

*А.К ЖАРМАГАМБЕТОВА., Е.Т. ТАЛГАТОВ,
А.С. АВЕЗХАНОВА, С.В. ИМАНАЛИЕВА*

(АО «Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского», г.
Алматы)

СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕКТИН-МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИОНАМИ ДВУХВАЛЕНТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Аннотация

В работе представлены результаты сорбционной способности композитов на основе пектина, закрепленного на оксидных носителях (MgO, ZnO или Al₂O₃) и природном сорбенте (Тагансорбент) по отношению к ионам металлов (Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺). При сорбции ионов Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ на модифицированный носитель происходит формирование нанесенных катализаторов с содержанием металлов от 0,7 до 1% в зависимости от их свойств. Изучены структуры и состав синтезированных металл-пектиновых комплексов методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Ключевые слова: пектин, сорбция, наноккомпозиты, металл-пектиновые комплексы, двухвалентные металлы.

Тірек сөздер: пектин, сіңіру, наноккомпозиттер, металл-пектинді кешендер, екі валентті металдар.

Key words: pectin, sorption, nanocomposites, metal-pectin complexes, divalent metals.

Природный полисахарид - пектин обладает растворимостью в водных средах и способностью к комплексообразованию с участием ионов некоторых металлов, что представляет большой научный и практический интерес [1,2].

Взаимодействие полимера с наночастицами металлов осуществляется двумя различными способами: путем физической или химической адсорбции. При этом важно не только присутствие в полимере определенных функциональных групп, но и их стабилизирующее действие с поверхностными атомами металлов в качестве доноров электронов. Ионы металлов связываются с функциональными группами через ядра мицелл полимера путем образования ковалентных и ионных связей. При этом в зависимости от природы полимерной матрицы с ионами металлов могут образовываться наноккомпозиты различного химического состава [2-10]. Пектин проявляет высокую комплексообразующую способность благодаря наличию большого количества свободных карбоксильных групп, являясь потенциально эффективным компонентом для создания полимер-стабилизированных наночастиц металлов, закрепленных на неорганических сорбентах. Такие наноккомпозиты успешно используются в качестве катализаторов различных процессов органического синтеза.

Целью настоящей работы является исследование сорбционной способности пектина (ПК), закрепленного на оксидных носителях и природном сорбенте (Тагансорбент - ТС), по отношению к ионам двухвалентных металлов, а также изучение структуры и состава синтезированных металл-полисахаридных комплексов методом электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

Экспериментальная часть

Пектин был получен из жома сахарной свеклы по разработанной нами методике. Для адсорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} использовались водные растворы следующих солей: $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Сорбцию осуществляли на модифицированные пектином неорганические сорбенты: Тагансорбент (ТС), MgO , ZnO , Al_2O_3 .

Содержание меди, кобальта и никеля в маточных растворах, и после осаждения через 2 часа определяли на спектрофотометре "Jenway 6300" (England, 2012) по калибровочным кривым при длинах волн $\lambda_{\text{Cu}} = 807$, $\lambda_{\text{Co}} = 512$, $\lambda_{\text{Ni}} = 392$ нм соответственно.

Результаты и обсуждение

Процесс сорбции полимеров на неорганических сорбентах является первой стадией получения активных, селективных и стабильных катализаторов гидрирования и окисления [7, 8]. Специальными исследованиями было показано [9], что независимо от природы сорбента, на них осаждается не более 8% полимера от веса носителя. При закреплении ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} на модифицированный носитель происходит формирование нанесенных пектин-металлсодержащих композитов.

Сорбционные характеристики полимермодифицированных носителей приведены в таблице 1. Количество каждой вводимой соли рассчитывалось из задачи получения нанесенных полимерметаллических композитов, содержащих 1% (0,0101г) металла на 1,0 г носителя. Это обусловлено перспективной использования таких композитов в качестве катализаторов.

Таблица 1 – Сорбция ионов металлов Co^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} на пектин-модифицированных носителях

Условия: $\gamma_{\text{Co}} = 512\text{нм}$, $\gamma_{\text{Cu}} = 807\text{нм}$, $\gamma_{\text{Ni}} = 392\text{нм}$, $m_{\text{Me}} = 0,0101\text{г}$, $T = 25^\circ\text{C}$. $m_{\text{ПК/оксид}} = 1,0\text{ г}$

Me-Пектин	Носитель	$m_{\text{Me}} \cdot 10^{-3}$ в исходном растворе, г	$m_{\text{Me}} \cdot 10^{-3}$ в растворе после сорбции, г	Степень поглощения Me	
				$\text{г} \cdot 10^{-3}$	%
Co	MgO	10,1	0,3	9,7	96,0
	ZnO	10,1	0,5	9,5	94,0
	Al_2O_3	10,1	0,7	9,3	93,1
	ТС	10,1	0,7	9,3	92,0
Ni	MgO	10,1	0,4	9,6	95,0
	ZnO	10,1	0,6	9,4	93,0
	Al_2O_3	10,1	0,5	9,5	94,0
	ТС	10,1	0,5	9,5	94,0
	ТС	10,1	3,0	7,0	69,3

Cu	MgO	10,1	2,9	7,1	70,3
	ZnO	10,1	2,4	7,6	75,3
	Al ₂ O ₃	10,1	2,9	7,1	70,3

Количество адсорбированного металла в процентах определяли по разнице значений концентраций металлов в исходном и конечном маточном растворе после сорбции в течение 24 часов.

Адсорбционное взаимодействие сорбента с ионами металлов носит характер хемосорбции с образованием комплексного соединения в виде пектата меди. Из полученных данных следует, что закрепление ионов металлов происходит на поверхности всех исследованных полимермодифицированных носителей. На сорбентах, протектированных пектином, закрепляется 92-96% кобальта, 70-75% меди и 93-95% никеля от исходного количества металла.

Таким образом, выявлено, что пектин-модифицированные сорбенты практически полностью поглощают ионы двухвалентных металлов, при этом сорбционная способность носителей зависит от свойств и природы металла.

Была определена структура и изучен состав синтезированных нанокomпозитов, металл-полисахаридных комплексов (МПК), закрепленных на Тагансорбенте методами электронной микроскопии и ИК-спектроскопии.

В качестве примера была взята система Cu-ПК/ТС, так как она является перспективным биокатализатором для различных процессов каталитического синтеза (изомеризации аллилового спирта в пропионовый альдегид, получения цис-олефиновых спиртов при гидрировании алкинолов, окисления n-углеводородов).

Выбор Тагансорбента в качестве основы для сложных органо-неорганических композитов был обусловлен тем, что этот природный монтмориллонит достаточно успешно используется в катализе для процессов нефтепереработки [11] и как основа для создания сложных биокomпозитов с добавками пектина в медицинских целях.

По данным просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на фотографиях медного катализатора, закрепленного на поверхности Тагансорбента, модифицированного пектином, наблюдаются скопления плотных частиц металла, равномерно расположенных по всей площади полимерной пленки (рис.1, а). При увеличении одного из участков микрофотографии нанесенного биокomплекса меди обнаруживаются мелкодисперсные частицы металла размером 5-10нм, объединяющиеся в более крупные скопления полупрозрачных кристаллов (рис. 1, б).

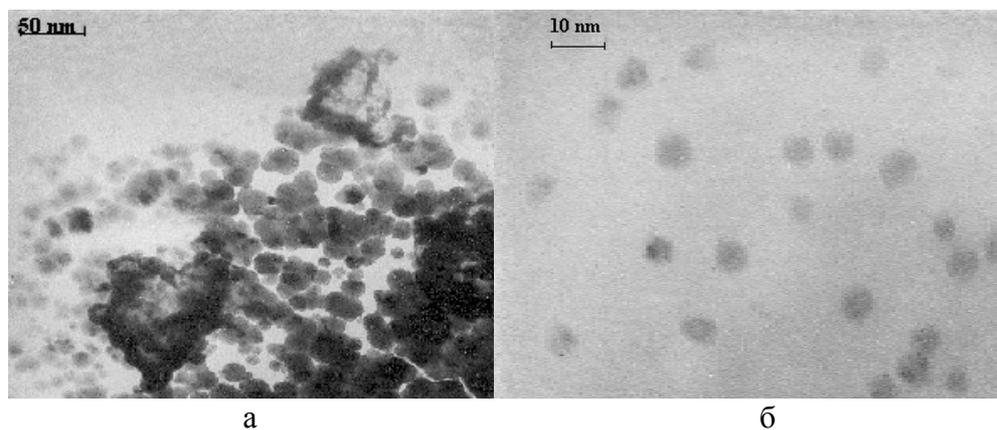


Рисунок 3 – Микрофотографии 0,7% Cu-ПК/ТС

Применение инфракрасной спектроскопии дает возможность непосредственно на поверхности катализатора детально исследовать структуру хемосорбированных соединений [12].

В таблице 2 представлены характеристические полосы поглощения функциональных групп исследованных образцов, обнаруженных в ИК-спектрах.

Таблица 2 – Характеристические частоты исследованных образцов (ν , см^{-1})

Образцы	νOH	$\nu\text{O-CH}_3$	$\nu\text{C-H}$	νCOO^-	$\nu\text{C=O}$	$\nu\text{C-O-C}$	$\nu\text{C-C}$ C-O	ν [Al-O]
ПК	3700-3000	2960-2940	2460		1745 1750	1272- 1223	1200- 1000	
Cu-ПК	3431			1620 1650	1745 1750	1262- 1233	1100- 1000	
0,7%Cu-ПК/ТС	3455	2952	2445 2440	1640	1745	1268- 1235	1150- 1034	793

В спектре исходного пектина в области $3700\text{-}3000\text{см}^{-1}$ присутствует широкая полоса, характерная для валентных колебаний оксигрупп. Полосы в области $2960\text{-}2940\text{ см}^{-1}$ отвечают за валентные колебания метоксильной составляющей сложноэфирных групп. При 2460см^{-1} наблюдаются симметричные и ассиметричные колебания C-H групп.

Карбоксильные группы пектина представлены в спектре полосой при 1750 см^{-1} . Интенсивные полосы в области $1200\text{-}1000\text{см}^{-1}$ представляют собой валентные колебания C-C и C-O пиранозных циклов. Поглощение при 790 см^{-1} соответствует деформационным внеплоскостным колебания гидроксила карбоксильных групп.

Сравнение ИК-спектров пектина и полимермедного комплекса показало, что широкая полоса в области $3700\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ становится более интенсивной в ИК-спектре металл-

пектинового соединения с максимумом при 3431 см^{-1} , что, возможно, связано с деацетилизацией гидроксильных групп в положении C_2, C_3 - молекулы полисахарида.

У пектата меди полоса в области 1745 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями $\nu(C=O)$ свободных карбоксильных групп, слабая, но в области 1620 см^{-1} проявляется более сильная полоса, связанная с колебаниями ионизированных карбоксильных $\nu_s(COO^-)$ – групп, характерных для солей пектиновых веществ. Это свидетельствует о взаимодействии пектина с ионами меди по карбоксильным и гидроксильным группам биополимера.

Таким образом, при сорбции ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} на модифицированные пектином носители происходит формирование композитов металл-пектин-сорбент с содержанием металла от 0,7 до 1%, который представлен в виде наночастиц с размерами 5-10 нм. Данные системы могут быть использованы в качестве катализаторов в процессах низкотемпературного окисления и гидрирования.

ЛИТЕРАТУРА

1 Миронов В.Ф., Карасева А.Н., Цепяева О.В., Выштакалюк А.Б., Минзанова С.Т., Морозов В.И., Карлин В.В., Юнусов Э.Р., Миндубаев А.З. Некоторые новые аспекты комплексобразования пектиновых полисахаридов с катионами d-металлов //Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2003. №3. С. 45-50.

2 Сибикина О.В., Иозеп А.А., Москвин А.В. Комплексы полисахаридов с катионами металлов: применение и строение (обзор) //Химико-фармацевтический ж. 2009. Т.43. №6. С.35-39.

3 Липатов Ю.С., Сергеева Л.М. Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.

4 Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах. Киев: Наукова думка, 1980. 260 с.

5 Помогайло А.Д. Металлополимерные нанокompозиты с контролируемой молекулярной архитектурой // Рос.хим.ж. (Ж. Рос.хим. об-ва им. Д.И.Менделеева). 2002.Т.40. № 5. С.64-73.

6 Cataldo S., Gianguzza A, Pettignano A, Piazzese D., Sammartano S. Complex formation of copper (II) and cadmium (II) with pectin and polygalacturonic acid in aqueous solution/ an ISE- H^+ and ISE- Me^{+2} electrochemical study // Int.J.Electrochem.Sci. 2012. V.7. P.6722-6737.

7 Иннов. патент 23413 РК. Способ плучения катализатора гидрирования ацетиленовых спиртов /Жармагамбетова А.К., Заманбекова А.Т.,Селенова Б.С., Ауезханова А.С.; опубл.15.12.10, Бюл.№12. 3с.

8 Иннов. патент 24682 РК. Медные катализаторы с активной фазой в виде наночастиц для оксигенирования C_6- C_8 - алканов /Жармагамбетова А.К., Ауезханова А.С.; опубл.17.10.11, Бюл.№ 10. 3с.

9 Жармагамбетова А.К., Алтынбекова К.А., Акимбекова К.Ж., Аuezханова А.С. Формирование медь-полимерных нанесенных катализаторов разложения пероксида водорода// Известия НАН РК. Сер.хим. 2009. № 6. С.15-19.

10 Жармагамбетова А.К., Аuezханова А.С., Сейткалиева К.С., Касымханов Б.Н. Стабилизированные полисахаридами наноразмерные палладиевые катализаторы гидрирования //Известия НАН РК. Сер. хим. 2012. № 5. С.49-53.

11 Сапаргалиев Е.М. Формирование, закономерности размещения и разработка новых технологий использования бентонитовых глин Восточного Казахстана: автореф. ...докт. геолого-минеролог. наук.: Усть-Каменогорск, 2010.

12 Казыцына Л.А., Куплетская И.Б. Применение УФ, ИК и ЯМР спектроскопии в органической химии. М., 1968. 292 с.

REFERENCES

1 Mironov V.F., Karaseva A.N., Сераева O.V., Vyshtakaljuk A.B., Minzanova S.T., Morozov V.I., Karlin V.V., Junusov Je.R., Mindubaev A.Z. *Himija i komp'juternoe modelirovanie. Butlerovskie soobshhenija*, **2003**, 3, 45-50 (in Russ.).

2 Sibikina O.V., Iozep A.A., Moskvina A.V. *Himiko-farmaceuticheskij zh.*, **2009**. 43, 6, 35-39 (in Russ.).

3 Lipatov Y.S , Sergeeva L.M. *Naukova Dumka*.**1972**, 195 (in Russ.).

4 Lipatov Y.S. *Naukova dumka*, **1980**, 260 (in Russ.).

5 Pomogailo A.D. *Ros.him.zh.* **2002**, 40, 5, 64-73 (in Russ.).

6 Cataldo S., Gianguzza A, Pettignano A, Piazzese D., Sammartano S. *Int. J. Electrochem.Sci*, **2012**, 7, 6722-6737.

7 *Innov. patent* 23413 RK. Zharmagambetova A.K., Zamanbekova A.T., Selenova B.S., Auezhanova A.S.; opubl.15.12.10, 12, 3 (in Russ.).

8 *Innov. patent* 24682 RK. Zharmagambetova A.K., Auezhanova A.S.; opubl.17.10.11, 10. 3 (in Russ.).

9 Zharmagambetova A.K., Altynbekova K.A., Akimbekova K.Zh., Auezhanova A.S. *Izvestija NAN RK. Ser. him.*, **2009**, 6, 15-19.

10 Zharmagambetova A.K., Auezhanova A.S., Sejtkaalieva K.S., Kasymhanov B.N. *Izvestija NAN RK. Ser. him.*, **2012**, 5, 49-53 (in Russ.).

11 Sapargaliyev E.M. *Ust-Kamenogorsk*, **2010** (in Russ.).

12 Kazitsyna L.A., Kupletskaya I.B.. *Moskva*, **1968**, 292 (in Russ.).

A.K. Zharmagambetova, E.T. Talgatov, A.S. Auyezkhanova, S.V. Imanalieva
(JSC «D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry», Almaty)

SORPTION ACTIVITY OF PECTIN-MODIFIED NANOCOMPOSITES WITH DIVALENT METAL IONS

Summary

The results of divalent metal ions (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) sorption on pectin-modified inorganic oxides (MgO , ZnO or Al_2O_3) and natural sorbent (Tagansorbent) have been presented.

The sorption of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} on the modified sorbents leads to formation of supported catalysts with 0.7 - 1% of metal content depending on metal properties. The structure and composition of synthesized metal-pectin complexes have been studied by electron microscopy and infrared spectroscopy.

Key words: pectin, sorption, nanocomposites, metal-pectin complexes, divalent metals.

Ә.Қ. Жармағамбетова, Е.Т. Талғатов, Ә.С. Әуезханова, С.В. Иманалиева
(«Д.В. Сокольский атындағы органикалық катализ және электрохимия институты»
АҚ, Алматы қ.)

ЕКІ ВАЛЕНТТІ МЕТАЛДАР ИОНДАРЫМЕН ПЕКТИНМЕН ТҮРЛЕНДІРІЛГЕН НАНОКОМПОЗИТТЕРДІҢ СІҢІРУ БЕЛСЕНДІЛІГІ

Резюме

Жұмыста металл иондарына (Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}) қатысты пектин негізінде тасымалдағыштарға (MgO , ZnO немесе Al_2O_3) және табиғи сорбентке (Тагансорбент) бекітілген композиттердің сіңіру қабілетінің нәтижелері көрсетілген. Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} иондарын түрлендірілген тасымалдағышқа сіңргенде құрамында металдың қасиеттері және табиғатына тәуелді 0,7-ден 1 % дейін металдар бар бекітілген катализаторлардың қалыптасуы жүреді. Алынған метал-пектинді кешендердің құрылымы мен құрамы электрондық микроскопия және ИҚ-спектроскопия әдістерімен зерттелді.

Тірек сөздер: пектин, сіңіру, нанокөмізгіштер, металл-пектинді кешендер, екі валентті металдар.

Поступила 8.08.2013г.