – DOI 10.1016/s0020-1693(00)85819-3(1992)
- 14 Thiers, G. F. Ag(I) complexes of some ω -aminocarboxylic acids / G. F. Thiers, L. C. Van Poucke, M. A. Herman // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1968. – V. 30, № 6. – P. 1543–1552. – DOI 10.1016/0022-1902(68)80294-5
- 15 NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes, Version 8.0, 2004
- 16 Lu, TH. Crystal Structure of 2-Aminobenzoic Acid / TH. Lu, P. Chattopadhyay, FL. Liao [et al.] // Analytical Sciences. – 2001. – V. 17, № 7. – P. 905–906. – DOI 10.2116/analsci.17.905
- 17 Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. – М. : Мир, 1989. – 413 с.
- 18 Weast R. C. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 57th Edition. – Cleveland : CRC Press, 1976. – 2393 p.
- 19 Irving, H. The stability of transition-metal complexes / H. Irving, R. J. P. Williams // Journal of the Chemical Society. – 1953. – № 10. – P. 3192–3210. – DOI 10.1039/JR9530003192

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенных ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. **Жарков, Г. П.** Комплексообразующие свойства N-[1,1-бис(гидроксиметил)этил]- и N-[трис(гидроксиметил)метил]- β -аланина / **Г. П. Жарков**, О. В. Филимонова, Ю. С. Петрова [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2022. – Т. 71, № 1. – С. 152–157. 0.69 п.л./0.14 п.л. / на англ. яз. **Zharkov, G. P.** Complexing properties of N-[1,1-bis(hydroxymethyl)ethyl]-and N-[tris(hydroxymethyl)methyl]- β -alanine / **G. P. Zharkov**, O. V. Filimonova, Yu. S. Petrova [et al.] // Russian Chemical Bulletin. – 2022. – Vol. 71, № 1. – P. 152–157. 0.69 п.л./0.14 п.л. (Scopus, Web of Science)
2. **Жарков, Г. П.** Исследование комплексообразования палладия (II) с элементарными аминокислотами в водном растворе спектрофотометрическим методом / **Г. П. Жарков**, М. А. Ястремская, А. В. Павлушин [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68, № 3. – С. 349–356. 0.92 п.л./0.18 п.л. / на англ. яз. **Zharkov, G. P.** Spectrophotometric Study of Palladium (II) Complexation with Elementary Amino Acids in Aqueous Solution / **G. P. Zharkov**, M. A. Yastremskaya, A. V. Pavlushin [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol. 68, № 3. – P. 294–300. 0.81 п.л./0.16 п.л. (Scopus, Web of Science)
3. **Жарков, Г. П.** Влияние строения N-производных таурина на их комплексообразующие свойства / **Г. П. Жарков**, Е. И. Буева, О. В. Филимонова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68, № 4. – С. 537–545. 1.04 п.л./0.13 п.л. / на англ. яз. **Zharkov, G. P.** Influence of the

Structure of Taurine N-Derivatives on Their Complexing Properties / **G. P. Zharkov**, E. I. Bueva, O. V. Filimonova [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol. 68, № 4. – P. 466–473. 0.92 п.л./0.12 п.л. (Scopus, Web of Science)

4. **Жарков, Г. П.** Протолитические и комплексообразующие свойства изомерных N-(пиридилэтил)тауринов / **Г. П. Жарков**, О. В. Филимонова, Ю. С. Петрова [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2023. – Т. 68, № 8. – С. 1059-1065. 0.81 п.л./0.14 п.л. / на англ. яз. **Zharkov, G. P.** Protolytic and Complexing Properties of Isomeric N-(Pyridylethyl)taurines / **G. P. Zharkov**, O. V. Filimonova, Yu. S. Petrova [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol. 68, № 8. – P. 988–994. 0.81 п.л./0.14 п.л. (Scopus, Web of Science)

5. Землякова, Е. О. Синтез и строение комплекса меди(II) на основе N-2-(2-пиридил)этил-2-аминоэтансульфокислоты / Е. О. Землякова, **Г. П. Жарков**, Ю. С. Петрова [и др.] // Журнал структурной химии. – 2024. – Т. 65, № 7. – С. 129303. 1.04 п.л./0.15 п.л. / на англ. яз. Zemlyakova, E. O. Synthesis and Structure of a Copper(II) Complex Based on N-2-(2-pyridyl)Ethyl-2-Aminoethanesulfonic Acid / E. O. Zemlyakova, **G. P. Zharkov**, Y. S. Petrova [et al.] // Journal of Structural Chemistry. – 2024. – Vol. 65, №. 7. – P. 1395–1403. 1.04 п.л./0.15 п.л. (Scopus, Web of Science) – Q4.

Другие публикации:

6. **Жарков, Г. П.** Комплексообразующие свойства N-(2-гидроксиэтил)-иминодипропионовой кислоты по отношению к ионам переходных металлов / **Г. П. Жарков**, Л. К. Неудачина // Сборник научных трудов региональной конференции по фундаментальной и прикладной химии «Химия – XXI век». г. Ижевск. 9–11 декабря 2019. – С. 49–51. 0.35 п.л./0.18 п.л.

7. **Жарков, Г. П.** Изучение протолитических и комплексообразующих свойств N-(2-гидроксиэтил)иминодипропионовой кислоты / **Г. П. Жарков**, Л. К. Неудачина // Тезисы докладов XXIX Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 23–26 апреля 2019. – С. 91. 0.12 п.л./0.06 п.л.

8. Филимонова, О. В. Комплексообразующие свойства N-(1,1-дигидроксиметил)этил-β-аланина по отношению к некоторым двухзарядным катионам металлов / О. В. Филимонова, **Г. П. Жарков**, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Тезисы докладов XXXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 20–23 апреля 2021. – С. 114. 0.12 п.л./0.03 п.л.

9. **Жарков, Г. П.** Селективность сорбции ионов благородных металлов материалом на основе сульфоаминополистирола в статических условиях / **Г. П. Жарков**, М. А. Чусовитина, Ж. Б. Козлова [и др.] // Тезисы докладов Всероссийской научно-практической конференции «Ресурсосберегающие и экологобезопасные процессы в химии и химической технологии». г. Пермь, 6–8 декабря 2021. С. 25. 0.12 п.л./0.02 п.л.

10. Филимонова, О. В. Комплексообразующие свойства N-[2-(пиридин-2-ил)этил]-таурина / О. В. Филимонова, **Г. П. Жарков**, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 19–22 апреля 2022. – С. 88. 0.12 п.л./0.03 п.л.

11. Чусовитина, М. А. Кинетика сорбции ионов металлов o-сульфоаминополистиролом / М. А. Чусовитина, **Г. П. Жарков**, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 19–22 апреля 2022. – С. 89. 0.12 п.л./0.03 п.л.

12. Козлова, Ж. Б. Сорбция платины (IV) материалом на основе o-сульфоаминополистирола / Ж. Б. Козлова, **Г. П. Жарков**, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 19–22 апреля 2022. – С. 102. 0.12 п.л./0.03 п.л.

13. Маннанова, Е. О. Изотерма сорбции меди (II) материалом на основе o-сульфоаминополистирола / Е. О. Маннанова, **Г. П. Жарков**, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Тезисы докладов

XXXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 19–22 апреля 2022. – С. 106. 0.12 п.л./0.03 п.л.

14. Петрова, Ю. С. Разделение и концентрирование ионов металлов с использованием *o*-сульфоаминополистирола / Ю. С. Петрова, М. А. Чусовитина, **Г. П. Жарков** [и др.] // Сборник тезисов VII Всероссийской конференции с международным участием «Техническая химия. От теории к практике». г. Пермь. 5–9 сентября 2022. – С. 96. 0.12 п.л./0.02 п.л.

15. **Жарков, Г. П.** Исследование комплексообразования палладия(II) с элементарными аминокислотами в водном растворе спектрофотометрическим методом / **Г. П. Жарков**, М. А. Ястремская, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Сборник тезисов всероссийской конференции по фундаментальной и прикладной химии «Химия – XXI век». г. Ижевск. 29-30 ноября 2022. – С. 66–68. 0.35 п.л./0.09 п.л.

16. Филимонова, О. В. Исследование комплексообразования палладия (II) с N-(2-гидроксиэтил)-иминодипропионовой кислотой в водном растворе спектрофотометрическим методом / О. В. Филимонова, **Г. П. Жарков**, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 24–27 апреля 2023. – С. 115. 0.12 п.л./0.03 п.л.

17. Маннанова, Е. О. Влияние концентрации ионов комплексообразователей на их извлечении сорбентами на основе *o*-сульфоаминополистирола / Е. О. Маннанова, **Г. П. Жарков**, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 24–27 апреля 2023. – С. 146. 0.12 п.л./0.03 п.л.

18. Немченко, В. А. Исследование кислотно-основных свойств сорбентов на основе *o*-сульфоаминополистирола / В. А. Немченко, **Г. П. Жарков**, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 24–27 апреля 2023. – С. 150. 0.12 п.л./0.03 п.л.

19. Юнусов, Н. Н. Влияние кислотности раствора на сорбцию палладия (II) *o*-сульфоаминополистиролами / Н. Н. Юнусов, **Г. П. Жарков**, Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина // Тезисы докладов XXXII Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». г. Екатеринбург. 24–27 апреля 2023. – С. 165. 0.12 п.л./0.03 п.л.

