

ЕҢБЕК ҚЫЗЫЛ ТУ ОРДЕНДІ  
«Ә. Б. БЕКТҰРОВ АТЫНДАҒЫ  
ХИМИЯ ҒЫЛЫМДАРЫ ИНСТИТУТЫ»  
АКЦИОНЕРЛІК ҚОҒАМЫ

# ҚАЗАҚСТАННЫҢ ХИМИЯ ЖУРНАЛЫ

---

---

## ХИМИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ КАЗАХСТАНА

---

---

### CHEMICAL JOURNAL of KAZAKHSTAN

АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ  
«ИНСТИТУТ ХИМИЧЕСКИХ НАУК  
им. А. Б. БЕКТУРОВА»

**3 (71)**

ИЮЛЬ – СЕНТЯБРЬ 2020 г.  
ИЗДАЕТСЯ С ОКТЯБРЯ 2003 ГОДА  
ВЫХОДИТ 4 РАЗА В ГОД

АЛМАТЫ  
2020

УДК 54.057

*Т. Қ. ЖҰМАДІЛОВ<sup>1</sup>, З. Б. МАЛИМБАЕВА<sup>2</sup>,  
И. С. САПАРБЕКОВА<sup>2</sup>, О. В. СУБЕРЛЯК<sup>3</sup>*

<sup>1</sup>«Ә.Б. Бектұров атындағы химия ғылымдары институты» АҚ,  
Алматы, Қазақстан Республикасы;

<sup>2</sup>Қазақ ұлттық қыздар педагогикалық университеті, Алматы, Қазақстан Республикасы;

<sup>3</sup> «Львовская политехника» ұлттық университеті, Львов, Украина

## НЕОДИМ ИОНДАРЫН СІЦІРУГЕ АРНАЛҒАН МОЛЕКУЛАЛЫҚ ТАҢБАЛЫ ПОЛИМЕРЛЕР СИНТЕЗИ

**Аннотация.** Сулы жүйелерден металл иондарын алудың селективті технологиясын әзірлеу мақсатында молекулалық таңбалы полимерлер (МТП) синтезделді және зерттелді. Зерттеу барысында  $Nd^{3+}$  шаблонды МТП (екіншілік полимерлік тор) және шаблонсыз псевдоматрица (біріншілік полимерлік тор) синтезделді. Неодим (III) ионының «таңбасымен» алынған МТП функционалды екі мономер метакрил қышқылы және 4-винилпиридиннен алынды. Функционалды топтары іртүрлі мономерлердің де иондық әрекеттесу арқылы неодимнің матрицалық ионымен комплекс түзуі зерттелді.

Алынған мәліметтер синтезделген МТП  $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  тұзының ерітіндісінде  $Nd^{3+}$  ионына жоғары сорбциялық қасиет, ал шаблонсыз псевдоматрица көрсеткіштері төмен сорбциялық қасиет көрсететінін дәлелдеді.

МТП-ның  $Nd^{3+}$  ионына селективтілігін анықтау үшін концентрациялары  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  және  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  тұздарының ерітінділерінде зерттелді. Синтезделген МТП сынаққа алынған тұздарды зерттеу жұмыстары жоғары селективтілікті итрий нитраты көрсетті. Ең төменгі рН мәнін  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  тұзының ерітіндісі 24 сағат өткеннен соң көрсеткен. Оның барлық уақыттағы көрсеткіш интервалы 5,40-4,88 аралығында анықталды. Ең жоғары электр-өткізгіштікті  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  тұзының ерітіндісі 24 сағат өткеннен кейін көрсетті. Барлық уақыттағы электрөткізгіштік мәні 794-819 мкСм/см интервалында анықталды.

Алынған МТП зерттелген ертініділердің құрамындағы неодим және итрий иондарына қатысты жақсы сорбциялық қасиет көрсетті. Ал шаблонсыз псевдоматрица елеусіз сорбциялық қасиеттер көрсетсе, иондық радиустары үлкен лантан мен церийге қатысты сорбция процесі де аса үлкен нәтиже бермеді.

**Түйін сөздер:** молекулалық таңбалы полимер, псевдоматрица, сорбция, сорбент, сұрыптылық, иондар.

**Кіріспе.** Аналитикалық мақсатта пайдаланылатын сорғыш материалдарға қойылатын басты талаптардың бірі олардың жоғары сұрыптылығы. Бұл талап полимерлерде белгілі бір заттарға қатысты таңдаулы сорбциясы бар функционалды топтарды құрастыру жолымен шешіледі. Бірақ мұндай полимерлердің синтезі берілген зат сорбциясының тиімділігі үшін сәйкес функционалды топтарды таңдауда қиындық туғызуына байланысты күрделі әрі қымбат процесс болып табылады. Қиындықты шешудің ең тиімді жолы полимерлі жүйелер негізінде наноденгейдегі жоғары селективті сорбенттер

алу. Мұндай полимерлі жүйелерге молекулалық импринтинг әдісі бойынша алынатын молекулалық таңбалы полимерлерді жатқызуға болады [1].

Псевдоматрица – МТП синтезінде пайдаланылатын мономерлерді қолдана отырып синтезделетін, МТП-ға ұқсас шаблонсыз полимерлік тор. Молекулалық импринтинг – бұл арнайы енгізілген молекула-шаблондардың қатысуымен функционалды мономерлердің полимеризациясына негізделген молекулалық таңбалы материалдар алу әдісі. Молекулалық таңбалы полимерлер (МТП) молекулалық импринтингтің арнайы техникасын пайдалана отырып өңделген полимер. Мұндай техниканың әсерінен полимерлі матрицада молекуланың таңдалған шаблоннаға ұқсас кеңістіктер пайда болады [2]. Алынған полимерлер бастапқы молекулаға ұқсас қасиетке ие болып, химиялық бөлу, катализ, молекулалық сенсор т.б. салада кең қолданылады.

Молекулалық таңбалы полимерлер технологиясы полимерлік құрылымы байланыстырушы топтарға ие, импринтирленген молекулалардың үшөлшемді формаларына бейімделген селективті адсорбенттерді алудың жаңа әдісі болып табылады [3-5].

## ТӘЖІРИБЕЛІК БӨЛІМ

**Материалдар және зерттеу әдістері.** Зерттеу нысандарына метакрил қышқылы, 4-винилпиридин, азобисизобутиронитрил, толуол және гидроксипроцеллюлоза (Sigma-Aldrich), 6-молекулалы сулы неодим (III) нитраты ( $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Sigma-Aldrich) жатады

Неодим (III) ионының «таңбасымен» алынған МТП бір функционалды екі мономерлерден алынды: метакрил қышқылы, көптеген молекула-шаблондармен комплекс түзуге бейім және 4-винилпиридин, карбоксил топтарын байланыстырушы. Функционалды екі мономер де иондық әрекеттесу арқылы неодимнің матрицалық ионымен комплекс түзеді. Неодим ионының көзі ретінде  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тұзы алынды. Алынған комплекс торлаушы (байланыстырушы) агент этиленгликольдиметакрилатпен полимеризацияланды. Реакция инициаторы ретінде азобисизобутиронитрил алынса, полимеризация реакциясының стабилизаторы ретінде гидроксипроцеллюлоза алынды. Толуол кеуек түзуші ретінде қолданылды.

Шаблонсыз псевдоматрица жоғарыда көрсетілген жағдайда, көрсетілген реагенттермен синтезделді, бірақ  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тұзы қолданылмады.

Зерттеу барысында полимеризация нәтижесінде алынды:

1)  $\text{Nd}^{3+}$  шаблонды МТП (полимер құрылымына мақсатты  $\text{Nd}^{3+}$  молекула-шаблонның енгізу жолымен алынған екіншілік полимерлік тор)

2) Шаблонсыз псевдоматрица (полимер құрылымына мақсатты  $\text{Nd}^{3+}$  молекула-шаблонның енгізу жолымен алынған біріншілік полимерлік тор)

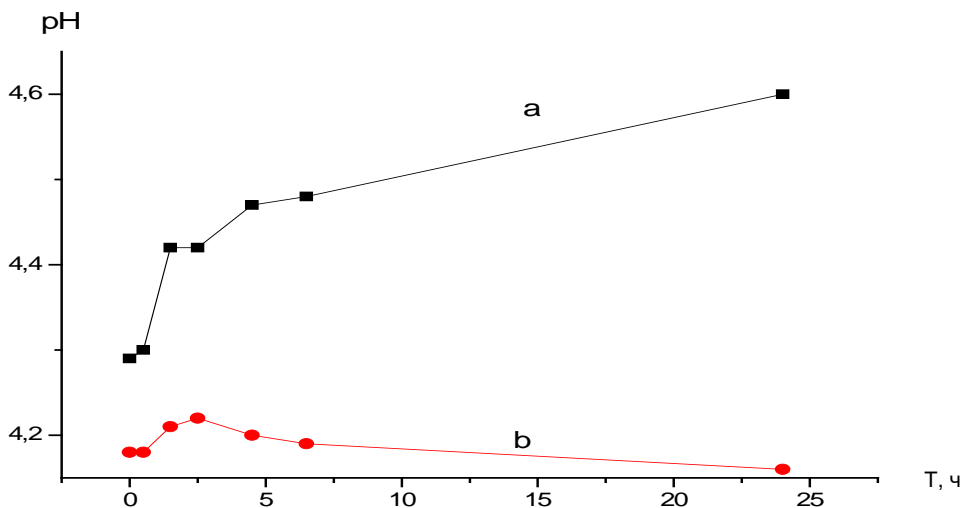
МТП-ның селективті сорбциясын зерттеу мақсатында алдын ала полимер торларынан неодим иондарын тазарту жұмыстары жүргізілді. Ол үшін ацетон және дионизацияланған су пайдаланылды.

МТП ның сорбциялық қасиеттерін зерттеу мақсатында массасы 0,1 грамм МТП ( $\text{Nd}^{3+}$ ) үлгісі 100 мл концентрациясы  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ерітіндісіне салынды. Шаблонсыз псевдоматрица үлгісі дәл осындай массада, дәл осындай көлемде концентрациясы  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ерітіндісіне салынды. МТП-ның  $\text{Nd}^{3+}$  ионына сұрыптылығын анықтау үшін концентрациялары  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  және  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тұздарының ерітінділері дайындалды.

Ерітінділерде иондардың шоғырлануы рН-метрия және кондуктометрия әдістерімен зерттелді.

### ЗЕРТТЕУДІҢ НӘТИЖЕСІ ЖӘНЕ ОЛАРДЫ ТАЛҚЫЛАУ

Зертханада неодим (III) ионды шаблонды МТП және шаблонсыз псевдоматрица синтезделді. рН-метрия және кондуктометрия әдістерінің көмегімен алынған мәліметтер синтездеген МТП-ның неодим иондарын сіңіру қабілетінің барын дәлелдеп отыр.



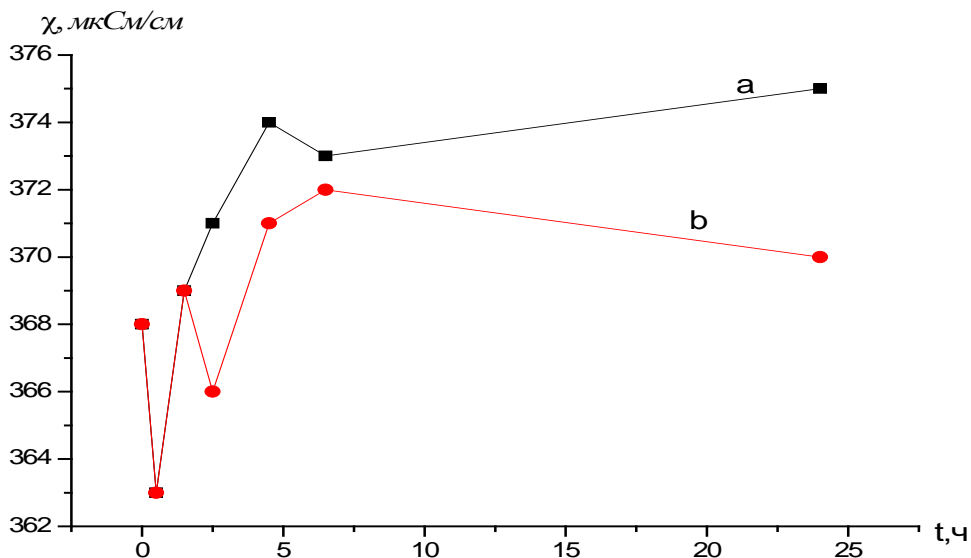
1-сурет – Шаблонсыз псевдоматрица (а) және неодим (III) ионды шаблонды (б) МТП-ның рН көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Сурет бойынша келтірілген дәлелдер псевдоматрица мен металл ионды шаблонды МТП-ның рН көрсеткіштерінің мәндері бір-бірінен алшақ жатқаны көрсетеді. Неодим (III) ионды шаблонды МТП-ның рН параметрінің төмендеуі сорбция процесі нәтижесінде ерітіндінің қышқылдылығының өсуімен түсіндіріледі. Оған себеп МТП құрылымында  $\text{Nd}^{3+}$  иондарының сіңірілу нәтижесінде бөлінген  $\text{H}^+$  иондарының болуы. 24 сағат өткен соң шаблонсыз псевдоматрица максималды рН мәнін көрсетсе ( $\text{pH}=4,60$ ), металл ионды шаблонды МТП керісінші ең төменгі мәнге ( $\text{pH}=4,16$ ) ие болды.

Шаблонсыз псевдоматрица үлгісінің рН көрсеткішінің өсуінде 2 түрлі көз-қарас туындауы мүмкін:

1. Үлгіде қышқылдық мономерлердің іздерінің болуы;
2. Молекулаішілік байланыстардың түзілуі.

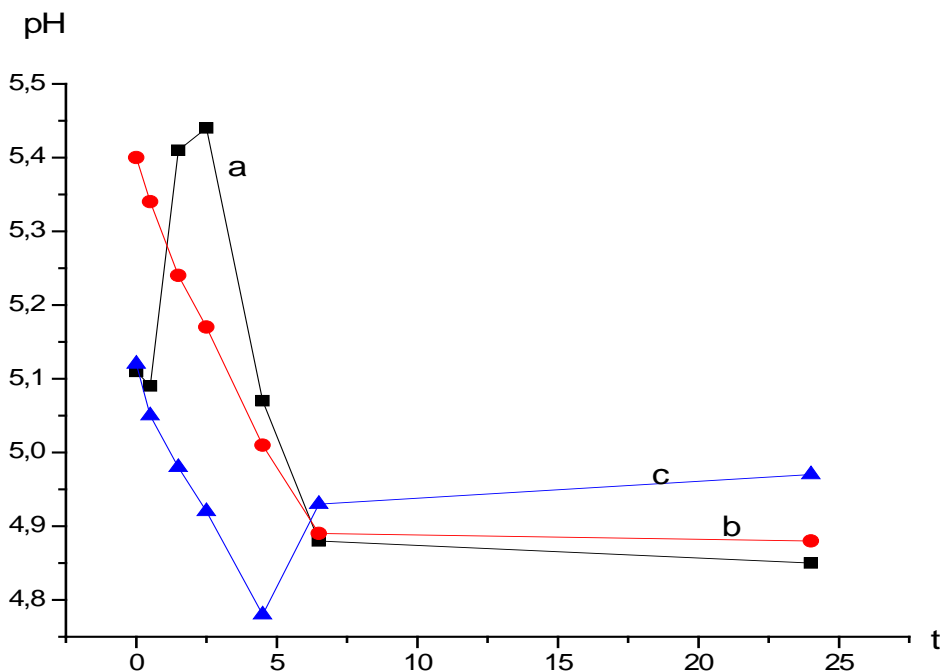
Ал электрөткізгіштік мәндеріндегі өзгерістер (2-сурет) матрицадан кішімолекулалық иондардың бөлінуі себебінен болуы мүмкін. Екі үлгіде де 0,5 сағат өткен соң электрөткізгіштік мәні төмендеген. Оған себеп сорбция процесінің жүруі болуы мүмкін. Ал 4,5 сағат уақыт өткенде псевдоматрицаның электрөткізгіштігінің мәні күрт жоғарылап, 24 сағатта максималды мәнге ие болғанын көруге болады. Бұл ерітіндідегі зарядталған иондардың концентрациясының өскенін көрсетеді. Ол иондар функционалды топтардан диссоциация нәтижесінде босап шыққан иондар болуы мүмкін.



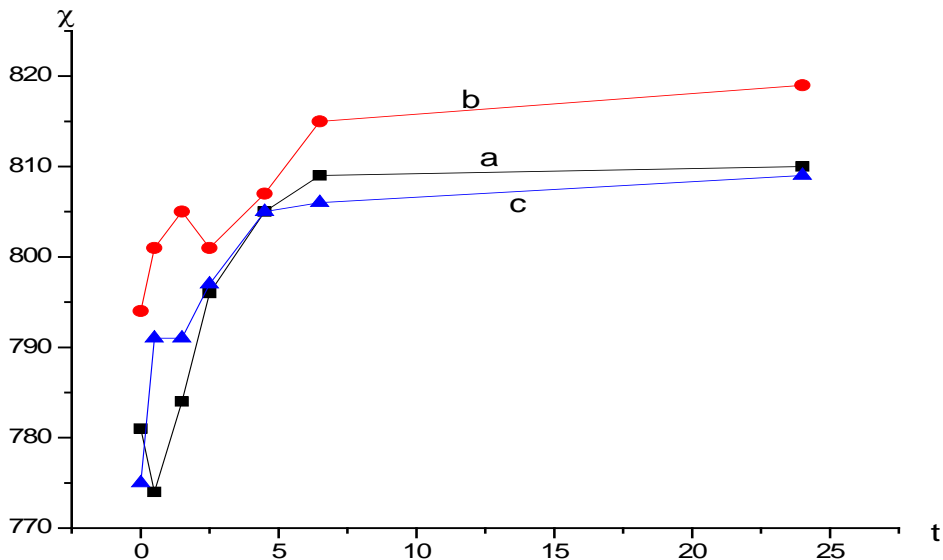
2-сурет – Шаблонсыз псевдоматрица (а) және неодиим (III) ионды шаблонды (б) МТП-ның электрөткізгіштік көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

Неодиим (III) ионды шаблонды МТП-ның  $\text{Nd}^{3+}$  ионына селективтілігін анықтау үшін концентрациялары  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  және  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тұздарының ерітінділерінде зерттелді (3, 4-суреттер).

Алынып отырған МТП неодиим қатысында синтезделгендіктен өлшемі өзінен жоғары және төмен тұзды нашар сорады. Бұл нәтиже синтез барысында түзілген полимерлік қуыстардың неодиим тұзының кеңістік өлшемдеріне сәйкес келетіндіктен синтезделген МТП неодиим ионына жоғары сұрыптылық көрсетіп тұр. Суреттерде көрініп тұрған заңдылықтар тандалып алынған тұздардың құрамындағы металл ионының радиусына тікелей байла-



3-сурет – Неодим (III) ионды шаблонды МТП-ның әртүрлі тұз ерітінділеріндегі (a - La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O, b - Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O, c - Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O) pH көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі



4-сурет – Неодим (III) ионды шаблонды МТП-ның әртүрлі тұз ерітінділеріндегі (a - La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O, b - Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O, c - Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O) электрөткізгіштік көрсеткіштерінің уақытқа тәуелділігі

нысты. Лантан мен церийдің металдарының иондық радиусы неодимнің иондық радиусынан әлдеқайда жоғары ( $r(\text{La}^{3+})=1,061$ ,  $r(\text{Ce}^{3+})=1,034$ ), ал итрийдікі төмен ( $r(\text{Y}^{3+})=0,88$ ) болып келеді. Сол себепті полимерлі матрицадағы неодим шаблонның кеңістіктеріне итрий ионы оңай сіңіріледі. Нәтижесінде  $\text{H}^+$  иондарының концентрациясы көбейіп, ерітіндінің қышқылдылығы артады (рН мәні төмендейді). Ең төменгі рН мәнін  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тұзының ерітіндісі 24 сағат өткеннен соң көрсеткен. Оның барлық уақыттағы көрсеткіш интервалы 5,40-4,88 аралығында анықталды.

Ерітіндідегі зарядталған иондардың көбеюі сәйкесінше электрөткізгіштік мәнінің өсуіне әкеліп соғады. Ерітіндіге бөлінген  $\text{H}^+$  иондарының шекті қозғалысы металл иондарымен салыстырғанда өте үлкен ( $349,8 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{экв}^{-1}$ ) [6]. Бұл өз кезегінде ерітіндінің электрөткізгіштік көрсеткішінің өсуімен түсіндіріледі. Ең жоғары электрөткізгіштікті  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  тұзының ерітіндісі 24 сағат өткеннен кейін көрсетіп отыр. Барлық уақыттағы электрөткізгіштік мәні 794-819 мкСм/см интервалында анықталды.

Қарастырылып отырған тұздар ерітінділерінің электрөткізгіштіктерін сипаттау үшін эквивалентті электрөткізгіштікті пайдалану шарт емес. Себебі, бұл тұздардың катиондарының барлығы III валентті. Өртүрлі валентті тұздарды зерттегенде эквивалентті электрөткізгіштікті қолданған дұрыс. Біздің жағдайда барлық тұздар III валентті болғандықтан қасиеттерін меншікті электрөткізгіштікпен сипаттаған жеткілікті.

**Қорытынды.** Зерттеу барысында тігуші агент этиленгликольдиметакрилатты пайдалана отырып молекулалық таңбалы полимер ( $\text{Nd}^{3+}$ ) алынды. Алынған МТП зерттелген ертінділердің құрамындағы неодим және итрий иондарына қатысты жақсы сорбциялық қасиет көрсетті. Ал шаблонсыз псевдоматрица елеусіз сорбциялық қасиеттер көрсетсе, иондық радиустары үлкен лантан мен церийге қатысты сорбция процесі де аса үлкен нәтиже бермеді.

Алынған мәліметтерге сүйенсек, молекулалық таңбалы полимерлерді зерттеу болашақта өнеркәсіптерде металл иондарының сұрыпты сорбция технологиясын тиімді пайдалануға жол ашады.

*Жұмыс ҚР БҒМ ҒК қаржыландыруымен атқарылды (AP05131302 және AP05131451 проектілері).*

## ӘДЕБИЕТ

- [1] Джумадилов Т.К. Кондауров Р.Г. Полимеры с молекулярными отпечатками – основа будущих технологий: монография. – Алматы, 2017. – С. 5-14.
- [2] Takagishi T., Klotz I.M. Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages // Biopolymers. – 1972. – № 11(2). – P. 483-491. – DOI:10.1002 /bip.1972.360110213
- [3] Shakerian F., Dadfarnia S., A.M. Haji Shabani Synthesis and characterization of nano-pore antimony imprinted polymer and its use in the extraction and determination of antimony in water and fruit juice samples // Food Chem. – 2014. – № 145 – P. 571-577. – DOI:10.1016/j.foodchem.2013.08.110

[4] Branger C., Meouche W., Margaillan A. Recent advances on ion-imprinted polymers // *Reactive and Functional Polymers*. – 2013. – № 73(6). – P. 859-875. – DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021

[5] Джумадилов Т.К., Имангазы А.М., Кондауров Р.Г., Хиберсен Х. Разработка технологии селективной сорбции ионов металлов полимерами с «молекулярными отпечатками» // 84-я научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием) (Минск, 3-4 февраля 2020 г.). – Минск: Издательство Белорусского государственного технологического университета, 2020.

[6] <http://chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/10.html> Учебные материалы по физической химии. Задачи по физической химии. Часть 2. Химическая кинетика. Электрохимия.

## REFERENCES

[1] Dzhumadilov T.K. Kondaurov R.G. Polimery s molekulyarnymi otechatkami – osnova budushchih tekhnologij: monografiya. Almaty, 2017. P. 5-14.

[2] Takagishi T., Klotz I.M. Macromolecule-small molecule interactions; introduction of additional binding sites in polyethyleneimine by disulfide cross-linkages // *Biopolymers*. 1972. № 11(2). P. 483-491. DOI:10.1002 /bip.1972.360110213

[3] Shakerian F., Dadfarnia S., A.M. Haji Shabani Synthesis and characterization of nano-pore antimony imprinted polymer and its use in the extraction and determination of antimony in water and fruit juice samples // *Food Chem*. 2014. № 145 P. 571-577. DOI:10.1016/j.foodchem.2013.08.110

[4] Branger, C., Meouche, W., & Margaillan, A. Recent advances on ion-imprinted polymers // *Reactive and Functional Polymers*. 2013. № 73(6). P. 859-875. DOI:10.1016/j.reactfunctpolym.2013.03.021

[5] Dzhumadilov T.K., Imangazy A.M., Kondaurov R.G., Himersen H. Razrabotka tekhnologii selektivnoy sorbicii ionov metallov polimerami s «molekulyarnymi otechatkami» // 84-ya nauchno-tekhnicheskaya konferenciya professorsko-prepodavatel'skogo sostava, nauchnyh sotrudnikov i aspirantov (s mezhdunarodnym uchastiem) (Minsk, 3-4 fevralya 2020 g.). Minsk: Izdatel'stvo Belorusskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta, 2020.

[6] <http://chem.msu.ru/rus/teaching/eremin/10.html> Uchebnye materialy po fizicheskoy himii. Zadachi po fizicheskoy himii. CHast' 2. Himicheskaya kinetika. Elektrohimiya

## Резюме

*Т. К. Джумадилов, З. Б. Малимбаева, И. С. Сапарбекова, О. В. Суберляк*

### СИНТЕЗ МОЛЕКУЛЯРНО -ИМПРИНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ НЕОДИМА

В целях разработки селективной технологии получения ионов металлов из водных систем синтезированы и исследованы молекулярно импринтированные полимеры (МИП). Синтезированы шаблонные МИП  $\text{Nd}^{3+}$  (вторичная полимерная сетка) и псевдоматрица без шаблона (первичная полимерная сетка). МИП, полученные с «опечатком» иона неодима (III) из двух функциональных мономеров метакриловой кислоты и 4-винилпиридина. Изучено комплексное образование с матричными ионами неодима при ионном взаимодействии двух функциональных мономеров.

**Ключевые слова:** молекулярно- импринтированные полимеры, псевдоматрица, сорбция, сорбент, селективность, ионы.



**Summary**

*T. K. Jumadilov, Z. B. Malimbayeva, I. S. Saparbekova, O. V. Suberlyak*

**SYNTHESIS OF MOLECULAR IMPRINTED POLYMERS  
FOR THE SORPTION OF NEODYMIUM IONS**

In order to develop a selective technology for obtaining metal ions from water systems, molecular imprinted polymers (MIP) were synthesized and studied. In the course of the study, template MIPs Nd<sup>3+</sup> (secondary polymer mesh) and pseudomatrix without a template (primary polymer mesh) were synthesized. The MIP obtained with the "misprint" of the neodymium (III) ion was obtained from two functional monomers of methacrylic acid and 4-vinylpyridine. Complex formation with matrix neodymium ions in the ionic interaction of two functional monomers is studied.

**Key word:** molecular imprinted polymers, pseudomatrix, sorption, sorbent, selectivity, and ions.