

ПОЖИДАЕВ
ЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ

КАРБОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПОЛИАЛКИЛСИЛЕСКВИОКСАНЫ
С ИОНООБМЕННЫМИ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ
СВОЙСТВАМИ

Специальность 02.00.08 - «Химия элементоорганических соединений»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук



Иркутск - 2004

Работа выполнена в группе элементоорганических соединений Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского Сибирского отделения Российской академии наук

Научный консультант: академик Михаил Григорьевич Воронков

Официальные оппоненты:

доктор химических наук
Гринберг Евгений Ефимович

доктор химических наук, профессор
Корчевин Николай Алексеевич

доктор химических наук
Барышок Виктор Петрович

Ведущая организация:

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН

Защита состоится "2" марта 2004 года в 9⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 003.052.01 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора химических наук при Иркутском институте химии им. А. Е. Фаворского СО РАН по адресу:
664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Иркутского института химии им. А. Е. Фаворского СО РАН.

Автореферат разослан "9" января 2004 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета, к.х.н.



И. И. Цыханская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Неорганические и органические производные кремния давно зарекомендовали себя в качестве эффективных и удобных сорбционных материалов для решения технических и аналитических задач. Природные и искусственные кремнеземы, а также продукты их модификации органическими и кремнийорганическими соединениями, в отличие от органических сорбентов, проявляют повышенную химическую и термическую устойчивость, более высокую механическую прочность. Однако, как сами кремнеземы, так продукты их модификации в качестве сорбентов обладают недостаточной эффективностью, чувствительностью и избирательностью.

Всех этих недостатков лишены карбофункциональные полиалкилсилсесквиоксаны, полученные на основе гидролитической поликонденсации мономеров с общей формулой $Y(CH_2)_nSiX_3$ или $X_3Si(CH_2)_nZ(CH_2)_nSiX_3$, где X - Cl, MeO, EtO, AcO; Y и Z - ионогенные или комплексообразующие заместители, n = 1-3. Такие полимеры, благодаря трехмерной силсесквиоксановой структуре, обладают свойствами присущими кремнеземам, а именно высокой химической, термической и механической устойчивостью. От модифицированных кремнеземов они отличаются большей концентрацией функциональных группировок, обеспечивающей существенное повышение их сорбционной эффективности. К этому следует присовокупить простоту и технологичность способов их получения. Интенсивные и систематические исследования в области карбофункциональных полиалкилсилсесквиоксанов, результаты которых изложены в этой работе, сформировали новое направление в химии органических производных кремния - кремнийорганические полимеры, обладающие ионообменными и комплексообразующими свойствами (кремнийорганические иониты и комплекситы).

Работа выполнена в соответствии с планом НИР ИриХ СО РАН по теме «Химия карбофункциональных органических производных халькогенов и элементов подгруппы кремния» (номер государственной регистрации 01200107931), при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (фанты № 97-01-96101, № 00-15-97395) и Отделения химии и наук о материалах РАН (проект 4.2.3 «Кремнийорганические иониты и комплекситы - реагенты для химического анализа»).

Цель работы: развитие нового направления в химии органических производных кремния - кремнийорганические полимеры, обладающие ионообменными и комплексообразующими свойствами.

Исходя из поставленной цели, в задачи исследования входило:

- дизайн карбофункциональных полиалкилсилсесквиоксанов с ионообменными, комплексообразующими и редокситными заместителями, в том числе оригинальными или необычными для сорбционных материалов;

- изучение взаимосвязи между строением функциональных заместителей кремнийорганических полимеров и особенностями их сорбционной активности, установление природы их взаимодействия с сорбатами;
- раскрытие потенциальных возможностей и новых областей практического использования синтезированных кремнийорганических ионитов и комплекситов для решения технологических, экологических и аналитических задач.

Научная новизна. Сформировано и развито новое научное направление в химии кремнийорганических соединений - химия кремнийорганических полимеров, обладающих ионообменными и комплексообразующими свойствами.

Предложены наиболее простые и технологичные способы получения исходных карбофункциональных кремнийорганических мономеров.

Путем их гидролитической поли- и сополиконденсации, а также в результате разработанного метода окислительной гидролитической поликонденсации получена серия кремнийорганических ионитов и комплекситов, содержащих как традиционные для сорбционных материалов группировки (ацетамидная, малонодиамидная, 2-аминопиридиновая, гуанидиновая, тиольная, карбамидная, тиокарбамидная, сульфокислотная, сульфидная, этилендисульфидная), так и оригинальные, ранее неизвестные для такого типа соединений, фрагменты (диаминодисульфидный, диаминосульфоксидный, диаминосульфоновый, тиоэтиленаминный, тиопропиленаминный, тиометиленкарбоксийный и S,S-диоксотииокарбамидный).

Исследована сорбционная активность синтезированных кремнийорганических ионитов и комплекситов по отношению к 50 элементам периодической системы.

Изучены особенности и механизм сорбционного взаимодействия карбофункциональных полиалкилсилсесквиоксанов с исследованными элементами и некоторыми органическими соединениями. При этом установлено, что полисилсесквиоксановая основа таких полимеров практически не влияет на химические свойства их функциональных заместителей. Полисилсесквиоксанный скелет обеспечивает их высокую термо- (до 270-280°C) и хеMOSTАБИЛЬНОСТЬ. Полимеры не разрушаются и не теряют своей сорбционной активности даже в концентрированных минеральных кислотах - серной, соляной и высококонцентрированных растворах аммиака при повышенных температурах.

На примере платиноидов открыта способность карбофункциональных полиалкилсилсесквиоксанов не только сохранять сорбционную активность в высокоагрессивных средах (4-10 м. H₂SO₄ при 100°C), но и расширять её спектр.

В результате сорбции редкоземельных элементов (PЗЭ) полиалкилсесквиоксанами, содержащими карбофункциональные фталамидные, ацетамидные и S,S-диоксотииокарбамидные группировки,

обнаружено яркое проявление редкого и практически неизученного явления в химии РЗЭ - тетрадного эффекта.

Кремнийорганический полимер с оригинальными карбофункциональными S,S-диоксотиокарбамидными группировками наряду с ионообменными и комплексообразующими свойствами обладает и ярко выраженным редокситным действием.

Открыта необычайно высокая восстановительная активность поли[N-(3-силесквioxанилпропил) N'-(ацетил)тиокарбамида], мгновенно и количественно восстанавливающего Au(III) до Au(0).

Высокая химическая устойчивость изученных полиалкилсилесквioxанов обеспечила их полную регенерацию после сорбции и количественную десорбцию сорбатов с помощью различных, в том числе и высокоагрессивных, химических реагентов.

Практическая значимость. Получена серия высокоэффективных карбофункциональных полиалкилсилесквioxанов, содержащих разнообразные химически активные группировки, применимых для глубокого извлечения благородных, редких, редкоземельных и токсичных элементов из природных и технологических растворов.

На основе минеральных или синтетических носителей (кремнезем, цеолит, целлюлоза) и кремнийорганических мономеров, содержащих 2-аминопиридиновые, гуанидиновые, тиокарбамидные и N-(ацетил)тиокарбамидные группировки созданы высокотехнологичные сорбционные материалы, предназначенные для извлечения токсичных и благородных металлов из промышленных объектов в динамическом режиме.

На основе кремнийорганического полимера с малонодиамидными группами разработан сорбционный фильтр для извлечения урана из природных и технологических растворов в динамическом режиме сорбции.

На основе S,N-функциональных кремнийорганических сорбентов предложены высокоэффективные и универсальные методы:

- сорбционного концентрирования кларковых содержаний (10^{-6} - 10^{-8} %) золота в геохимических объектах с последующим его определением атомно-эмиссионным спектральным методом;
- концентрирования токсичных и благородных металлов при проведении гидрохимического мониторинга Байкальской воды;
- обезвреживания сточных вод химических и химико-металлургических производств от токсичных элементов;
- обезвреживания табачного дыма от канцерогенных и токсичных компонентов;
- утилизации серебра из отработанных растворов кинофотопроизводства.

Публикации. Результаты диссертационной работы представлены в 40 статьях, включая 2 обзора, 5 патентах и 25 тезисах докладов.

Результаты по разработке методов получения кремнийорганических сорбентов с S,S-диоксотиокарбамидными фрагментами, а также обнаруженное для таких сорбентов яркое проявление тетрадного эффекта в

ряду редкоземельных элементов отнесены к числу важнейших результатов фундаментальных исследований Сибирского отделения РАН за 1998 г. («О деятельности Сибирского отделения РАН в 1998 году», Новосибирск, 1999, С. 53).

Апробация работы. Основные результаты исследований обсуждались на следующих научных форумах: IV Всесоюзн. симпозиум «Строение и реакционная способность кремнийорганических соединений», Иркутск, 1989 г.; VII Всесоюзн. конференция по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений, Тбилиси, 1990 г.; VIII Всесоюзн. совещание «Химия и практическое применение кремнийорганических соединений», Санкт-Петербург, 1992 г.; X Международн. симпозиум по кремнийорганическим соединениям, Познань, Польша, 1993 г.; 16 Международн. симпозиум по химии органических соединений серы, Мерзебург, Германия, 1994 г.; XVI Международн. конференция по металлоорганической химии, Брайтон, Англия, 1994 г.; 19 Всеросс. Конференция по химии и технологии органических соединений серы, Казань, 1995 г.; XI Международн. симпозиум по кремнийорганической химии, Монпелье, Франция, 1996 г.; Всеросс. симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургский встречи-98», Санкт-Петербург, 1998 г.; XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Москва, 1998 г.; III Всеросс. конференция «Экоаналитика-98», Краснодар, 1998 г.; Третий международн. семинар АРАМ, Новосибирск, 1999 г.; Всеросс. конференция «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение», Москва, 2000 г.; IV Всеросс. конференция «Экоаналитика-2000», Краснодар, 2000 г.; XVII Международн. Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов, Москва, 2001 г.; Всеросс. симпозиум «Химия органических соединений кремния и серы», Иркутск, 2001 г.; 4 Международн. симпозиум по химии и применению фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений «Петербургский встречи», Санкт-Петербург, 2002 г.; VI Русско-Германский двусторонний симпозиум «Физика и химия современных материалов», Иркутск, 2002 г.; Научный семинар «Использование наукоемких технологий и современных материалов в производстве цветных металлов», Новосибирск, 2002 г.; Третий международн. семинар по кремнийсодержащим полимерам, ISPO 2003, Нью-Йорк, США, 2003 г.; Всеросс. конференция «Новые направления в современной химии», Санкт-Петербург, 2003 г.

Структура диссертации. Диссертационная работа изложена на 320 стр., состоит из введения, семи глав, выводов и списка цитированной литературы (482 источника).

Автор искренне признателен своим коллегам, принимавшим участие в этой работе на разных ее этапах: кандидатам химических наук Л. И. Белоусовой, С. А. Большаковой, Г. Ю. Жиле, М. Ю. Марошиной, А. Е. Пестунович, О. М. Трофимовой и О. Ю. Григорьевой.

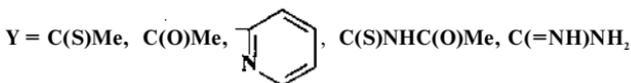
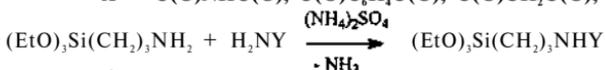
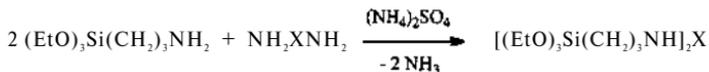
Особая благодарность моим учителям - академику РАН Михаилу Григорьевичу Воронкову и профессору Наталье Николаевне Власовой; без постоянной помощи и внимания которых данная работа не могла бы быть представлена в настоящем виде.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Синтез карбофункциональных кремнийорганических мономеров

Наиболее простым и технологичным методом введения разнообразных карбофункциональных ионообменных и комплексообразующих заместителей в структуру исходных кремнийорганических мономеров является реакция конденсации 3-триэтоксисилилпропиламина (АГМ-9) с органическими аминами и амидами.

Реакция протекает в присутствии каталитических количеств сульфата аммония при температуре кипения реакционной смеси с высоким выходом целевых продуктов (60-95%).



В отличие от этого, конденсации АГМ-9 с хлоридами и оксохлоридами серы осуществляется при охлаждении (0-7 °С) в присутствии пиридина в качестве акцептора хлористого водорода.



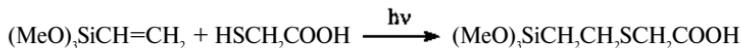
Эта реакция легла в основу получения N,N'-бис(3-триэтоксисилилпропиламино)дисульфида (n=2, m=0), N,N'-бис(3-триэтоксисилилпропиламино)сульфоксида (n=1, m=1) и N,N'-бис(3-триэтоксисилилпропиламино)сульфона (n=1, m=2), содержащих оригинальные, ранее неизвестные функциональные группировки.

Для синтеза ряда серосодержащих кремнийорганических мономеров использовано фотохимическое тиолирование ненасыщенных кремнийорганических и органических соединений.

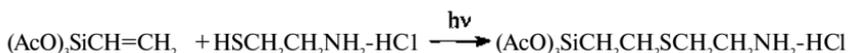
2-Триэтоксисилэнтантиол и бис(2-триэтоксисилэтил)сульфид получены в результате фотоиницируемого присоединения газообразного сероводорода к триэтоксивинилсилану. Реакция осуществляется при атмосферном давлении под влиянием УФ облучения в течение 2.5-3 часов без дополнительного нагрева или охлаждения реакционной смеси.



Фотоиницируемым присоединением меркаптоуксусной кислоты к триметоксивинилсилану получена триметоксисилэтилэтилтиометанкарбоновая кислота.

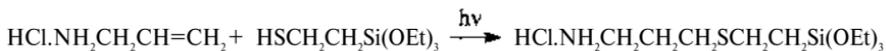


В основу получения гидрохлорида 2-аминоэтилтиоэтил(триацетокси)силана положена реакция фотоиницируемого присоединения гидрохлорида 2-аминоэантиола - $\text{HCl}\cdot\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ к триацетоксисилану.



Вовлечь сам 2-аминоэантиол в реакцию радикального присоединения не представляется возможным из-за его цвиттер ионной структуры.

При синтезе гидрохлорида 3-аминопропилтиоэтил(триэтоксисилана) в качестве тилирующего агента использован кремнийорганический тиол - 2-триэтоксисилэнтантиол, а в качестве тилируемой ненасыщенной системы - гидрохлорид аллиламина:



2. Дизайн карбофункциональных полисилоксановых структур

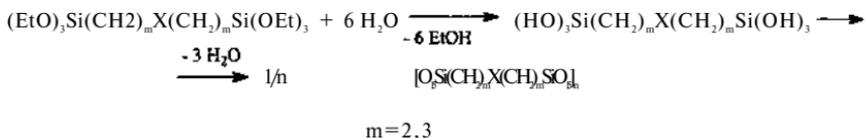
2.1. Гидролитическая поликонденсация и сополиконденсация карбофункциональных алкилтриалкоксисиланов

Гидролитическая поликонденсация карбофункциональных кремнийорганических мономеров с общей формулой YRSiX_3 или $\text{Y}(\text{RSiX}_3)_2$, где (Y' - ионогенная или комплексообразующая группировка, X= Cl, OR', OCOR', N R' ₂ и др., R - двухвалентный органический радикал, R' - CH₃, C₂H₅), самый простой и удобный метод синтеза кремнийорганических ионитов и комплекситов. Тем не менее, такой подход к получению кремнийорганических ионообменных и комплексообразующих сорбентов, в отличие от химической модификации кремнеземов и других пористых материалов, до настоящего времени используется весьма редко. Сведения о

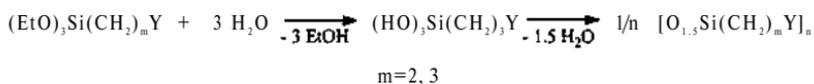
сорбентах такого типа до начала этого исследования практически отсутствовали.

Гидролиз большинства кремнийорганических мономеров осуществляется в приблизительно равных условиях - в водной среде с pH=8-11 (в присутствии KOH) при температуре кипения реакционной смеси в течение 1-10 часов и сопровождается количественным выходом образующихся полимеров.

Процесс протекает по обычной для функциональнoзамещенных при кремнии кремнийорганических мономеров схеме гидролитической поликонденсации и приводит к полимерам сшитой структуры - соответствующим полиалкилсилсесквиоксанам.



X= NHC(O)NH, NHC(O)NHC(O)NH, NHC(O)C₆H₄C(O)NH, NHC(O)CH₂C(O)NH, S, SCH₂S



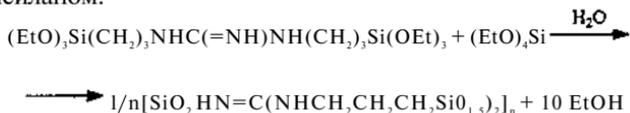
Y = NHC(O)Me, NHC(S)Me, NHC(S)NHC(O)Me, NHC(=NH)NH₂, SH

При наличии общих закономерностей процесса гидролитической поликонденсации рассматриваемых кремнийорганических мономеров различие в строении их функциональных групп определяет существующие отличия в скорости и полноте их превращения в соответствующие полиалкилсилсесквиоксаны. В некоторых случаях получение сшитых полимерных продуктов становится затруднительным. Так, если для большинства мономеров длительность процесса гидролитической поликонденсации не превышает 10 часов, то в случае мономеров содержащих, например, N-(ацетил)тиокарбамидные, гуанидиновые и 2-аминопиридиновые группы даже многократное увеличение длительности процесса не приводит к ожидаемому результату.

Например, в случае полимера с N-(ацетил)тиокарбамидными группами «сшитая» структура реализуется недостаточно отчетливо, и в нем, наряду с фрагментами Si-0-Si, содержатся свободные силанольные группы Si-OH.

Гидролитическая поликонденсация мономера с концевыми гуанидиновыми группами протекает очень медленно и завершается за 70 ч при 100 °С. Еще труднее протекает процесс гидролитической поликонденсации его симметричного аналога. Гомополимер на его основе не

был получен. Удалось осуществить лишь его сополиконденсацию с тетраэтоксисиланом.



Полученный в этом случае полимер - поли[N,N'-бис(3-силсесквиоксанилпропил)гуанидин] представляет собой продукт сополиконденсации исходного мономера и тетраэтоксисилана в мольном соотношении 1:1. В отличие от этого сополиконденсация тетраэтоксисилана с мономерами, содержащими N- (ацетил)тиокарбамидные и симметричные гуанидиновые группы осуществляется в мольном соотношении 1:2. В результате образуются сополимеры, имеющие следующий состав элементарного звена - $\text{SiO}_2\text{[O}_{1,5}\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Y}]$ [Y = $\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}(\text{O})\text{CH}_3$, Y = $\text{NHC}(=\text{NH})\text{NH}_2$].

Точно также затруднен процесс гидролитической поликонденсации мономера с 2-аминопиридиновыми фрагментами. Завершить образование соответствующего полиорганилсилсесквиоксана не удалось даже за 10 суток и более. И в этом случае получить соответствующий полиорганилсилсесквиоксан удалось лишь в присутствии тетраэтоксисилана в качестве сшивающего агента.

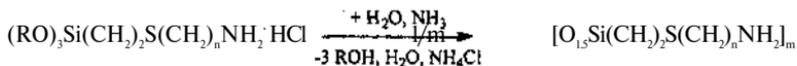
Осложнения в процессе гидролиза этих соединений, вероятно, связаны с возможностью протекания побочных процессов взаимодействия этоксильных заместителей у кремния с реакционноспособными N- (ацетил)тиокарбамидными, гуанидиновыми и 2-аминопиридиновыми фрагментами этих мономеров. Использование тетраэтоксисилана в качестве сшивающего агента позволяет существенно повысить скорость реакции, а также исключить протекание побочных конденсационных процессов.

Гидролитическая поликонденсация гидрохлоридов 2-аминоэтилтиоэтил(триацетокси)силана и 3-аминоприпилтиоэтил(триэтоккси)силана осуществлялась в отличных от большинства мономеров условиях. Это связано с более сложной задачей. Наряду с гидролизом и последующей конденсацией исходных мономеров, последние следовало перевести из солевой формы в свободное основание. Использование водных сред с pH 8-9, как в случае других мономеров, не приводит к желаемому результату из-за недостатка в этом случае щелочи (2-3% KOH от массы полимера) для связывания HCl.

Не привело к желаемому результату и использование для гидролитической поликонденсации этих мономеров концентрированных растворов KOH (50%) из-за расщепления в этих условиях силоксановой связи, весьма лабильной в сильнощелочных средах.

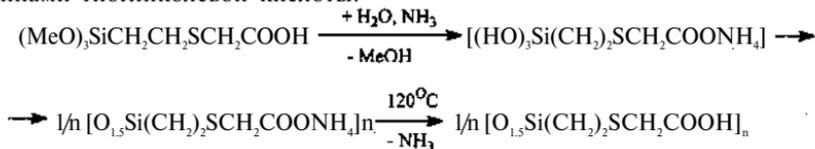
Желаемого результата удалось достичь обработкой 2-аминоэтилтиоэтил(триацетокси)силана и 3-аминоприпилтиоэтил(триэтоккси)силана раствором аммиака. При барботировании аммиака через

водные растворы этих кремнийорганических соединений в течение нескольких минут при комнатной температуре были получены целевые аддукты: поли[S-(2-силсекквиоксанилэтилтиоэтиламин)] и поли[S-(3-силсекквиоксанилэтилтиопропиламин)].



R=Ac, n=2, R=Et, n=3

Проведения процесса гидролитической поликонденсации в аммиачной среде потребовалось и при получении полимера с функциональными группами тиогликолевой кислоты.



Гидролитическую поликонденсацию N,N'-бис(3-триэтоксисилпропиламино)дисульфида, N,N'-бис(3-триэтоксисилпропиламино)сульфоксида и N,N'-бис(3-триэтоксисилпропиламино)сульфона осуществляли также под влиянием 6 м. водного раствора аммиака. В результате получены соответствующие полимеры шитой структуры - поли[N,N'-бис(3-силсекквиоксанилпропиламино)дисульфид], поли[N,N'-бис(3-силсекквиоксанилпропиламино)сульфоксид] и поли[N,N'-бис(3-силсекквиоксанилпропиламино)сульфон].

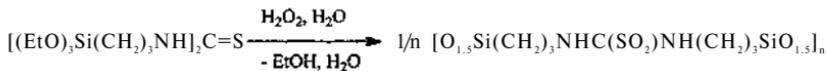
Проведения гидролитической поликонденсации в водно-органической среде [смесь (1:1) метилового спирта и воды в присутствии гидроксида аммония (pH 8-9)] потребовалось при получении ряда полигетерилтиометилсилсекквиоксанов на основе кремнийорганических мономеров, имеющих в своем составе N-, O- и S-содержащие конденсированные гетероциклы (бензимидазол, бензоксазол, бензтиазол).

2.2. Окислительная гидролитическая поликонденсация N,N'-бис(3-триэтоксисилпропил)тиокарбамида и N-(3-триэтоксисилпропил)-N'-(ацетил)тиокарбамида

Для синтеза полиорганилсилсекквиоксанов с S,S-диоксотиокарбамидными группами использовали принципиально иной подход - окислительную гидролитическую поликонденсацию N,N'-бис(3-триэтоксисилпропил)тиокарбамида и N-(3-триэтоксисилпропил)N'-(ацетил)тиокарбамида.

Полиорганосилсесквиоксаны с S,S-диоксотиокарбамидными фрагментами образуются в результате параллельно и последовательно протекающих реакций окисления, гидролиза и поликонденсации мономеров.

Окислительная гидролитическая поликонденсация N,N'-бис(3-триэтоксисилилпропил)тиокарбамида завершается за 1-2 ч с выходом 82% поли[N,N']-бис(3-силсесквиоксанилпропил)S,S-диоксотиокарбамида].



В отличие от этого при окислении N-(3-триэтоксисилилпропил) N'-(ацетил)тиокарбамида «сшитая» структура гомополимера реализуется недостаточно отчетливо и в нем, наряду с фрагментами Si-O-Si, также как и в его неокисленном аналоге, содержатся свободные силанольные группы Si-OH. Получить «хорошо сшитые» полимеры окислительной гидролитической поликонденсацией этого мономера удалось лишь в присутствии 30-50 мол. % тетраэтоксисилана, что привело к сополимеру со структурой элементарного звена-SiO₂·[O_{1,5}SiCH₂CH₂CH₂NHC(SO₂)NHC(O)CH₃].

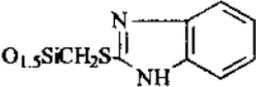
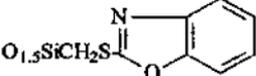
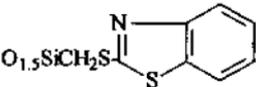
Все полученные полимеры представляют собой мелкодисперсные порошкообразные вещества белого, желтого или бледно-коричневого цвета. Они нерастворимы и ненабухаемы в воде и органических растворителях, термически стабильны до 200-280°C, химически стабильны в концентрированных растворах минеральных кислот и аммиака, имеют развитую удельную поверхность (табл. 1).

2.3. Аппретирование органических и неорганических материалов карбофункциональными алкилтриалкоксисиланами

Для получения сорбентов с заданной дисперсностью и предназначенных для решения конкретных технологических задач в динамическом режиме сорбции, использовано аппретирование поверхности минеральных и синтетических носителей - силикагеля, природного цеолита (клиноптилолит «Шивиртуин»), ацетатно-целлюлозного волокна, хлопчатобумажной ткани и полиметилсесквиоксана, некоторыми из синтезированных кремнийорганических мономеров, которые легко выделяются в индивидуальном виде и хорошо растворяются в органических растворителях. Общий подход к синтезу модифицированных сорбентов заключается в обработке поверхности носителя избытком раствора кремнийорганического соединения в органическом растворителе при заданной температуре. Продолжительность процесса составляет от 20 минут до пяти часов.

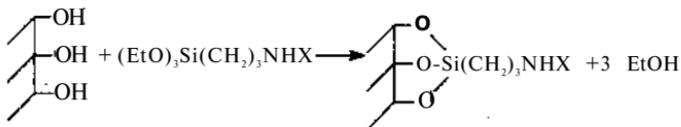
Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики карбофункциональных полиалкилсилесеквиоксанов

№	Структурное звено	Выход %	T _{разл.} , °C	Структурные характеристики *
(26)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3NHC(O)NH(CH_2)_3SiO_{1,5}$	69	210	$V_{\Sigma \text{ пор}} - 1.28, S_{уд} - 430$
(27)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3NHC(O)NHC(O)NH(CH_2)_3SiO_{1,5}$	87	215	$V_{\Sigma \text{ пор}} - 1.64, S_{уд} - 490$
(28)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3NHC(S)NH(CH_2)_3SiO_{1,5}$	80	270	$\rho_{\text{истин.}} - 0.92, \rho_{\text{нас.}} - 0.13, \rho_{\text{каж.}} - 0.22, V_{\Sigma \text{ пор}} - 3.53,$ $P_A - 75, S_{уд} - 490$
(29)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3NHC(O)C_6H_4C(O)NH(CH_2)_3SiO_{1,5}$	69	260	$\rho_{\text{истин.}} - 0.98, \rho_{\text{нас.}} - 0.30$
(30)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3NHC(O)CH_2C(O)NH(CH_2)_3SiO_{1,5}$	89	275	$\rho_{\text{истин.}} - 0.87, \rho_{\text{нас.}} - 0.25$
(31)	$O_{1,5}Si(CH_2)_2S(CH_2)_2SiO_{1,5}$	80	220	$\rho_{\text{истин.}} - 0.71, \rho_{\text{нас.}} - 0.50$
(32)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3S(CH_2)_2S(CH_2)_3SiO_{1,5}$	76	230	$\rho_{\text{истин.}} - 1.27, \rho_{\text{нас.}} - 0.50, \rho_{\text{каж.}} - 0.65, V_{\Sigma \text{ пор}} - 0.76,$ $P_A - 50, S_{уд} - 460$
(33)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3NHC(O)CH_3$	79	280	$V_{\Sigma \text{ пор}} - 1.17, S_{уд} - 470$
(34)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3NHC(S)CH_3$	90	230	$V_{\Sigma \text{ пор}} - 0.93, S_{уд} - 510$
(35)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3NHC(S)NHC(O)CH_3$	84	210	$V_{\Sigma \text{ пор}} - 0.87, S_{уд} - 400$
(36)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3NHC(=NH)NH_2$	94	198	$V_{\Sigma \text{ пор}} - 0.98, S_{уд} - 450$
(37)	$O_{1,5}Si(CH_2)_2SH$	88	247	$\rho_{\text{истин.}} - 1.70, \rho_{\text{нас.}} - 0.46, \rho_{\text{каж.}} - 0.60, V_{\Sigma \text{ пор}} - 2.40,$ $P_A - 62$
(38)	$SiO_2 \cdot [SiO_{1,5}(CH_2)_3NHC(=NH)NH(CH_2)_3SiO_{1,5}]$	97	226	$V_{\Sigma \text{ пор}} - 1.43, S_{уд} - 520$
(39)	$SiO_2 \cdot [O_{1,5}Si(CH_2)_3NHC(S)NHC(O)CH_3]_2$	98	260	$V_{\Sigma \text{ пор}} - 1.57, S_{уд} - 530$
(40)	$SiO_2 \cdot 2[SiO_{1,5}(CH_2)_3NHC(NH_2)=NH]$	95	275	$V_{\Sigma \text{ пор}} - 1.63, S_{уд} - 510$
(41)	$SiO_2 \cdot 2[SiO_{1,5}(CH_2)_3NHC_6H_4N]$	93	280	$V_{\Sigma \text{ пор}} - 1.39, S_{уд} - 515$
(42)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3S(CH_2)_2NH_2$	87	210	$\rho_{\text{истин.}} - 1.34, \rho_{\text{нас.}} - 0.41, \rho_{\text{каж.}} - 0.69, V_{\Sigma \text{ пор}} - 1.71,$ $P_A - 57, S_{уд} - 340$
(43)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3S(CH_2)_3NH_2$	89	215	$\rho_{\text{истин.}} - 0.97, \rho_{\text{нас.}} - 0.43, \rho_{\text{каж.}} - 0.57, V_{\Sigma \text{ пор}} - 1.12,$ $P_A - 39, S_{уд} - 410$
(44)	$O_{1,5}Si(CH_2)_2SCH_2COOH$	69	230	$V_{\Sigma \text{ пор}} - 3.53, P_A - 75, S_{уд} - 490$
(45)	$O_{1,5}Si(CH_2)_3NHSSNH(CH_2)_3SiO_{1,5}$	87	280	$\rho_{\text{истин.}} - 1.01, \rho_{\text{нас.}} - 0.28, \rho_{\text{каж.}} - 0.63, V_{\Sigma \text{ пор}} - 3.71,$ $P_A - 69, S_{уд} - 540$

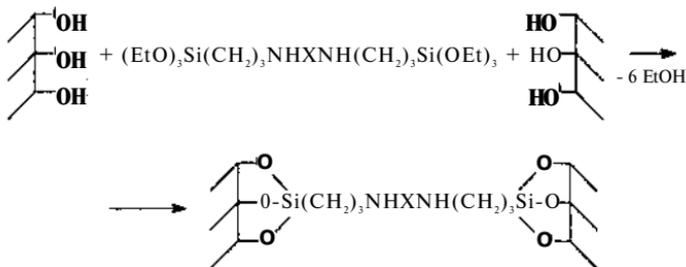
(46)	$O_{1.5}Si(CH_2)_3NHS(O)NH(CH_2)_3SiO_{1.5}$	89	260	$\rho_{истин.} - 1.14, \rho_{нас.} - 0.36, \rho_{каж.} - 0.69, V_{\Sigma пор} - 2.15,$ $P_A - 49, S_{уд.} - 510$
(47)	$O_{1.5}Si(CH_2)_3NHS(O_2)NH(CH_2)_3SiO_{1.5}$	90	270	$\rho_{истин.} - 1.21, \rho_{нас.} - 0.41, \rho_{каж.} - 0.72, V_{\Sigma пор} - 1.95,$ $P_A - 59, S_{уд.} - 470$
(48)	$[CH_3SiO_{1.5}] \cdot [O_{1.5}SiCH_2(CH_3)SO_3Na]$	58	240	$\rho_{истин.} - 0.92, \rho_{нас.} - 0.13, \rho_{каж.} - 0.54, V_{\Sigma пор} - 1.14,$ $P_A - 62.0, S_{уд.} - 530$
(49)		47	185	$\rho_{истин.} - 0.98, \rho_{нас.} - 0.47$
(50)		56	315	$\rho_{истин.} - 0.86, \rho_{нас.} - 0.39$
(51)		63	179	$\rho_{истин.} - 1.03, \rho_{нас.} - 0.56$
(52)	$O_{1.5}Si(CH_2)_3NHC(SO_2)NH(CH_2)_3SiO_{1.5}$	82	270	$V_{\Sigma пор} - 1.17, S_{уд.} - 410$
(53)	$O_{1.5}Si(CH_2)_3NHC(SO_2)NHC(O)CH_3$	49	200	$V_{\Sigma пор} - 1.25, S_{уд.} - 410$
(54)	$SiO_2 [O_{1.5}SiCH_2CH_2CH_2NHC(SO_2)NHC(O)CH_3]$	70	205	$V_{\Sigma пор} - 1.05, S_{уд.} - 440$
(55)	$O_{1.5}SiCH_2SH^{**}$	73	230	$\rho_{истин.} - 1.65, \rho_{нас.} - 0.38, \rho_{каж.} - 0.58, V_{\Sigma пор} - 2.36,$ $P_A - 60, S_{уд.} - 80, V_{микропор} - 2.1 \text{ см}^3/\text{г}$
(56)	$O_{1.5}SiCH_2SO_3Na^{**}$	61	200	$\rho_{истин.} - 1.85, \rho_{нас.} - 0.70, \rho_{каж.} - 0.24, V_{\Sigma пор} - 1.40,$ $P_A - 48$
(57)	$O_{1.5}Si(CH_2)_2SO_3Na^{**}$	59	270	$\rho_{истин.} - 1.57, \rho_{нас.} - 0.72, \rho_{каж.} - 0.25, V_{\Sigma пор} - 1.37,$ $P_A - 47$
(58)	$O_{1.5}Si(CH_2)_3SO_3Na^{**}$	64	260	$\rho_{истин.} - 1.25, \rho_{нас.} - 0.73, \rho_{каж.} - 0.27, V_{\Sigma пор} - 1.42,$ $P_A - 49$

* $\rho_{истин.}$ - истинная удельная масса, г/см³, $\rho_{нас.}$ - насыпная удельная масса, г/см³, $\rho_{каж.}$ - кажущаяся удельная масса, г/см³, $V_{\Sigma пор}$ - суммарный объем пор, см³/г, P_A - пористость, %, $S_{уд.}$ - удельная поверхность, м²/г, ** приводятся литературные данные

Содержание привитого соединения в полученных модифицированных продуктах (59-66) по данным элементного и весового методов анализа составляет от 6 до 30%. Модифицированные сорбенты на основе силикагеля, цеолита и полиметилсилесквиоксана обладают термической и химической стабильностью, присущей описанным гомополимерам и сополимерам.



X = C₅H₄N (59), C(=NH)NH₂ (60), C(=S)NHC(=O)Me (61)



X = C(S) (62-65), C(O)CH₂C(O) (66)

Матрица - цеолит (59,60,63), х/б ткань (61,66), силикагель (62), ацетатно-целлюлозное волокно (64), полиметилсилесквиоксан (65)

На основе процессов, описанных в разд. 2.2., 2.3 и 2.4, получены кремнийорганические сорбционные материалы, содержащие разнообразные карбофункциональные заместители. Их сорбционная активность исследована по отношению к более чем 50 элементам периодической системы и ряду органических соединений.

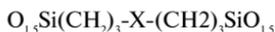
В соответствии со строением химически активных групп все синтезированные сорбенты можно разделить на N-, N,O-, S-, N,S- и тиогетерилфункциональные. Природой этих групп определяется сорбционная активность исследованных полимеров. Так, азот- и кислородфункциональные сорбенты наиболее активны в реакциях комплексообразования с некоторыми редкими и всей группой редкоземельных элементов. Азотфункциональные и тиогетерильные полимеры эффективно взаимодействуют с благородными металлами, также как и полимеры, содержащие в составе карбофункциональных заместителей донорные атомы азота и серы, или только серы. Наиболее широкой

адсорбционной активностью обладают кремнийорганические полимеры с N,S-функциональными группами. Они эффективно извлекают из растворов благородные, токсичные и большую группу тяжелых металлов.

3. Карбофункциональные полиалкилсилсесквиоксанные сорбенты N,O-типа

3.1. Сорбция редких элементов

В качестве сорбентов по отношению к V(V), Mo(VI), W(VI), Th(IV) и U(IV) исследованы следующие кремнийорганические полимеры - поли[бис-N,N'-(3-силсесквиоксанилпропил)фаламид] (29), поли[бис-N,N'-(3-силсесквиоксанилпропил)малонодиамид] (30), поли[N-(3-силсесквиоксанилпропил)-ацетамид] (33) и поли-[бис-N,N'-(3-силсесквиоксанилпропил)S,S-диоксотиокарбамид] (52), элементарные звенья которых имеют следующее строение:



X = NH-C(O)-C₆H₄-C(O)-NH (29), NH-C(O)-CH₂-C(O)-NH (30), NH-C(SO₂)-NH (52)

Полнота извлечения ионов редких металлов этими полимерами существенно зависит от кислотности среды. В случае полимера (52) увеличение pH растворов от 1 до 3 приводит к резкому повышению степени извлечения для всех исследованных элементов. Дальнейшему росту значения pH на кривой извлечения соответствует горизонтальный участок количественной сорбции элементов (рис. 1). Характер влияния кислотности среды на степень извлечения элементов свидетельствует об ионообменном механизме процесса, а также, что сорбент (52) достаточно эффективно взаимодействует как с катионными, так и с анионными формами элементов благодаря цвиттер-ионной структуре диоксотиокарбамидного фрагмента.

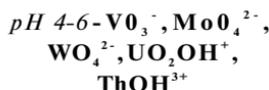
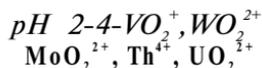
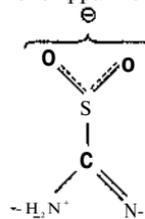
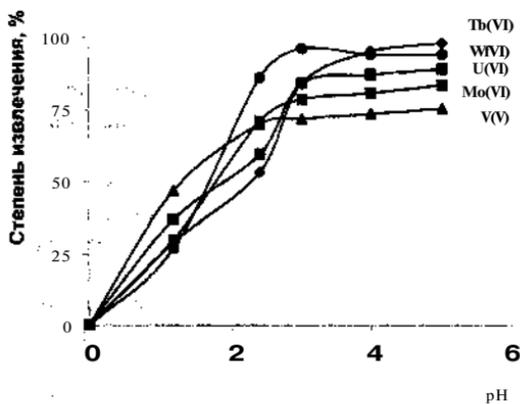


Рис. 1. Влияние pH среды на степень сорбции V(V), Mo(VI) W(VI), Th(IV) и U(VI) полимером (52)

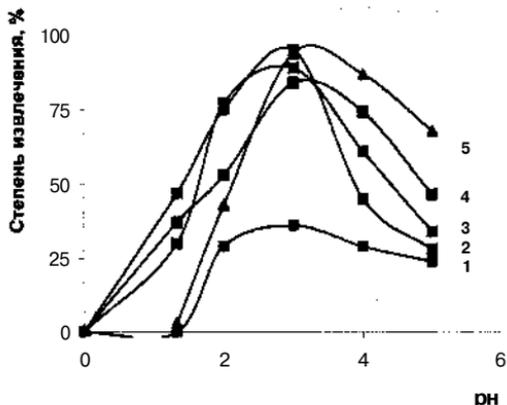
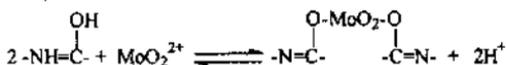
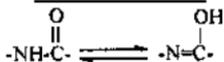
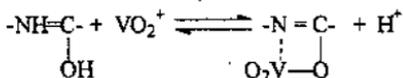


Рис. 2. Влияние кислотности среды на степень сорбции V(V) (1, 4), Mo(VI) (3) и W(VI) (2, 5) полимерами (29) (3, 5), (30) (2, 4), (33) (1).

Ионный обмен



Ионно-координационное взаимодействие



В условиях сорбционного равновесия при pH=3 определены значения статических сорбционных емкостей (ССЕ) и коэффициентов межфазного распределения (D). Наибольшая эффективность извлечения наблюдается по отношению к ванадию(V) и вольфраму(VI). Наименьшие значения емкостей получены для тория(IV) (табл. 2).

Цветные металлы: Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), в условиях сорбции редких элементов полимерами (29), (30), (33) и (52) извлекаются менее эффективно (табл. 2). Это использовано для создания методов разделения редких и цветных металлов в растворах технологических материалов на стадии сорбции.

В противоположность этому, полимеры (29), (30) и (33) извлекают из растворов только катионные формы элементов. На это указывает наличие максимумов в области pH≈3 при сорбции V(V), Mo(VI) и W(VI) (рис.2). Снижение степени извлечения, относительно максимума, при более высокой кислотности среды связано с подавлением катионного обмена, а при меньшей кислотности среды (pH>4) обусловлено образованием анионных форм элементов (рис. 2). Катионообменная активность полимеров (29), (30) и (33) определяется кето-енольной таутомерией входящих в их состав амидных групп. Достаточно вероятной представляется также возможность ионно-координационного взаимодействия катионных форм элементов с функциональными группами полимеров.

Таблица 2. Значения статических сорбционных емкостей и коэффициентов межфазного распределения полимеров (29), (30), (33) и (52) по редким и цветным металлам

Сорбент	CCE, мг·г ⁻¹ /D·10 ⁻³ , см ³ ·г ⁻¹				
	V(V)	Mo(VI)	W(VI)	Th(IV)	U(VI)
(29)	120/10	100/6.3	219/19	70/20	110/7.0
(30)	408/35	124/16	200/52	60/1.6	127/7.8
(33)	50/9.2	24/0.36	73/2.1	41/0.7	80/1.6
(52)	400/22	214/21	224/32	71/17	120/7.3
	Cu(II)	Zn(II)	Ni(II)	Cd(II)	Co(II)
(29)	80/0.70	28/0.41	8/0.12	14/0.25	24/0.78
(30)	88/0.86	36/0.58	9/0.38	35/0.84	15/0.31
(33)	80/0.70	28/0.41	8/0.12	24/0.78	14/0.250
(52)	36/0.25	12/0.17	6/0.11	15/0.17	10/0.14

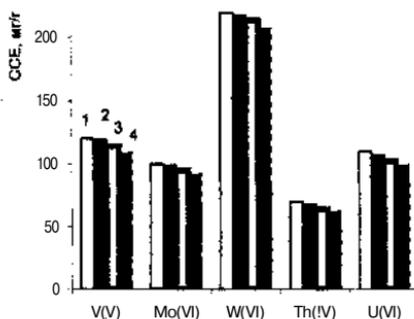


Рис. 3. Изменение исходных значений (1) CCE полимера (29) после 3-х (2), 5-ти (3) и 10-ти (4) циклов сорбция-десорбция.

В результате аппретирования хлопчато-бумажной ткани бис-N,N'-(3-триэтоксисилпропил)малондиамидом разработан метод получения сорбционного фильтра, предназначенного для извлечения следовых количеств редких элементов, и прежде всего урана, из технологических растворов в динамическом режиме. Значение емкости такого фильтра (66) по редким элементам соответствует удельному содержанию (15%) в нем малондиамидных группировок (табл. 3). Десорбция закрепленных на поверхности модифицированной ткани элементов осуществляется 6 м. растворами соляной кислоты и приводит к полной регенерации ее хемосорбционных свойств. Строение функциональных групп и полисилоксановой структуры при этом сохраняется, что позволяет использовать фильтр многократно.

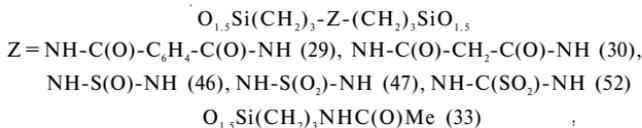
Наиболее универсальным элюентом, позволяющим проводить количественную десорбцию всех исследованных редких элементов с поверхности полимеров (29), (30), (33) и (52) является соляная кислота с концентрацией 6 моль·л⁻¹. Регенерированные полимеры практически полностью сохраняют свою сорбционную активность и могут быть использованы многократно (рис.3 на примере полимера с фталамидными группами).

Таблица 3. Значения емкостей по редким элементам модифицированного фильтра (66)

Емкость, мг.г ⁻¹				
исходный сорбент (66)/регенерированный сорбент(66)				
V(V)	Mo(VI)	W(VI)	Th(IV)	U(VI)
81/80	26/25	42/42	13/13	25/25

3.2. Сорбция редкоземельных элементов

Так же как и редкие элементы, наиболее прочные комплексы с N,0-лигандами образуют и все редкоземельные элементы (РЗЭ), извлечение которых исследовано полимерами с фталамидными (29), малонадиамидными (30), ацетамидными (33), диаминосульфоксидными (46), диаминосульфовыми (47) и S,S-диоксотиокарбамидными (52) заместителями.



Исследование общих закономерностей сорбции для каждого из указанных полимеров проводили на примере одного из представителей иттриевой [Er(III) или Tm(III)] и цериевой [Nd(III) или Sm(III)] подгрупп лантаноидов, поскольку элементы разных подгрупп РЗЭ могут различным образом взаимодействовать с одним и тем же сорбентом (табл. 4).

Таблица 4. Значения статических сорбционных емкостей (CCE, мг/г) и коэффициентов распределения (D, см³/г) РЗЭ

Сорбент	Элемент	CCE	D
(29)	Nd(III)	63	0.5·10 ³
	Er(III)	72	2.8·10 ³
(30)	Nd(III)	82	2.5·10 ⁴
	Er(III)	76	1.8·10 ⁴
(33)	Sm(III)	127	0.5·10 ³
	Tm(III)	72	3.1·10 ³
(46)	Sm(III)	212	7.3·10 ³
	Tm(III)	175	5.1·10 ³
(47)	Sm(III)	не сорбируется	
	Tm(III)	130	4.2·10 ³
(52)	Nd(III)	215	6.7·10 ³
	Er(III)	167	5.3·10 ³

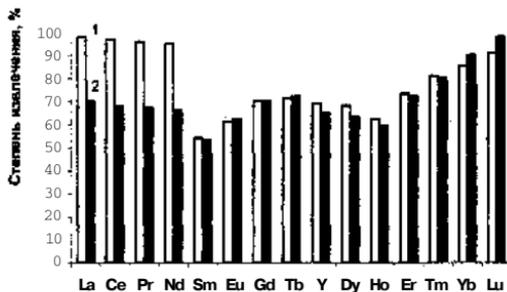


Рис. 4. Проявление тетрадного эффекта при сорбции РЗЭ полимерами с ацетамидными (33) (1) и фталамидными (29) (2) группировками

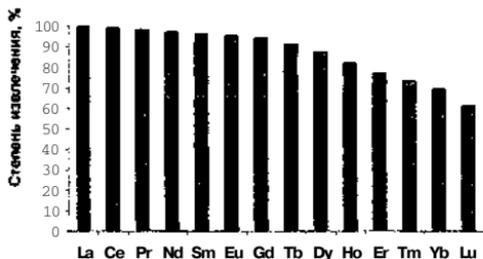


Рис. 5. Извлечение в ряду РЗЭ полимером (46) с диаминосульфоксидными группами

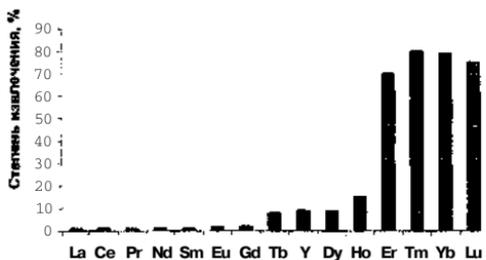


Рис. 6. Проявление октадного эффекта при сорбции РЗЭ полимером (47) с диаминосульфоновыми группами

Наибольший интерес при рассмотрении сорбции РЗЭ полимерами с фталамидными (29) и ацетамидными (33) группами вызывает проявление такого малоизученного в химии РЗЭ явления как тетрадный эффект (рис. 4). Причина этого явления состоит в чрезвычайно высокой близости химических свойств четырех рядом стоящих в ряду лантаноидов и существованием периодичности изменения свойств в семействе РЗЭ. Проявление этого эффекта для комплексообразующих и ионообменных сорбентов до наших исследований не описано.

Извлечение в ряду РЗЭ полимером с диаминосульфоксидными группами (46) характеризуется незначительным снижением сорбции при переходе от La к Lu с сохранением высокой степени извлечения (рис. 5). В этом случае групповые и тетрадные эффекты не проявляются. Это означает, что при выбранном значении $pH=6$ возможно проведение суммарного концентрирования элементов как цериевой, так и иттриевой подгрупп лантаноидов.

Более интересным, с практической точки зрения, представляется наблюдаемое изменение сорбционной активности в ряду РЗЭ в случае полимера (47) с

диаминсульфоновыми группами (рис. 6). Элементы начала ряда практически не извлекаются этим полимером. Степень сорбции на уровне 1-2% для этих элементов, вероятно, не связана с их химическим взаимодействием с функциональными группами сорбента. Такое незначительное извлечение, как показано нами для полиметилсилесквioxанов не содержащих функциональных групп, определяется адсорбционной способностью полимерной матрицы. На основе этого полимера предложены методы сорбционного отделения элементов конца ряда (Er, Tm, Yb, Lu) лантаноидов от элементов цериевой подгруппы.

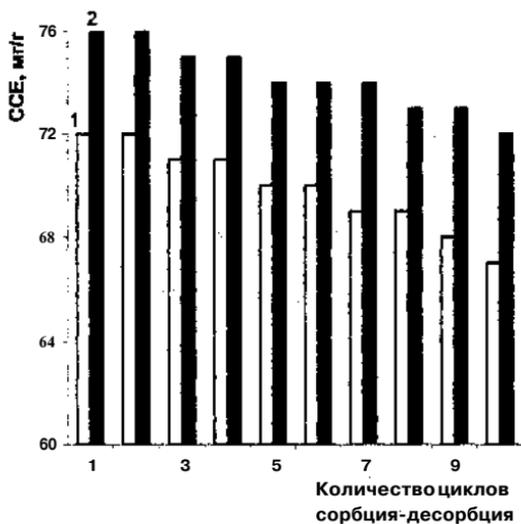


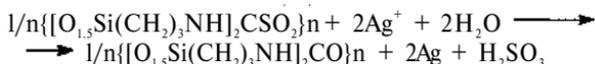
Рис. 7. Изменение ССЕ по эрбию(Ш) для полимеров (30) (1) и (29) (2) в процессе многократного осуществления цикла сорбция-десорбция

В качестве реагента для десорбции РЗЭ, также как и в случае редких элементов, выбрана 6 м. соляная кислота, но при температуре 45°C. Регенерированные полимеры практически полностью сохраняют свою сорбционную активность и могут быть использованы многократно. Сохранение химической активности полимеров продемонстрировано на примере эрбия при проведении десяти циклов сорбция-десорбция для полимеров с фталамидными (29) и малондиамидными (30) группировками (рис. 7).

Особенный интерес представляют редокситные свойства поли[N,N'-бис(3-силесквioxанилпропил)S,S-диоксотиокарбамида] (52). Восстановительная активность этого полимера наиболее ярко обнаруживается в отношении серебра и марганца. В случае серебра при переходе от кислых к нейтральным растворам (pH≈7) значение ССЕ резко возрастает. При этом доля восстановленного в ходе сорбции серебра увеличивается с уменьшением кислотности среды. Так, в сильнокислых растворах извлечение серебра является результатом только комплексообразования. При pH=7 в насыщенном полимере основная масса серебра (более 80%) находится в металлическом состоянии.

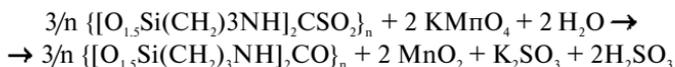


3.0 М. HNO ₃	1.	0М. HNO ₃	0.1 М. HNO ₃	pH=7
сорбция		сорбция	восстановление (5-10%)	восстановление (80%)
149мг/г		195мг/г	290 мг/г	675 мг/г



Процесс протекает с высокой скоростью и завершается в течение 10-20 минут.

В отличие от серебра сорбция марганца независимо от кислотности среды сопровождается восстановлением Mn^{7+} лишь до Mn^{4+} :

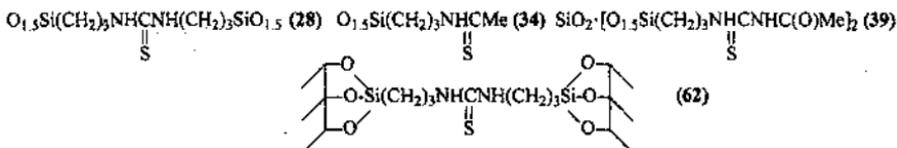


Восстановительная активность полимера (52) может быть использована для избирательного выделения ряда поливалентных металлов (Mn, Cr и др.), также Ag^+ , из растворов в присутствии элементов, не претерпевающих восстановления.

4. Карбофункциональные полиалкилсилсесквиоксанные сорбенты S-, N- и N,S-типа

4.1. Сорбция токсичных элементов

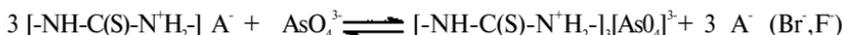
Наибольшую реакционную способность по отношению к токсичным металлам [As(V), Cd(II), Sb(III), Hg(II), Pb(II), Bi(III)] обнаружили полимеры, содержащие в своем составе тиацетамидные, тиокарбамидные и N-(ацетил)тиокарбамидные группировки:



В сравнении с редкими и редкоземельными элементами исследованные токсичные элементы являются более активными комплексообразователями и, вследствие этого, могут образовывать устойчивые ионно-координационные соединения с карбофункциональными заместителями кремнийорганических полимеров в более кислых средах. Наибольшая степень сорбции для Hg(II), As(V) и Bi(III) обнаруживается в 1-3 м. растворах минеральных кислот и характеризуется достаточно высокими значениями сорбционных емкостей

Предложенную схему подтверждают повышение кислотности среды в процессе извлечения ртути(II) из слабокислых растворов, а также результаты ИК спектральных исследований образцов исходных полимеров и образцов этих полимеров, насыщенных ртутью. В ИК спектре исходных полимеров (28), (34) и (39) имеется слабая полоса ν_{C-N} - 1660-1645 см^{-1} и сильная полоса δ_{NH} - 1570-1550 см^{-1} . В ИК спектрах, насыщенных ртутью образцов наблюдается существенное увеличение интенсивности полосы валентных колебаний иминной группы и значительное снижение интенсивности деформационных колебаний группы NH, а также полное исчезновение слабой полосы валентных колебаний группы C=S.

Анионообменная активность тиокарбамидной группы по отношению к оксокомплексам AsO_4^{3-} и SbO_2^- связана с известной способностью тиокарбамидов образовывать в кислых растворах изотиуруриновые соли. Этим же объясняется обнаруженная способность полимеров, содержащих тиокарбамидные группы извлекать из растворов анионы брома и фтора.



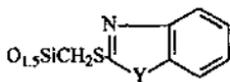
Универсальным десорбентом для регенерации насыщенных токсичными элементами сорбентов являются растворы 6 м. HCl, при действии избытка которой на полимеры насыщенные металлами происходит полное вымывание последних с поверхности сорбционного материала.

4.2. Сорбция благородных металлов

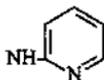
Наибольшую группу из числа изученных соединений составляют полимеры для извлечения благородных металлов - Ag(I), Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Ir(IV), Ru(III), Os(IV). К ним относятся сорбенты, содержащие тиокарбамидную, сульфидную, этилендисульфидную, диаминодисульфидную, тиоацетамидную, ацетилтиокарбамидную, гуанидиновую, тиоэтилен- и тиопропиленаминную, тиометилкарбоксыльную, а также тиобензоксазольную, -имидазольную и -тиазольную группировки:



Z = NHC(S)NH (n=3) (28), S (n=2) (31), S(CH₂)₂S (n=3)(32), NHSSNH (n=3)(45) Y = NHC(S)Me (n=3) (34), NHC(S)NHC(O)Me (n=) (39), NH-C(=NH)-NH₂ (n=3) (36), S(CH₂)₂NH₂ (m=2) (42), S(CH₂)₃NH₂ (m=3) (43), SCH₂COOH (n=2)(44)



Y = NH(49), O(50), S(51)



(n=3) (41)

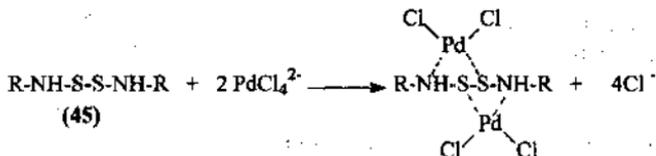
Высокоизбирательное извлечение благородных металлов этими полимерами возможно в концентрированных растворах соляной и серной кислот в присутствии преобладающих количеств широкого круга цветных и тяжелых металлов. При этом наивысшую эффективность и избирательность проявляют полимеры с тиокарбамидными (28), тиоацетамидными (34), N-(ацетил)тиокарбамидными (39), тиоэтиленаминными (42) и диаминодисульфидными (45) заместителями. Они имеют самые высокие значения сорбционных емкостей (табл. 6). В случае полимера (28) с тиокарбамидными группами при 100°C из высококонцентрированных растворов серной кислоты становится возможным извлечение ионов рутения(III), иридия(IV) и осмия(IV), которые в более мягких условиях этим и другими полимерами не извлекаются. Это означает, что вследствие своей химической стабильности кремнийорганические сорбенты не только сохраняют, но и расширяют свою сорбционную активность в высококонцентрированных кислых средах.

Таблица 6. Сорбционная активность полимеров (28)*, (32), (34), (36), (39), (41), (42), (43), (44), (45), (49), (50) и (51) по отношению к благородным металлам

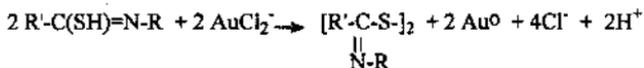
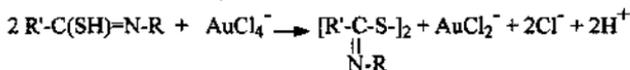
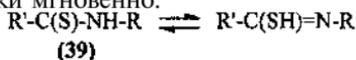
№	ССЕ, мг/г					D, см ³ /г				
	Ag (I)	Au (III)	Pt (IV)	Pd (II)	Rh (III)	Ag (I)	Au (III)	Pt (IV)	Pd (II)	Rh (III)
(28)	173	450	120	160	44	24000	1800	3200	5500	400
(31)	69	78	57	61	15	4800	5400	3100	4300	300
(32)	31	37	20	21	9	3900	6800	6100	7300	200
(34)	266	230	290	70	41	13000	26000	1100	1200	700
(36)	-	125	152	128	20	-	7800	9700	3400	500
(39)	158	694	57	123	38	2800	140000	1000	2200	300
(41)	-	134	141	124	110	-	3400	4500	4100	1300
(42)	181	218	147	235	29	11000	113000	3600	29500	500
(43)	47	54	41	45	15	1700	2400	1800	2100	300
(44)	152	340	33	75	19	8300	20000	800	1700	500
(45)	396	650	55	380	78	14000	18000	1200	5600	1200
(49)	-	260	62	115	45	-	3000	960	1760	730
(50)	-	64	34	48	27	-	800	610	650	590
(51)	-	140	135	204	163	-	1300	900	82000	950

* - ССЕ полимера (28) в сульфатных растворах при 100 °С составляют: Ir(IV) - 48 мг/г (4.5 м. H₂SO₄), Ru(III) - 31 мг/г (6.0 м. H₂SO₄), Os(IV) - 46 мг/г (7.5 м. H₂SO₄)

Наблюдаемая эффективность сорбции является результатом образования в фазе сорбентов прочных хелатных комплексов. Так, например, для полимера (45) с тетраденатными диаминодисульфидными группами возможна координация одной функциональной группировки одновременно с двумя атомами металла посредством образования связи с атомами азота и серы. На это указывает превышение значений сорбционных емкостей по сравнению теоретически возможными при образовании комплексов состава 1:1:



Сорбент (39) с N-(ацетил)тиокарбамидными группами при извлечении золота(III) из солянокислых растворов проявляет ярко выраженную восстановительную активность. Этот сорбент при общей сорбционной емкости по золоту(III) - 694 мг/г около 60% Au(III) восстанавливает до металлического состояния. Процесс протекает с необычайно высокой скоростью - практически мгновенно.



↑
повышение восстановительной активности

При сорбции других благородных металлов полимером (39) заметной восстановительной активности не обнаружено, но скорость количественного извлечения элементов (серебра, платины, палладия и родия) сохраняется очень высокой и составляет не более 3-5 минут. Такие кинетические характеристики хемосорбентов обнаруживаются крайне редко. Обычное время установления сорбционного равновесия для большинства подобных материалов составляет около одного часа.

Восстановительная активность по отношению к золоту(III) повышается в ряду полимеров, имеющих близкие по природе группировки - тиоацетамидные (34), тиокарбамидные (28) и N-(ацетил)тиокарбамидные (39). Так, для полимера (34) с тиоацетамидными группами восстановительная активность практически не обнаруживается. В случае полимера (28) содержащего тиокарбамидные фрагменты незначительная часть (до 20%) золота(III) переходит в металлическое состояние. Для полимера (39) с N-

(ацетил)тиокарбамидными группами основным процессом взаимодействия с золотом(III) является восстановление.

Процесс комплексообразования с ионами благородных металлов для полимеров (28), (34) и (39) протекает по единой схеме и сопровождается, по данным элементного анализа насыщенными металлами полимеров, вытеснением из координационной сферы ацидокомплекса металла от двух до четырех атомов хлора:



5. Влияние полисилоксановой структуры и положения карбофункционального заместителя на сорбционную активность полиалкилсилсесквиоксанов

Результаты исследования сорбционной активности показывают, что полисилоксановая структура полученных материалов не влияет на специфическую реакционную способность функциональных заместителей в процессах ионного обмена и комплексообразования. Восстановительная активность полимеров с S,S-диоксотиокарбамидными (52) и тиокарбамидными (28), (39) заместителями подтверждает это.

Тем не менее, полисилоксановая матрица вносит свой вклад в процесс сорбции. Так, полиметилсилсесквиоксаны, не содержащие функциональных заместителей и являющиеся, в основном, оргонофильными сорбентами (табл. 7), все-таки обладают и некоторой неоргонофильной сорбционной активностью (табл. 8).

Таблица 7. Значения констант адсорбции Генри (см³/г) для полиметилсилсесквиоксана (оргонофильная сорбционная активность)

Сорбат	Температура, °C				
	135	143	156	172	185
Гептан	17.63	15.29	9,66	6.88	4.32
Бензол	15.81	12.83	8.53	6.12	4.31
HCCl ₃	10.43	8.45	6.28	4.58	3.11
CCl ₄	15.19	12.91	9.34	7.65	4.43
ClCH ₂ CH ₂ Cl	12.25	10.27	7.41	5.22	3.55

Таблица 8. Неоргонофильная сорбционная активность полиметилсилсесквиоксана

Элемент	CCE, мг.г ⁻¹
Ag(I)	11.0
Au(III)	10.3
Pd(II)	10.6
Pt(IV)	10.1
Hg(II)	10.5
Cd(II)	4.4
Pb(II)	9.5

Исследованные карбофункциональные полиалкилсилсесквиоксаны содержат функциональные заместители в α -, β - или γ -положении по отношению к силсесквиоксановому фрагменту. По мере перехода к α -полимер-гомологам, повышается удельное содержание химически активных группировок (табл. 9). Для большинства органических реагентов (например, экстрагентов) и сорбционных материалов повышение удельного содержания функциональных групп сопровождается увеличением эффективности поглощения извлекаемых элементов. Однако для карбофункциональных полиалкилсилсесквиоксанов такой закономерности не наблюдается.

При переходе от полиалкилсилсесквиоксанов, содержащих химически активные группы в α -положении, к их полимер-гомологам, содержащим эти же группы в β - или γ -положении, значения ССЕ повышаются, независимо от строения карбофункциональных групп, условий извлечения и природы извлекаемого элемента. Это демонстрируют данные по сорбции одноименных ионов металлов полимер-гомологами с тиольными (37), (55), сульфокислотными (56), (57), (58) и S,S-диоксотиокарбамидными (47), (67) группировками (табл. 9).

Таблица 9. Удельное содержание функциональных групп ($C_{\text{ул}}$) и ССЕ полимер-гомологов с тиольными (37), (55), сульфокислотными (56), (57), (58) и S,S-диоксотиокарбамидными (47), (67) группировками

Сорбент	$C_{\text{ул}}$, ММОЛЬ/Г	Сорбат	ССЕ, мг/г
$O_{1,5}SiCH_2SH$ (55)	10.1	Ag^+	119
$O_{1,5}Si(CH_2)_2SH$ (37)	8.9	Ag^+	142
$O_{1,5}SiCH_2SO_3Na$ (56)	5.9	Fe^{3+}	1.5
		Se^{4+}	3.4
$O_{1,5}Si(CH_2)_2SO_3Na$ (57)	5.5	Fe^{3+}	1.8
		Se^{4+}	6.6
$O_{1,5}Si(CH_2)_3SO_3Na$ (58)	4.9	Fe^{3+}	2.0
		Se^{4+}	8.0
$O_{1,5}SiCH_2NHS(O_2)NHCH_2SiO_{1,5}$ (67)	4.4	Ag^+	226 (0.1 м. HNO_3), 156 (1.0 м. HNO_3), 107 (3.0 м. HNO_3)
$O_{1,5}Si(CH_2)_3NHS(O_2)NH(CH_2)_3SiO_{1,5}$ (47)	3.6	Ag^+	290 (0.1 м. HNO_3), 195 (1.0 м. HNO_3), 149 (3.0 м. HNO_3)

Наблюдаемая закономерность, вероятнее всего, обусловлена пространственным эффектом силсесквиоксанового фрагмента, экранирующее влияние которого на карбофункциональный заместитель исследованных полимеров уменьшается в той же последовательности.

Таким образом наибольшая эффективность извлечения элементов присуща у-замещенным полипропилсилсесквиоксанам.

6. Области практического использования карбофункциональных полиалкилсилсесквиоксанов

Обнаруженная реакционная способность кремнийорганических сорбентов по отношению к благородным и токсичным элементам легла в основу прогрессивных сорбционных методов при решении ряда аналитических и технологических задач. Основными и наиболее реальными областями использования рассматриваемых сорбционных материалов можно считать: 1. концентрирование благородных металлов при геохимическом анализе их следовых количеств в рудах и минералах; 2. концентрирование ряда элементов при гидрохимическом исследовании пресных водоемов; 3. очистка и доочистка сточных вод химических и химико-металлургических предприятий от токсичных компонентов; 4. обезвреживание табачного дыма, а также других газовых сред и аэрозолей, от канцерогенных и токсичных ингредиентов; 5. утилизация ценных компонентов из вторичных источников сырья.

Разработка методов концентрирования благородных металлов при определении их следовых количеств в рудах и минералах преследовала своей целью повышение чувствительности и правильности результатов анализа. Сочетание сорбционного концентрирования и атомно-эмиссионного анализа позволяет на 2-3 порядка снизить пределы обнаружения благородных металлов. При этом становится возможным надежное определение такого содержания элемента, которое без концентрирования не обнаруживается (табл. 10). В настоящее время этот метод используется при анализе золотосодержащих руд и минералов рядом геологических предприятий России.

Таблица 10. Результаты сорбционно-спектрального определения Au в рудах и минералах (n=10, p=0.95) с использованием сорбента (28)

Образец	Найдено Au, $\% \cdot 10^7$	S_r	Аттестованное содержание Au	Предел обнаружения
Медно-никелевая руда 99-1546	6.0 ± 0.3	0.27	$6.1 \cdot 10^{-9}\%$	$110^{-8}\%$
99-1587	3.1 ± 0.2	0.29	$3.2 \cdot 10^{-7}\%$	
Ультраосновная порода 00-1485	11.0 ± 0.4	0.28	$10.7 \cdot 10^{-7}\%$	
00-1485	7.1 ± 0.3	0.30	$6.9 \cdot 10^{-7}\%$	

Преимущества нового подхода к гидрохимическому анализу слабоминерализованных вод, например, таких как вода Байкала, продемонстрированы на примере определения элементов, прямой анализ которых в слабоминерализованных водах даже самыми современными физическими методами невозможен. Использование кремнийорганических сорбентов для концентрирования микроэлементов, содержание которых в воде составляет от 0.05 до 1 мкг/л, позволяет повысить их концентрации в 1000 раз. Это дает возможность надежного их определения в концентрате эмиссионно-спектральным методом (табл. 11). Проведение оперативного концентрирования гидрохимических проб вблизи места их отбора снимает проблемы транспортировки больших объемов воды, увеличивает представительность и сроки хранения собранного материала, что, в итоге, приводит к повышению достоверности результатов анализа. Предложенный подход используется гидрохимическими лабораториями Восточно-Сибирского региона для проведения соответствующих исследований.

Таблица 11. Результаты сорбционно-спектрального определения микроэлементов (мкг/л) в Байкальской воде с использованием сорбента (39)

Элемент	Район п. Б. Коты Т. № 1	Район п. Б. Коты Т. № 2	Район БЦБК Т. № 3	Район БЦБК Т. № 4
Hg	0.86	1.08	2.20	0.81
Cd	0.59	0.49	2.13	2.04
Bi	0.05	0.03	<0.01	< 0.01
Ag	0.10	0.11	0.06	0.03
Au	0.62	0.60	0.69	0.66
Pt	0.06	0.10	0.02	0.04
Pd	<0.02	0.16	0.03	0.04
Rh	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02
Pb	0.44	0.91	0.31	0.33
Cr	0.40	0.28	0.44	0.36
Mn	0.54	0.20	0.19	0.21

Разработанные кремнийорганические сорбенты с успехом применяются для обезвреживания сточных вод и отработанных травильных растворов химико-металлургических производств, для которых применение традиционных химических методов не дает положительного результата. Их преимущества заключаются в возможности глубокой очистки сточных вод от таких чрезвычайно токсичных элементов как ртуть, кадмий, висмут, мышьяк, сурьма и др. (табл. 12), а также отработанных травильных растворов от галогенов (табл. 13). Их достоинства усиливаются разработанными методами регенерации сорбентов, которые без потери сорбционной активности могут эксплуатироваться на протяжении 50 циклов сорбции-десорбции.

Таблица 12. Сорбционное извлечение токсичных металлов из сточных вод сорбентом (62) с тиокарбамидными группами (колонна с загрузкой 130 кг сорбента и скоростью прохождения вод 1.5 м³/час)

Извлекаемый элемент	Исходное содержание, мг/л	Значение pH			Степень извлечения, %
		5.3	7.4	8.5	
Hg	0.191	0.002	0.003	0.003	98.4-98.9
Cd	1.242	0.007	0.006	0.007	97.1-97.5
As	0.345	0.004	0.004	0.005	98.5-98.8
Te	0.051	0.006	0.005	0.007	80.4-90.2
Bi	0.009	<0.001	0.001	0.001	≥99
Sb	0.014	<0.001	<0.001	<0.001	≥92.8

Таблица 13. Извлечение брома и фтора из отработанных травильных растворов сорбентом (62) с тиокарбамидными группами (колонна - 450 мм, диаметром - 50 мм, загрузка сорбента - 1 кг)

Сопутствующие металлы, (мг/г)	Извлекаемый элемент	Содержание извлекаемого элемента, (г/л)	
		исходное	после очистки
Cd 820, Hg 930, Te 105	Br	105	1.5
Cd 600, Hg 380, Pb 330	Br	32.8	0.9
Cd 400, Pb 14, Te 318	F	10.4	1.2
Mo 985, V 30, Nb 834	F	99.8	1.1

На основе кремнийорганических сорбентов разработаны методы модифицирования традиционных сигаретных фильтров, существенно снижающие вредоносное действие табачного дыма на человеческий организм. В качестве аппрета использован N,N'-бис(3-триэтоксисиллилпропил)тиокарбамид, характеризующийся низкой токсичностью и высокой термической стабильностью продуктов его гидролиза. Результатом модифицирования является значительное повышение, в сравнении со стандартными ацетатными, ацетат-целлюлозными или вискозными сигаретными фильтрами, их поглотительной способности по отношению к широкому кругу микроэлементов, в том числе высокотоксичных (табл. 14), а также ряду токсичных и канцерогенных органических компонентов табачного дыма - бензпиренам, нитрозоаминам, никотину и смоле (табл. 15). Разработанная технология получения модифицированных сигаретных фильтров передана АО «Табачная фабрика «Ява».

Таблица 14. Улавливание микроэлементов из табачного дыма исходным (контрольный) и модифицированным ацетат-целлюлозным фильтром (сорбент 64)

Металл	Содержание в главной струе табачного дыма		
	Контрольный фильтр, мкг/мл	Модифицированный фильтр (64)	
		мкг/мл	% к контролю
Ca	5.15	0.9	17.5
Ni	0.21	0.05	23.8
Cu	0.18	0.043	23.9
Zn	1.95	0.42	21.6
Mg	0.81	0.15	18.5
Al	1.53	0.48	31.4
Cr	0.145	0.39	26.9
V	0.053	0.007	10.8
Cd	0.044	0.004	11.9
Sr	0.063	0.014	22.2
Co	0.12	0.02	16.7
Ti	0.45	0.16	35.6
Pb	0.063	н/о	0
Mn	0.051	0.028	54.9
Fe	2.2	0.39	17.7
As	0.48	н/о	0

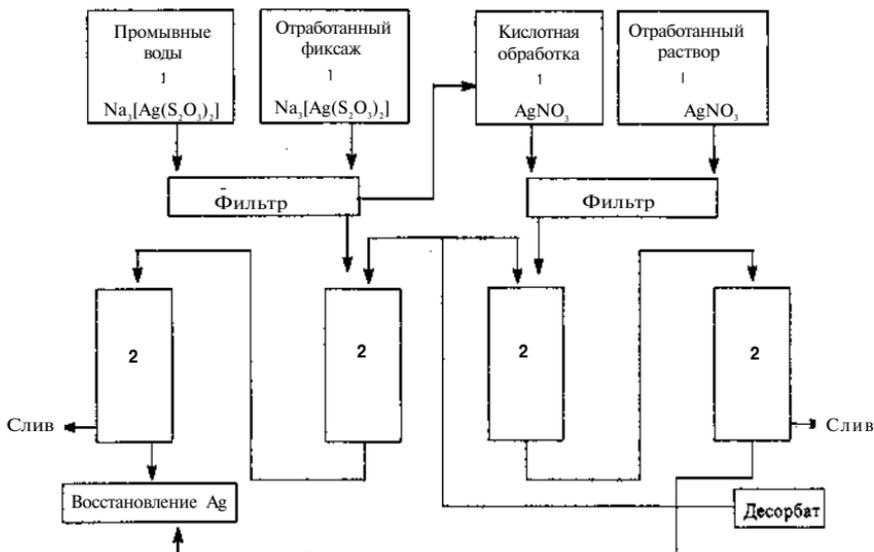
Таблица 15. Удерживание летучих нитрозаминов и бенз(α)пирена, никотина и смолы из табачного дыма исходным (контрольный) и модифицированным ацетат-целлюлозным фильтром (сорбент 64)

Соединение	Содержание в главной струе табачного дыма		
	Контрольный фильтр, нг/сиг	Модифицированный фильтр	
		нг/сиг	% к контролю
N-Нитрозодиэтиламин	2.19	0.82	37.4
N-Нитрозопирролидин	5.53	4.18	75.6
Бенз(α)пирен	30.5	8.9	29.2
Никотин	1.09 мг/сиг	0.16 мг/сиг	14.7
Смола	21 мг/сиг	3 мг/сиг	14.3

Примером использования кремнийорганических сорбционных материалов для утилизации ценных компонентов из вторичных источников сырья является разработанная на основе сорбента (62) технология восстановления серебра из отходов кинофотопроизводства, в которых этот металл присутствует в основном в виде прочных и химически инертных

тиосульфатных комплексов. При этом степень восстановления серебра составляет не менее 98%, а чистота выделяемого металла достигает 99.9%. Полученный таким образом восстановленный металл используется при изготовлении игл медицинского назначения, предназначенных для традиционной народной медицины Монголии.

Схема утилизация серебра из отходов кинофотопроизводства с применением кремнийорганического сорбента (62) с тиокарбамидными группами



1 - баки для хранения отработанных технологических растворов, 2 - сорбционные колонны с водяной рубашкой, заполненные сорбентом

ВЫВОДЫ

1. Систематически исследованы пути дизайна, особенности строения, реакционная способность и возможности практического использования карбофункциональных полиалкилсилсесквиоксанов. Это позволило сформировать новое научное направление в химии органических производных кремния - кремнийорганические полимеры с ионообменными и комплексообразующими свойствами.
2. Открыты широкие препаративные возможности реакции конденсации 3-триэтоксисилпропиламина с органическими соединениями, содержащими первичную аминогруппу, а также с хлоридом и оксохлоридами серы, для синтеза исходных кремнийорганических мономеров общего

строения $Y(CH_2)_nSiX_3$ или $X_3Si(CH_2)_nZ(CH_2)_nSiX_3$, где $n = 1-3$, X - AlkO; Y и Z - ионогенные или комплексообразующие заместители.

3. Разработаны простые и удобные методы фотохимического тиолирования алкенил(триалкокси)силанов газообразным сероводородом, тиогликолевой кислотой, 2-аминоэтантиолом, а также тидрохлорида аллиламина триэтоксисилилэтантиолом. Они легли в основу получения кремнийорганических мономеров, содержащих карбофункциональные сульфгидрильные, сульфидные, карбоксиметилтио-, 2-аминоэтилтио- и 3-аминопропилтио- группировки.

4. Синтез карбофункциональных полиалкилсилескквиоксанов осуществлен путем гидролитической поликонденсации исходных мономеров, их сополиконденсации с тетраэтоксисиланом, а также на основе разработанного метода окислительной гидролитической поликонденсации. Последний позволил свести в одну стадию процессы окисления, гидролиза и поликонденсации и получить, исходя из кремнийорганических мономеров, содержащих сульфгидрильные и тиокарбамидные группы, полиалкилсилескквиоксаны с карбофункциональными сульфокислотными и оригинальными S,S -диоксотиокарбамидными заместителями.

5. Карбофункциональные полиалкилсилескквиоксаны в качестве сорбентов характеризуются развитой удельной поверхностью и наличием группировок, способных к ионному обмену ($-SH$, $-SO_3H$, $-SCH_2COOH$) и комплексообразованию [$-S$, $-SCH_2CH_2S-$, $-NHC(O)NH-$, $-NHC(O)NHC(O)NH-$, $-NHC(S)NH-$, $-NHC(O)CH_3$, $-NHC(S)CH_3$, $-NHC(S)NHC(O)CH_3$, $-S(CH_2)_nNH_2$, $-NHC_5H_4N$, $-NHC(O)CH_2C(O)NH-$, $-NHC(O)C_6H_4C(O)NH-$, $-NHC(=NH)NH-$, $-NHSSNH-$, $-NHS(O)NH-$, $-NHS(O_2)NH-$, $-NHC(SO_2)NH-$]. От известных органических ионитов и комплекситов их существенно и выгодно отличает высокая термическая (до $270-280^\circ C$) и химическая (не разрушаются и не теряют своей сорбционной активности в концентрированных растворах минеральных кислот) стабильность.

6. Полиалкилсилескквиоксаны, содержащие N -функциональные заместители - 2-аминопиридиновые и гуанидиновые, являются высокоэффективными анионообменниками в растворах солей некоторых благородных металлов [Au(III), Rh(III), Pd(II), Pt(IV)].

7. Полиалкилсилескквиоксаны, содержащие N,O -функциональные группировки [$-NHC(O)CH_3$, $-NHC(O)CH_2C(O)NH-$, $-NHC(O)C_6H_4C(O)NH-$, $-NHC(SO_2)NH-$], эффективно сорбируют редкие элементы [V(V), Mo(VI), W(VI), Th(IV) и U(IV)]. Особый интерес в качестве сорбента этих элементов представляет поли[бис- N,N' -(3-силескквиоксанилпропил)- S,S -диоксотиокарбамид], который благодаря цвиттер-ионному строению S,S -диоксотиокарбамидного фрагмента, взаимодействует как с катионными, так и с анионными формами редких элементов.

8. Наиболее эффективными сорбентами редкоземельных элементов (РЗЭ) являются полиалкилсилескквиоксаны, включающие группировки

-NHC(SO₂)NH-, -NHC(O)C₆H₄C(O)NH-, -NHS(O₂)NH-, -NHC(O)CH₃. Их взаимодействие с РЗЭ приводит к прочным хелатным комплексам. При этом ярко проявляется малоизученный в химии РЗЭ тетрадный эффект. В случае полимера, содержащего диаминосульфоновые группы, наблюдается существенное различие сорбции РЗЭ. Это позволяет осуществить полное отделение на стадии сорбции элементов последней тетрады (Tm, Er, Yb, Lu) от элементов трех первых тетрад лантаноидов.

9. Полиалкилсилсесквиоксаны с N,S-функциональными заместителями [-NHC(S)CH₃, -NHC(S)NHC(O)CH₃, -NHC(S)NH-, -NHSSNH-, -S(CH₂)_nNH₂] обладают высокой сорбционной активностью по отношению к токсичным элементам [Cd(II), Hg(II), As(V), Sb(III), Bi(III), F(I), Br(I)] и благородным металлам [Ag(I), Au(III), Ru(III), Rh(III), Pd(II), Os(IV), Ir(IV), Pt(IV)].

Как сорбенты этих элементов они характеризуются:

а) высокими значениями статических сорбционных емкостей, которые для токсичных элементов достигают - 170-400 мг/г, а в случае благородных металлов - 380-690 мг/г;

б) способностью, благодаря высокой химической стабильности, не только сохранять, но и расширять свою сорбционную способность в высококонцентрированных кислых средах. Так, в 4-10 м. H₂SO₄ при 100°C поли[бис-N,N'-(3-силсесквиоксанилпропил)тиокарбамид] эффективно сорбирует не только Rh(III), Pd(II) и Pt(IV), но и Ru(III), Os(IV), Ir(IV), которые при меньших концентрациях H₂SO₄ этим и другими исследованными кремнийорганическими полимерами не извлекаются;

в) высокой избирательностью извлечения в присутствии преобладающих (10⁴-10⁵-кратных) количеств сопутствующих металлов [Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)];

г) образованием устойчивых ионно-координационных соединений, преимущественно, хелатного типа;

д) возможностью полной регенерации концентрированными растворами соляной кислоты с сохранением сорбционной активности при многократном проведении процессов «сорбции-десорбции».

10. Полиалкилсилсесквиоксаны, содержащие группировки -NHC(S)NHC(O)CH₃, -NHC(S)NH- и -NHC(SO₂)NH-, кроме ионообменных и комплексообразующих свойств, обладают и редокситным действием. Так, полимер поли[N-(3-силсесквиоксанилпропил)-N'-(ацетил)тиокарбамид] при общей сорбционной емкости по золоту(III) 694 мг/г около 60% Au(III) восстанавливает до металла. Поли[бис-N,N'-(3-силсесквиоксанилпропил)-S,S-диоксотиокарбамид] в кислой, нейтральной и щелочной среде восстанавливает Mn⁷⁺ до Mn⁴⁺, а в слабокислых и нейтральных растворах Ag⁺ до Ag⁰.

11. Полисилсесквиоксановая структура полученных сорбционных материалов не влияет на специфическую сорбционную способность функциональных заместителей в процессах ионного обмена и комплексообразования. Эффективность извлечения одноименных ионов металлов заметно возрастает

в ряду полимер-гомологов $Y(CH_2)_nSiO_{1.5}$ или $O_{1.5}Si(CH_2)_nZ(CH_2)_nSiO_{1.5}$ ($n=1-3$) с ростом числа п.

12. Аппретированием синтетических и минеральных (силикагель, ацетат-целлюлозное волокно, хлопчато-бумажная ткань, полиметилсилсесквиоксан, цеолит) носителей синтезированными кремнийорганическими мономерами, содержащими тиокарбамидную, N-(ацетил)тиокарбамидную, малондиамидную и гуанидиновую группировки получены модифицированные сорбционные материалы с определенными техническими характеристиками, предназначенные для решения конкретных практических задач в динамическом режиме сорбции.

13. На основе S- и N,S-функциональных полиалкилсилсесквиоксанов и модифицированных сорбентов предложены прогрессивные методы:

а) сорбционно-атомно-спектральное определение кларковых содержаний ($10^{-6}-10^{-8}$ %) золота при геохимическом исследовании природных объектов (руды и минералы);

б) новый подход к гидрохимическому мониторингу слабоминерализованных (пресных) водоемов, например, таких как оз. Байкал, при атомно-спектральном определении в них содержания ряда высокотоксичных (Hg, Cd, Pb, Bi, Cr, Mn) и благородных (Ag, Au, Rh, Pd, Pt) металлов;

в) технология сорбционного обезвреживания сточных вод химических и химико-металлургических производств от токсичных (Hg, Cd, As, Te, F, Br) элементов до уровня предельно-допустимых концентраций;

г) модифицирование сигаретных фильтров для глубокого обезвреживания табачного дыма от канцерогенных и токсичных ингредиентов (ароматические углеводороды, нитрозоамины, никотин, смола, металлы);

д) сорбционно-химическая утилизация серебра из отработанных растворов кинофотопроизводства с высокой степенью (98%) выделения металла и чистотой полученного продукта - 99.9%.

Основные результаты диссертационной работы изложены в следующих публикациях:

1. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. Organosilicon Ion-Exchange and Complexing Adsorbents // Appl. Organomet. Chem. 2000. V. 14. P. 287-313.

2. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н. Кремнийорганические ионообменные и комплексообразующие сорбенты // ЖПХ. 1996. Т. 69, вып. 5. С.705-718.

3. Пожидаев Ю.Н., Воронков М.Г., Власова Н.Н. Кремнийорганические сорбенты // В кн.: Перспективные процессы и продукты малотоннажной химии. Вып. 4. Обзор, статьи к 20-летию создания Государ, комплексной научно-технической программы «Реактив». 2000. Уфа: ГИНТЛ «Реактив». С. 25-34.

4. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Кириллов А.И., Землянушнова О.В., Рыбакова М.М., Клецко Ф.П., Пожидаев Ю.Н. Поли(1-силсесквиоксанилметантиол) - высокоэффективный сорбент серебра и некоторых тяжелых металлов. ДАН СССР. 1984. Т. 275, № 5. С. 1095-1098.
5. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Адамович М.Ю., Пожидаев Ю.Н., Кириллов А.И. Бис(триорганилсилилалкил)сульфиды и комплексобразующие сорбенты на их основе // ЖОХ. 1984. Т. 54, вып. 4. С. 865-868.
6. Власова Н.Н., Воронков М.Г., Большакова С.А., Пожидаев Ю.Н., Кириллов А.И. Гидролиз метил(хлорсульфонилметил)дихлорсилана и сорбционные свойства образующегося полиметилсульфонатаметил-силсесквиоксана//ЖОХ. 1984. Т. 54, вып. 10. С. 2306-2309.
7. Власова Н.Н., Пестунович А.Е., Пожидаев Ю.Н., Кириллов А.И., Воронков М.Г. Полибис(силсесквиоксанилпропил)мочевина и полибис-(силсесквиоксанил-пропил)биурет. Синтез и сорбционные свойства // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. 1989, вып. 2. С. 106-109.
8. Власова Н.Н., Пестунович А.Е., Пожидаев Ю.Н., Землянушнова О.В., Кириллов А.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Модифицированные N,N'-бис(триэтоксисилилпропил)тиомочевинной силикагели и их сорбционная активность // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989, № 5. С. 74-77.
9. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н., Пестунович А.Е., Кириллов А.И. Высокоэффективный комплексит и амфолит - поли[N,N'-бис(3-силсесквиоксанилпропил)тиокарбамид] // ДАН СССР. 1991. Т. 320, № 3. С. 658-662.
10. Пожидаев Ю.Н., Станевич Л.М., Рыбакова М.М., Кириллов А.И., Пестунович А.Е., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Сорбция брома и фтора из кислых растворов силикагелем, химически модифицированным 1,3-бис(3-триэтоксисилилпропил)тиомочевинной //ЖПХ. 1991. Т. 64, вып. 11. С. 2370-2373.
11. Воронков М.Г., Пожидаев Ю.Н., Чернов Н.Ф., Трофимова О.М. Новые кремнеорганические сорбенты - полигетерилтиометилсилсесквиоксаны // ДАН. 1992. Т. 326, № 5. С. 827-830.
12. Бурмаа Г., Власова Н.Н., Пестунович А.Е., Пожидаев Ю.Н., Воронков М.Г. Сорбция золота(Ш) кремнеорганическими полимерами // Сибирский хим. журнал. 1992. № 4. С. 89-94.
13. Пожидаев Ю.Н., Жила Г.Ю., Белоусова Л.И., Станевич Л.М., Кириллов А.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Новые карбофункциональные полиорганилсилсесквиоксаны - сорбенты благородных металлов // ДАН. 1993. Т. 330, № 6. С. 719-722.
14. Марошина М.Ю., Пожидаев Ю.Н., Палам Б., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Триорганилсилилалкантиолы // ДАН. 1994. Т. 339, № 1. С. 62-64.
15. Патент № 989787 РФ. Способ извлечения платиновых металлов из кислых растворов / Кириллов А.И., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Пестунович А.Е., Воронков М.Г. // Б.И. 1994. № 24. С. 230.

16. Пожидаев Ю.Н., Палам Б., Жила Г.Ю., Кириллов А.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Сорбция серебра из азотнокислых и тиосульфатных растворов карбофункциональными полиорганилсилесквиоксанами // ЖПХ. 1995. Т. 68, вып. II. С. 1788-1791.

17. Патент № 1380230 РФ. Способ получения гранулированного кремнеорганического сорбента для переходных металлов / Власова Н.Н., Пестунович А.Е., Кириллов А.И., Землянушнова О.В., Пожидаев Ю.Н., Воронков М.Г. // Б.И. 1996. № 2. С. 302.

18. Патент № 2055920 РФ. Способ извлечения серебра из растворов / Халикова Е.П., Кириллов А.И., Жила Г.Ю., Пожидаев Ю.Н., Палам Б., Власова Н.Н., Воронков М.Г. // Б.И. 1996. № 7. С. 230.

19. Патент № 1160684 РФ. Способ извлечения иридия из сульфатных растворов / Кириллов А.И., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Пестунович А.Е., Воронков М.Г. // Б.И. 1996. № 3. С. 335.

20. Большакова С.А., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н., Воронков М.Г. Фотохимическое сульфохлорирование тетраметилсилана и гексаметилдисилоксана // ЖОХ. 1997. Т. 67, вып. 5. С. 760-762.

21. Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. N,N'-Бис(3-триэтоксисилилпропил)фталамид // ЖОХ. 1997. Т. 67, вып. 5. С. 763-764.

22. Пожидаев Ю.Н., Жила Г.Ю., Кириллов А.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. S-Триалкоксисилилэтильные производные тиогликолевой кислоты и полимеры на их основе // ЖОХ. 1997. Т. 67, вып. 7. С. 1097-1100.

23. Пожидаев Ю.Н., Большакова С.А., Пестунович А.Е., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Сорбенты на основе N,N'-бис(триэтоксисилилпропил)-тиокарбамида для извлечения канцерогенных и токсичных веществ из табачного дыма // ДАН. 1997. Т. 355, № 5. С. 635-655.

24. Bol'shakova S.A., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N., Voronkov M.G. The photochemical sulfochlorination of tertamethylsilane and hexamethyldisiloxane // Sulfur Letters 1997. V. 21. N 1. P. 1-4.

25. Пожидаев Ю.Н., Распопина О.Ю., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Сорбция ионов благородных металлов кремнийорганическим полимером на основе S-триалкоксисилилэтилпроизводных тиогликолевой кислоты // ЖПХ. 1999. Т. 72, вып. 4. С. 586-588.

26. Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н., Распопина О.Ю., Белоусова Л.И., Воронков М.Г. Полиорганилсилесквиоксаны, содержащие карбофункциональные группировки $(\text{NH}_2)_2\text{C}(\text{SO}_2)$. Синтез и сорбционные свойства // ЖОХ. 1999. Т. 69, вып. 9. С. 1446-1449.

27. Власова Н.Н., Кириллов А.И., Пожидаев Ю.Н., Панежда Е.В., Белоусова Л.И., Воронков М.Г. Кремнийорганические комплексобразующие сорбенты редкоземельных элементов // ДАН. 1999. Т. 364, № 4. С. 492-494.

28. Воронков М.Г., Муринов Ю.И., Пожидаев Ю.Н., Анпилогова Г.Р. Влияние способа получения на свойства полиметилсилесквиоксана и его гидратированных форм // ЖПХ. 1999. Т. 72, вып. 5. С. 852-855.

29. Воронков М.Г., Муринов Ю.И., Пожидаев Ю.Н., Анпилогова Г.Р., Колядина О.А. Влияние условий гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана на сорбционные свойства образующихся кремнеполимеров // ВМС. А. 2000. Т. 42, № 7. С. 1175-1182.
30. Колядина О.А., Муринов Ю.И., Воронков М.Г., Пожидаев Ю.Н. Термодинамические характеристики адсорбции углеводородов и хлоралканов полиметилсилесквioxаном // Изв. АН. Сер. хим. 2000. № 12. С. 2033-2035.
31. Кириллов А.И., Панежда Е.В., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Воронков М.Г. Сорбционное извлечение Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) кремнийорганическим полимером с тиоацетамидной группой // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, № 1. С. 62-65.
32. Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Кремнийорганический сорбент благородных металлов на основе N-(3-триэтоксисилилпропил)-N'-ацетилтиокарбамида // ДАН. 2000. Т. 370, № 5. С. 635-637.
33. Кириллов А.И., Панежда Е.В., Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Сорбция серебра(I) поли[N-(3-силесквioxанилпропил)тиоацетамидом] // ЖПХ. 2000. Т. 73, вып. 3. С. 520-521.
34. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н. Кремнийорганические полимеры с ионообменными и комплексообразующими свойствами // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8, № 1-2. С. 75-81.
35. Патент № 2161593 РФ. Способ извлечения ртути(II) из кислых растворов / Кириллов А.И., Панежда Е.В., Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. // Б.И. 2001. № 1. С. 280.
36. Кириллов А.И., Панежда Е.В., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н., Минченко О.А., Белоусова Л.И., Воронков М.Г. Сорбция ванадия(V) кремнийорганическими полимерами // ЖПХ. 2001. Т. 74, вып. 6. С. 924-927.
37. Воронков М.Г., Белоусова Л.И., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н. N,N'-Бис(3-триэтоксисилилпропил)фталамид, -малонамид и некоторые их производные // ЖОХ. 2001. Т. 71. № 12. С. 1966-1969.
38. Белоусова Л.И., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н., Воронков М.Г. 2-[[3-(Триэтоксисилил)пропил]амино]пиридин // ЖОХ. 2001. Т. 71, вып. 12. С. 1984-1987.
39. Кириллов А.И., Панежда Е.В., Белоусова Л.И., Григорьева О.Ю., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Сорбция урана(VI) карбофункциональными полиорганосилесквioxанами // ЖПХ. 2002. Т. 75, вып. 5. С. 743-745.
40. Власова Н.Н., Распопина О.Ю., Пожидаев Ю.Н., Воронков М.Г. S-Диоксид N,N'-бис(3-триэтоксисилилпропил)тиокарбамида и полир[N,N'-бис(силесквioxанилпропил)-S-диоксотиокарбамид] как восстановители // ЖОХ. 2002. Т. 72, вып. 1. С. 61-63.

41. Пожидаев Ю.Н., Панежда Е.В., Кириллов А.И., Белоусова Л.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Кремнийорганические сорбенты некоторых токсичных металлов // ДАН. 2002. Т. 385, № 6. С. 777-779.

42. Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Кремнийорганические азотсодержащие сорбенты благородных металлов // ДАН. 2002. Т. 387, № 2. С. 204-206.

43. Воронков М.Г., Белоусова Л.И., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н. Моно- и бис-N-[3-(триорганилсиллил)пропил]гуанидины и их производные // ЖОХ. 2003. Т. 73, вып. 8. СЛ311-1315.

44. Пожидаев Ю.Н., Панежда Е.В., Григорьева О.Ю., Кириллов А.И., Белоусова Л.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Карбофункциональные полиорганосилсесквиоксаны - сорбенты некоторых редких элементов // ДАН. 2003. Т. 389, № 6. С. 768-771.

45. Пожидев Ю. Н., Панежда Е. В., Григорьева О. Ю., Кириллов А. И., Белоусова Л. И., Власова Н. Н., Воронков М. Г. Кремнийорганические сорбенты редкоземельных элементов // ДАН. 2003. Т. 393, № 5. С. 641-645.

46. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Григорьева О.Ю. Кремнийорганические карбофункциональные сорбенты благородных, цветных, токсичных и редких металлов // Наука производству. 2003. № 6. С. 4-9.

47. Малюгин М.С., Васильева И.Е., Пожидаев Ю.Н. Химико-атомно-эмиссионный анализ благородных металлов в горных породах // Экспресс информация. Общие и комплексные проблемы технических и прикладных наук и отраслей народного хозяйства. Алма-Ата: КазНИИТИ. 1988. № 4. С. 23-24.

48. Пожидаев Ю.Н., Станевич Л.М., Пестунович А.Е., Жила Г.Ю., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Новые типы кремнеорганических серу- и азотсодержащих сорбентов и их практическое применение // Химия и практическое применение кремнийорганических соединений. Тез. докл. 7 совещания. Ленинград. 1989. С. 150-151.

49. Пожидаев Ю.Н., Васильева И.Е., Пестунович А.Е., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Использование кремнийорганического ПСТМ-3Т в анализе благородных металлов // VII Всесоюзн. конфер. по химии, технологии производства и практическому применению кремнийорганических соединений. Тезисы докладов. Ч. 2. 1990. Тбилиси. С. 365.

50. Бурмаа Г., Пожидаев Ю.Н., Пестунович А.Е., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Поли[N,N'-бис(3-силсесквиоксанилпропил)тиокарбамид] - эффективный сорбент золота и серебра // Химия и практ. применение кремнийорганических соединений. Тез. докл. 8-го совещания. Санкт-Петербург. 1992. С. 51.

51. Pozhidaev Yu.N., Vlasova N.N., Voronkov M.G. Carbofunctional polyorganosilsesquioxanes - organosilicon complex-forming and ion-exchanging sorbents // Xth Intern. Symp. on Organosilicon Chem. Abst. of lectures and oral & poster contribution. 1993. Poznan. Poland. P. 242.

52. Burmaa G., Pestunovich A.E., Pozhidaev Yu.N., Vlasova N.N., Voronkov M.G. The reaction mechanism of metals with poly[N,N'-bis(3-silsesquioxanylpropyl)thiourea] // XVIth Intern. Confer, on Organomet. Chem. 1994. Brighton. UK. P. 290.

53. Pozhidaev Yu.N., Zhila G.Yu., Vlasova N.N., Voronkov M.M. New carbofunctional sulfur-cotaining organosilicon monomers and polymers. Synthesis and properties // 16th Intern. Symp. on the Org. Chem. of Sulfur. 1994. Merseburg. Germany. P. 334.

54. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. Ion-exchanging and complex-forming carbofunctional organosilicon polymers // XIth Intern. Symp. on Organosilicon Chem. Abstracts of lectures and oral & poster contribution. 1996. Montpellier. France. OC 21.

55. Vlasova N.N., Voronkov M.G., Pozhidaev Yu.N., Bol'shakova S.A., Zhila G.Yu. Organosilicon sorption materials for the purification of gases, aerosols and liquids // XI Intern. Sympos. on Organosilicon Chem. Montpellier, France. 1996. P. 101.

56. Жила Г.Ю., Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г. S-Триалкоксильные производные тиогликолевой кислоты и полимеры на их основе // Тез. докл. 19 Всеросс. конф. по химии и технологии органических соединений серы. Ч. 2. Казань. 1997. С. 197.

57. Кириллов А.И., Панежда Е.В., Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Применение кремнийорганических сорбентов для определения и выделения микроколичеств элементов из вод и высокоагрессивных сред // Тезисы докладов III Всеросс. конф. «Экоаналитика-98». Краснодар. 1998. С. 281-282.

58. Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н., Кириллов А.И., Кожова О.М., Воронков М.Г. Некоторые данные гидрохимического мониторинга экосистемы озера Байкал // XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докл. и сообщений. № 3. Москва. 1998. С. 51.

59. Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Большакова С.А., Воронков М.Г. Кремнеорганические ионообменные и комплексообразующие сорбенты // Химия и применение фосфор-, сера- и кремнийорганических соединений. Сборник научных трудов. Петербургские встречи-98. Санкт-Петербург. 1998. С. 4.

60. Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Кириллов А.И., Кожова О.М., Воронков М.Г. Новые подходы к гидрохимическому анализу состояния экосистемы озера Байкал // Тез. докл. III Всеросс. конф. «Экоаналитика-98». Краснодар. 1998. С. 44-45.

61. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents // Asian Priorities in Materials Development. Abstr. Third APAM topical seminar. 1999. Novosibirsk. Russia. P. 76.

62. Пожидаев Ю.Н., Распопина О.Ю., Панежда Е.В., Белоусова Л.И., Кириллов А.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Полиорганисилесквиоксаны с ацетилтиокарбамидными, тиоацетамидными и S,S-

диоксотиокарбамидными карбофункциональными заместителями и их сорбционная активность // Тез докл. Всеросс. конф. «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение». 2000. Москва. Л 33.

63. Кириллов А.И., Панежда Е.В., Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Применение кремнийорганических полимеров для выделения и определения редкоземельных элементов // Тезисы докл. VI Всеросс. конф. «Экоаналитика-2000». Краснодар. 2000. С. 301.

64. Воронков М.Г., Муринов Ю.И., Пожидаев Ю.Н., Анпилогова Г.Р., Колядина О.А. Влияние условий гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана на состав и свойства образующегося полиметилсилсесквиоксиана // Тез. докл. Всеросс. конф. «Кремнийорганические соединения: синтез, свойства, применение». Москва. 2000. СЛ33.

65. Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Григорьева О.Ю., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Карбофункциональные полиорганосилсесквиоксаны: строение функциональных групп и сорбционная активность // Всеросс. симпозиум. «Химия орган, соедин. кремния и серы». 2001. Иркутск. С. 22.

66. Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.И., Кириллов А.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Кремнийорганические сорбенты платиновых металлов // XVII Междунар. Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов. 2001. Москва. С. 173.

67. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N., Belousova L.I. Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents // Advanced materials with collective electronic phenomena. VI Bilateral Russian-German Symp. "Physics and Chemistry of advanced materials". Abstract. 2002. Novosibirsk. Russia. P. 24.

68. Пожидаев Ю.Н., Власова Н.Н., Воронков М.Г. Кремнийорганические карбофункциональные сорбенты цветных и токсичных металлов // Использование наукоемких технологий и современных материалов в производстве цветных металлов. Новосибирск. 2002. С. 2-17.

69. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N., Belousova L.I. Polyorganosilsesquioxanes containing carbofunctional ion-exchange and complexing groups // Third Intern. Workshop on Silicon-Containing Polymers. ISPO 2003. 2003. New York. USA. T-18.

70. Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н., Воронков М.Г. Карбофункциональные полиалкилсилсесквиоксаны с ионообменными и комплексообразующими свойствами // Материалы Всеросс. конф. «Новые направления в современной химии». Санкт-Петербург. 2003. С. 81-85.