

УДК 661.728; 542.91; 544.23

ПОЛИДЕНТАТНЫЙ АДсорбЕНТ НА ОСНОВЕ ЛЬНЯНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫМ ПОЛИЭФИРОПОЛИБЕНЗОИЛТИОКАРБАМАТОМ*

© *А.-М.П. Эрнандес¹, А.Ф. Максимов¹, А.А. Жукова¹, Д.А. Кудряшова¹, К.С. Момзякова¹, М.П. Кутырева², А.Р. Гатаулина², Г.А. Кутырев^{1**}*

¹ *Казанский национальный исследовательский технологический университет, ул. К. Маркса, 68, Казань, 420015 (Россия), e-mail: genkutyrev@mail.ru*

² *Казанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова, ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 (Россия)*

Синтезирован высокоэффективный гибридный адсорбент на основе биodeградируемой, нетоксичной порошковой льняной целлюлозы, модифицированной гиперразветвленным полиэфирополибензоилтиокарбаматом. Химическая модификация целлюлозы осуществлена с использованием в качестве связующего 2,4-толуилндиизоцианата (ТДИ). Гиперразветвленный полиэфирополибензоилтиокарбамат второй генерации по данным ЯМР ¹H, ¹³C и ИК-спектроскопии содержит 8 концевых бензоилтиокарбаматных и 8 гидроксильных групп. На первой стадии проведена реакция ТДИ с целлюлозой. Методом потенциометрического титрования установлено, что содержание ТДИ в целлюлозе – 27%. Далее проведена реакция гиперразветвленного полиэфирополибензоилтиокарбамата с модифицированной льняной целлюлозой. Содержание гиперразветвленного полимера в целлюлозе, определенное весовым методом, составляет 5%. Непрореагировавшие изоцианатные группы нейтрализованы изобутиловым спиртом. Структура гибридного материала доказана методом ИК-спектроскопии. Адсорбционные свойства полидентатного адсорбента изучали по отношению к ионам Cu(II). Установлено, что адсорбционная емкость адсорбента равна 6.93 мг/г. Методами ДСК и ТГА анализа определены температурные характеристики, тепловые эффекты и потеря массы полученного полидентатного соединения и его комплексов. Показано, что в кислой среде при pH 3–4 происходит десорбции ионов Cu(II) и Co(II) с регенерацией исходного адсорбента.

Ключевые слова: льняная целлюлоза, гиперразветвленным полиэфир, комплексы с ионами Cu(II) и Co(II).

Введение

Сорбционные свойства целлюлозы хорошо известны и активно используются для извлечения ионов

*Эрнандес Пинсон Ана Мария – магистрант,
e-mail: anahernandezp2013@gmail.com*

*Максимов Алексей Федорович – магистрант,
e-mail: maximov1994aleksey1221@yandex.ru*

*Жукова Анастасия Александровна – магистрант,
e-mail: Nastya111zu@yandex.ru*

*Кудряшова Дария Александровна – студент,
e-mail: dasha-kudryashova-2018@mail.ru*

*Момзякова Ксения Сергеевна – аспирант,
e-mail: ksunya-fadeeva@yandex.ru*

Кутырева Марианна Петровна – кандидат химических наук, доцент, e-mail: Marianna.Kutyreva@kpfu.ru

Гатаулина Альфия Ринатовна – кандидат химических наук, доцент, e-mail: alphiag@mail.ru

Кутырев Геннадий Андреевич – доктор химических наук, профессор, e-mail: genkutyrev@mail.ru

тяжелых металлов из водных растворов. При этом установлено, что поскольку основной вклад в образование металлокомплексов целлюлозы с невысокой молекулярной массой вносят гидроксильные группы полисахарида, устойчивость таких комплексов невелика [1]. Поэтому в последние годы ведутся интенсивные исследования в области химической модификации целлюлозы с целью повышения ее экстракционно-сорбционной активности, получения новых макромолекулярных структур, которые можно использовать в качестве полидентатных лигандов и биологически активных ве-

* Данная статья имеет электронный дополнительный материал (приложение), который доступен читателям на сайте журнала. DOI: 10.14258/jcprm.2021027503s

** Автор, с которым следует вести переписку.

ществ [2–4]. Особый интерес в этой связи представляют производные порошковой целлюлозы, модифицированной дендримерами или гиперразветвленными полимерами. Такие гибридные материалы, сочетающие свойства природного полисахарида и синтетического полимера, используются в качестве драйверов лекарственных препаратов, жидкокристаллических структур и биосенсоров [5–10]. Показано, что введение в молекулу целлюлозы биodeградируемого гиперразветвленного алифатического полиэфира резко повышает адсорбционные свойства полисахарида по отношению к таким ионам, как Cu(II), Hg(II), Zn(II) и Cd(II) [11]. Было установлено, что гиперразветвленные полиэфиropолитиокарбаматы обладают выраженными комплексообразующими и фунгицидными свойствами [12–17]. Макролиганд, содержащий терминальные бензоилтиокарбаматные группы, образует комплексы с ионами Cu(II) и Co(II), условная константа устойчивости которых равна 17.30 ± 2.77 и 15.92 ± 2.28 соответственно [18]. В настоящей работе нами осуществлен синтез нового гибридного полидентатного лиганда на платформе порошковой льняной целлюлозы, химически модифицированной гиперразветвленным полиэфиropоли(N-бензоилтиокарбаматом). Доказано строение и оценены его комплексообразующие свойства по отношению к ионам Cu(II) и Co(II).

Экспериментальная часть

Спектры ЯМР ^1H , ^{13}C регистрировали на многофункциональном спектрометре с Фурье-преобразованием «Avance 400» (Bruker) с рабочей частотой 400 МГц в растворе ДМСО (d_6) при использовании сигнала остаточных протонов дейтерированного растворителя в качестве внутреннего эталона.

ИК-спектры снимали на ИК-Фурье спектрометре «Инфралюм ФТ-08» с приставкой НПВО «Алмаз KRS-5»: разрешение 1 см^{-1} , накопление – 16 сканов, диапазон съемки – $4000\text{--}600 \text{ см}^{-1}$ в таблетках KBr.

Титратор Киото Электроникс, серия 610, комбинированный стеклянный микроэлектрод C-675 (C-678**), шаг 0.01 мл, число измерений анализируемой пробы – 3.

Тепловые эффекты фиксировали на дифференциально-сканирующем калориметре Q200 V24.9 Build 121. Испытания проводили в атмосфере азота, масса навески – 2.20–1.00 мг, температурный интервал – от 20 до $300 \text{ }^\circ\text{C}$, скорость нагрева – 10 град/мин.

Потерю массы определяли по кривым термогравиметрического анализа на приборе Q500 V20.13 Build 39. Испытания проводили в атмосфере азота, масса навески – 2.70–0.42 мг в температурном интервале от 20 до $800 \text{ }^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева 10 град/мин.

Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Lambda 750 (Perkin–Elmer) в области длин волн 250–900 нм при $25 \pm 0.01 \text{ }^\circ\text{C}$, толщина поглощающего слоя – 1 см с использованием термостатирующей системы, включающей держатель кювет, проточный термостат JulaboMB-5A и термостат Пельтье РТР1. Точность измерения оптической плотности (A) $\pm 1\%$.

Для определения максимальной адсорбции ионов Cu(II) на поверхности порошковой льняной и модифицированной целлюлозы (0.01 г) проведена их обработка 0.001M этанольным раствором соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в течение 24 ч, содержание ионов металла устанавливали методом электронной спектроскопии.

Реагенты и материалы. В работе использовали ультрадисперсную льняную целлюлозу (10–80 мкм) со следующими характеристиками: содержание α -целлюлозы – 73% (ГОСТ 6840-78); содержание лигнина – 1% (ГОСТ 11960-79); содержание смол и жиров – 0.15% (ГОСТ 18461-93); степень полимеризации – 440 (ГОСТ 25438-82). Целлюлозу, полученную по методу [19], обрабатывали смесью 3% NaOH и 0.1% H_2O_2 в течение 60 мин при температуре $95 \text{ }^\circ\text{C}$ и гидромодуле 1 : 10, с последующим измельчением на модифицированной экструзионной установке, отмывкой до pH=7, сушкой и измельчением на роторной ножевой мельнице РМ 120 до порошкообразного состояния. Гиперразветвленный полиэфиropолибензоилтиокарбамат получен по методике [20]. Соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.»; 2,4-толуилндиизоцианат (ТДИ), 80%, фирмы Acros Organics; дибутилдилаурат олова, фирмы Momentive Amer Ind (США).

Синтез модифицированной целлюлозы (соединение 3). К 25 мл безводного толуола добавили 4.83 г льняной целлюлозы **1**, затем к суспензии прилили раствор 16.50 г толуилндиизоцианата (ТДИ) в 25 мл безводного толуола и 3 мл триэтиламина. Синтез вели в атмосфере сухого азота при перемешивании и температуре $35 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Реакционную смесь отфильтровали, продукт промыли ацетоном, сушили в вакуумном шкафу при $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Соединение **3** – порошок цвета светлой слоновой кости. Методом потенциометрического титрования и весовым методом установлено содержание ТДИ 27%.

ИК-спектр соединения 3, cm^{-1} : 3624-3112 ν (O-H, N-H_{амид}); 3099, 3072, 3034 ν (C-H_{ар}); 2967 ν (CH₃); 2921 ν_{as} (CH₂); 2863 ν_s (CH₃, CH₂); 2269 ν_{as} (N=C=O); 1711 ν (C=O_{амид}); 1677, 1660, 1593 (Амид II); 1536, 1509, 1484 ν (C=C_{ар}); 1445, 1409 $\delta_{ip,s}$ (CH₂OH), δ_{ip} (C-H), δ_{oop} (CH₂), δ_{as} (CH₃); 1382 δ_s (CH₃); 1282, 1252, 1161 ν (C-O_{эфир}); 1213 (Амид III); 1123 ν (пир.цикл, C-C, C-O); 1072, 1033 ν (C-O-C_{мостик}, HC₃-OH); 998 δ_{ip} (C-H_{ар}); 880 δ_{ip} (C₁H), ν (C-C), δ_{oop} (C-H_{ар}); 812, 756 δ_{oop} (C-H_{ар}); 709, 669, 613 δ_{oop} (O-H), δ (CC₂O); 558, 529 δ_{ip} (C₂C₁O₅, C₄C₅O₅); (рис. 1. электронного приложения).

Синтез целлюлозы, модифицированной гиперразветвленным полиэфирополибензоилтиокарбоматом (соединение 5). К суспензии 2.00 г соединения **3** в 20 мл 1,4-диоксана прилили раствор 1.00 г гиперразветвленного полиэфирополибензоилтиокарбомата **4** в 25 мл диоксана и 3 капли дибутилдилаурата олова в качестве катализатора. Перемешивание вели в атмосфере сухого азота при температуре 80 °С в течение 30 ч. Соединение **5** отфильтровали и промыли ацетоном. Продукт сушили в вакуумном шкафу при 45 °С. Соединение **5** – порошок цвета светлой слоновой кости. Методами потенциометрического титрования и весовым установлено, что в соединении **5** содержится 5% соединения **4**.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3624-3114 ν (O-H, N-H_{амид}); 3088, 3069, 3034 ν (C-H_{ар}); 2960 ν (CH₃); 2920 ν_{as} (CH₂); 2857 ν_s (CH₃, CH₂); 2272 ν_{as} (N=C=O); 1711 ν (C=O_{амид}); 1677, 1660, 1593, 1531 (Амид II); 1551, 1535, 1508 ν (C=C_{ар}); 1483, 1004 δ_{ip} (C-H_{ар}); 1447, 1410 $\delta_{ip,s}$ (CH₂OH), δ_{ip} (C-H), δ_{oop} (CH₂), δ_{as} (CH₃); 1375 δ_s (CH₃); 1306, 1280, 1255, 1162 ν (C-O_{эфир}); 1214 (Амид III); 1119 ν (пир.цикл, C-C); 1075, 1061, 1033 ν (C-O-C_{мостик}, HC₃-OH); 893 δ_s (C=C_{ар}); 874 δ_{ip} (C₁H), ν (C-C), δ_{oop} (C-H_{ар}); 812, 754 δ_{oop} (C-H_{ар}); 711, 668, 612 δ_{oop} (O-H), δ (CC₂O), δ_s (C=C_{ар}); 558, 530 δ_{ip} (C₂C₁O₅, C₄C₅O₅); (рис. 2. электронного приложения).

Модификация соединения 5 изобутиловым спиртом (соединение 6). К 2.00 г соединения **5** прилили 20 мл изобутилового спирта. Перемешивание вели в атмосфере сухого азота и температуре 80 °С в течение 16 ч. Продукт отфильтровали, сушили в вакуумном шкафу при 45 °С. Соединение **6** – порошок цвета зелено-желтой Крайолы.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3627-3108 ν (O-H, N-H_{амид}); 3082, 3063, 3037 ν (C-H_{ар}); 2953 ν (CH₃); 2922 ν_{as} (CH₂); 2866 ν_s (CH₃, CH₂); 1716, 1702 ν (C=O_{амид}); 1688, 1668, 1662, 1645, 1593 (Амид II); 1556, 1540, 1520, 1508 ν (C=C_{ар}); 1495, 1000 δ_{ip} (C-H_{ар}); 1488, 1475 $\delta_{ip,s}$ (CH₂OH), δ_{ip} (C-H), δ_{oop} (CH₂), δ_{as} (CH₃); 1382 δ_s (CH₃); 1309, 1277, 1255, 1161 ν (C-O_{эфир}); 1211 (Амид III); 1185, 1120 ν (пир.цикл, C-C); 1079, 1057, 1034 ν (C-O-C_{мостик}, HC₃-OH); 893 δ_s (C=C_{ар}); 874 δ_{ip} (C₁H), ν (C-C), δ_{oop} (C-H_{ар}); 816, 755 δ_{oop} (C-H_{ар}); 711, 671, 613 δ_{oop} (O-H), δ (CC₂O), δ_s (C=C_{ар}); 559, 529 δ_{ip} (C₂C₁O₅, C₄C₅O₅); (рис. 3. электронного приложения).

ДСК и ТГА: T_c 45°C; T_d 204°C.

Комплекс соединения 6 с ионами Cu(II) (соединение 7). К навеске 0.30 г соединения **6** прилили раствор 0.10 г Cu(NO₃)₂·3H₂O в 5 мл этанола. Перемешивание вели при температуре 45 °С в течение 24 ч. Продукт отфильтровали, промыли этанолом для удаления непрореагировавших солей. Сушили в вакуумном шкафу при температуре 45 °С. Соединение **7** – порошок цвета темный хаки.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3620–3130 ν (O-H, N-H_{амид}); 3084, 3061, 3036 ν (C-H_{ар}); 2964 ν (CH₃); 2922 ν_{as} (CH₂); 2858 ν_s (CH₃, CH₂); 1709, 1694 ν (C=O_{амид}); 1677, 1660 (Амид II); 1545, 1535, 1511 ν (C=C_{ар}); 1448, 1411 $\delta_{ip,s}$ (CH₂OH), δ_{ip} (C-H), δ_{oop} (CH₂), δ_{as} (CH₃); 1292, 1255, 1164 ν (C-O_{эфир}); 1310, 1289, 1214 (Амид III); 1188, 1120 ν (пир.цикл, C-C); 1079, 1038 ν (C-O-C_{мостик}, HC₃-OH); 1004 δ_{ip} (C-H_{ар}); 894 δ_s (C=C_{ар}); 871 δ_{ip} (C₁H), ν (C-C), δ_{oop} (C-H_{ар}), ν (NO₃⁻); 812, 754 δ_{oop} (C-H_{ар}); 713, 668, 612 δ_{oop} (O-H), δ (CC₂O), δ_s (C=C_{ар}); 558, 528 δ_{ip} (C₂C₁O₅, C₄C₅O₅); (рис. 4. электронного приложения).

ДСК и ТГА: T_c 43 °С; T_d 210 °С.

Комплекс соединения 6 с ионами Co(II) (соединение 8). Комплекс **8** получен по методу, описанному для комплекса **7**. Соединение **8** – порошок цвета миндальной Крайолы.

ИК-спектр, cm^{-1} : 3620–3129 ν (O-H, N-H_{амид}); 3086, 3060, 3033 ν (C-H_{ар}); 2961 ν (CH₃); 2922 ν_{as} (CH₂); 2858 ν_s (CH₃, CH₂); 1709, 1695 ν (C=O_{амид}); 1677, 1660 (Амид II); 1546, 1536, 1512 ν (C=C_{ар}); 1449, 1411 $\delta_{ip,s}$ (CH₂OH), δ_{ip} (C-H), δ_{oop} (CH₂), δ_{as} (CH₃); 1288, 1252, 1162 ν (C-O_{эфир}); 1311, 1290, 1213 (Амид III); 1187, 1120 ν (пир.цикл, C-C); 1077, 1040 ν (C-O-C_{мостик}, HC₃-OH); 1004 δ_{ip} (C-H_{ар}); 892 δ_s (C=C_{ар}); 872 δ_{ip} (C₁H), ν (C-C), δ_{oop} (C-H_{ар}), ν (NO₃⁻); 811, 754 δ_{oop} (C-H_{ар}); 711, 669, 613 δ_{oop} (O-H), δ (CC₂O), δ_s (C=C_{ар}); 556, 526 δ_{ip} (C₂C₁O₅, C₄C₅O₅); (рис. 5. электронного приложения).

ДСК и ТГА: T_c 40 °С; T_d 210 °С.

Обсуждение результатов

Модификацию льняной целлюлозы гиперразветвленным полиэфирополибензоилтиокарбаматом осуществляли в несколько этапов.

На первой стадии проведена реакция присоединения толуилндиизоцианата **2** к льняной целлюлозе **1**. Соединение **3** – порошок цвета светлой слоновой кости.

В ИК-спектре соединения **3** по сравнению со спектром соединения **1** наблюдается уменьшение интенсивности полос валентных колебаний О-Н групп. Полосы при 3099, 3072 и 3034 см^{-1} принадлежат валентным колебаниям С-Н_{ар} связи ароматического кольца. Интенсивная полоса при 2269 см^{-1} относится к валентным асимметрическим колебаниям изоцианатных групп. Полоса Амид I появляется при 1711 см^{-1} , а Амид II – при 1677, 1660 и 1593 см^{-1} .

Методом потенциометрического титрования установлено, что содержание изоцианатных групп в аддукте **3** составляет 4.39 мас. %.

На второй стадии проводили реакцию присоединения гиперразветвленного полиэфирополибензоилтиокарбамата **4** (рис. 1), содержащего 8 тиокарбаматных и 8 гидроксильных групп, к изоцианатным группам соединения **3** (рис. 2). Продукт **5** – порошок цвета светлой слоновой кости.

При сравнении ИК-спектров соединений **5** и **3** отмечено уменьшение интенсивности полосы валентных асимметрических колебаний изоцианатных групп при 2272 см^{-1} . Это свидетельствует об участии во взаимодействии с макролигандом **4** лишь части изоцианатных групп модифицированной целлюлозы **3**.

Непрореагировавшие изоцианатные группы аддукта **5** нейтрализованы изобутиловым спиртом. Соединение **6** – порошок цвета зелено-желтой Крайолы.

Образование комплексов модифицированной льняной целлюлозы **6** с ионами Cu(II) и Co(II)

При добавлении раствора соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ к соединению **6** происходит изменение цвета раствора с голубого на темно-зеленый, а в случае $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – с бордового на розовый (рис. 3). Комплекс **7** – порошок цвета темный хаки, комплекс **8** имеет цвет миндальной крайолы.

Сравнение ИК-спектров комплексов **7** и **8** с соединением **6** указывает на смещение и уменьшение интенсивности полос Амид I при 1716 и 1702 см^{-1} в область меньших частот до 1709 и 1694 см^{-1} (комплекс **7**) и 1708, 1695 см^{-1} – для комплекса **8**. Полосы Амид II лиганда **6** в обоих комплексах смешаются в область меньших частот с образованием двух пиков при 1677 и 1660 см^{-1} . Кроме этого, наблюдается усиление интенсивности полосы Амид III в бензоилтиокарбаматной группе при 1310 и 1289 (**7**), 1311 и 1290 см^{-1} (**8**). Все это, а также спектральные данные по комплексам гиперразветвленного полиэфирополибензоилтиокарбамата [18] свидетельствуют об участии карбаматных и тиокарбаматных фрагментов в координации с ионами Cu(II).

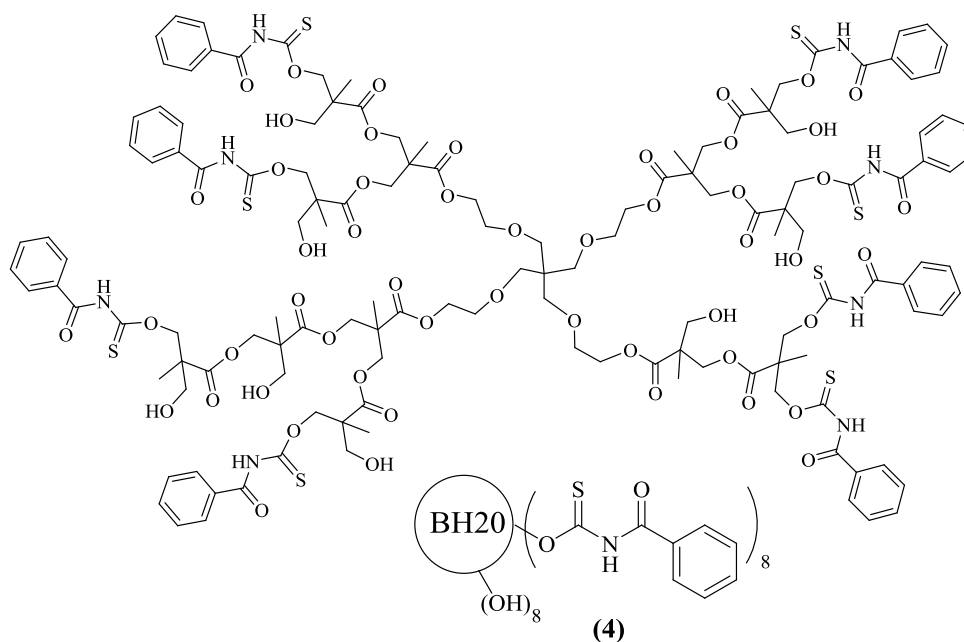


Рис. 1. Структура гиперразветвленного полиэфирополибензоилтиокарбамата **4**

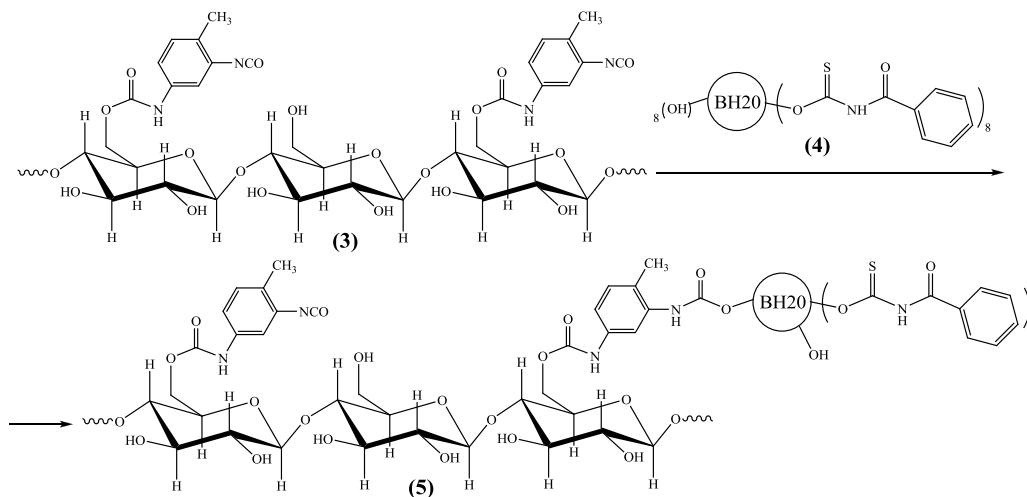


Рис. 2. Синтез соединения 5

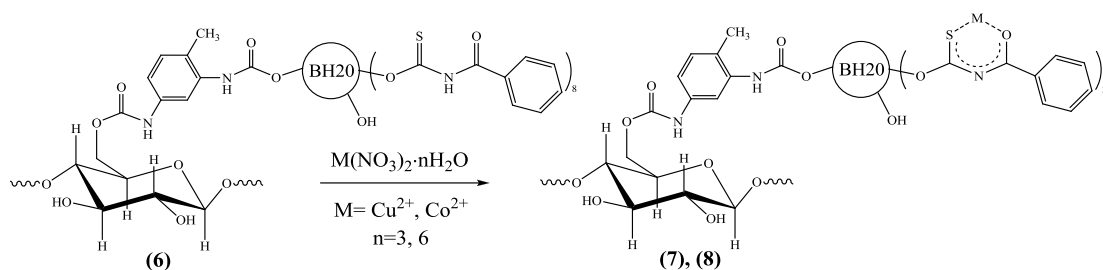


Рис. 3. Синтез комплексов 7, 8

По данным ДСК и ТГА отмечено, что соединение 6 устойчиво до 204 °С, а его комплексы с ионами Cu(II) и Co(II) до 210 °С. Температура полной деструкции соединений 6, 7, 8 составляет 394, 400 и 399 °С соответственно.

Методом электронной спектроскопии установлено, что адсорбционная емкость порошковой льняной целлюлозы по отношению к ионам Cu(II) равна 2.45 мг/г, а модифицированной целлюлозы – 6.93 мг/г. Это указывает на значительный вклад в адсорбционную емкость гибридного материала макромолекул гиперразветвленного полиэфирополибензоилтиокарбата.

С использованием метода УФ-спектроскопии установлено, что распад металлокомплексов с ионами Cu(II) и Co(II) легко происходит в кислой среде при pH 3–4. При этом регенируется исходный адсорбент.

Заключение

Таким образом, в данной работе синтезирован новый гибридный адсорбент на основе льняной целлюлозы, модифицированной гиперразветвленным полиэфирополибензоилтиокарбаматом, что обеспечивает его совместимость с хлопкосодержащими материалами. Методами ИК, ЯМР 1H и ^{13}C спектроскопии установлено его строение и степень функционализации. На основе полученного макролиганда синтезированы комплексы с ионами Cu(II) и Co(II). Методами ДСК и ТГА определены тепловые эффекты и потеря массы полученных соединений. Показано, что процесс десорбции ионов металла протекает в кислой среде при pH 3–4 с регенерацией исходного адсорбента, что позволяет многократно использовать его в процессах экстракции d-металлов.

Список литературы

1. Никифоров Т.Е., Богровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов // Химия растительного сырья. 2009. №1. С. 5–14.
2. He J.-M., Wang F.-W., Wu Y.-D., Gu H.-B., Huang Y.-D., Zhang H.-W. Progress in functional modification of typical biomedical absorbable hemostatic agents // Xiandai Huagong [Modern Chemical Industry]. 2010. Vol. 30. N12. Pp. 11–15.

3. Ткачева Н.И., Морозов С.В., Григорьев И.А., Могнонов Д.М., Колчанов Н.А. Модификация целлюлозы – перспективное направление в создании новых материалов // Высокомолекулярные соединения. Сер. Б. 2013. Т. 55. №8. С. 1086–1107. DOI: 10.7868/S0507547513070179.
4. Bagheri M., Rodríguez M., Swatloski R., Spear S., Daly T., Rogers R. Ionic liquid-based preparation of cellulose-dendrimer films as solid supports for enzyme immobilization // Biomacromolecules. 2008. №9. С. 381–387. DOI: 10.1021/bm701023w.
5. Montanez M.I., Hed Y., Utsel S., Ropponen J., Malmstrom E., Wagberg L., Hult A., Malkoch M. Bifunctional dendronized cellulose surfaces as biosensors // Biomacromolecules. 2011. Vol. 12. №6. Pp. 2114–2125. DOI: org/10.1021/bm200201y.
6. Hassan M.L., Moorfield C.N., Newkome G.R. Regioselective dendritic functionalization of cellulose // Macromolecule Rapid Commun. 2004. Vol. 25. Pp. 1999–2002. DOI: 10.1002/marc.200400423.
7. Hassan M.L., Moorfield C.N., Kotta K., Newkome G.R. Regioselective combinatorial-type synthesis, characterization, and physical properties of dendronized cellulose // Polymer. 2005. Vol. 46. Pp. 8947–8955. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.06.028.
8. Östmark E., Lindqvist J., Nyström D., Malmström E. Dendronized hydroxypropyl cellulose: Synthesis and characterization of biobased nanoobjects // Biomacromolecules. 2007. Vol. 8. №12. Pp. 3815–3822. DOI: 10.1021/bm7007394.
9. Henriksson M., Fogelström L., Berglund L.A., Johansson M., Hult A. Novel nanocomposite concept based on cross-linking of hyperbranched polymers in reactive cellulose nanopaper templates // Composites Science and Technology. 2011. Vol. 71. №1. Pp. 13–17. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.09.006.
10. Zhang F., Zhang D., Chen Y., Lin H. The antimicrobial activity of the cotton fabric grafted with an amino-terminated hyperbranched polymer // Cellulose. 2009. Vol. 16. Pp. 281–288. DOI: 10.1007/s10570-008-9253-1.
11. Liu P.A. Novel degradable adsorbent of the hyperbranched aliphatic polyester grafted cellulose for heavy metal ions // Turk. J. Chem. 2007. Vol. 31. Pp. 457–462.
12. Кутырев Г.А., Бусыгина А.А., Ахмадулина Э.Н., Рахматулина Л.Р., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р. Синтез, строение и фунгицидные свойства гиперразветвленных полиэфирополи(Н-фенилтиокарбаматов) // Вестник технологического университета. 2016. Т. 19. №14. С. 15–18.
13. Кутырев Г.А., Максимов А.Ф., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р., Эрнандес А.М.П. Гиперразветвленные полиэфирсы, содержащие терминальные бензоил- и бензоилтиокарбаматные группы // Вестник Технологического университета. 2018. Т. 21. №9. С. 69–73.
14. Кутырева М.П., Бабкина С.С., Атанасян Т.К. Новые материалы: биологически активные гиперразветвленные полимеры и их металлокомплексы. М.: МПГУ, 2014. 136 с.
15. Гатаулина А.Р., Кутырева М.П., Ухалович Н.А., Шигапов М.Я., Хасанова Э.М., Кутырев Г.А. Синтез и спектральные характеристики гиперразветвленного полиэфирополи(Н-фенилкарбамата) // Журнал органической химии. 2015. Т. 51. №10. С. 1529–1531.
16. Клименко Н.С., Шевчук А.В., Вортман М.Я., Привалко Э.Г., Шевченко В.В. Синтез гиперразветвленных полиэфируретанизоцианатов и их производных // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50. №2. С. 268–275.
17. Prevec G., Yagar E., Yigon M. Carboxylated Polyurethanes with Polyester Soft Segments // Chemistry in industry. 2006. Vol. 55. №9. Pp. 365–372.
18. Кутырева М.П., Максимов А.Ф., Эрнандес А.-М.П., Жукова А.А., Гатаулина А.Р., Кутырев Г.А. Взаимодействие гиперразветвленного полиэфирополиола, модифицированного N-Бензоилтиокарбаматными группами, нитратами Со(II) и Су(II) // Журнал общей химии. 2020. Т. 90. №2. С. 297–303.
19. Патент № 2343240 (РФ). Способ получения полуцеллюлозы / О.К. Нугманов, Н.П. Григорьева, Н.А. Лебедев, В.Н. Хлебников, Р.Н. Яруллин. – 2009.
20. Кутырев Г.А., Максимов А.Ф., Эрнандес А.-М.П., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р. Гиперразветвленные полиэфирсы, содержащие терминальные группы // Вестник Технологического университета. 2018. Т. 21, вып. 9. С. 69–73.

Поступила в редакцию 16 марта 2020 г.

После переработки 29 сентября 2020 г.

Принята к публикации 1 февраля 2021 г.

Для цитирования: Эрнандес А.-М.П., Максимов А.Ф., Жукова А.А., Кудряшова Д.А., Момзякова К.С., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р., Кутырев Г.А. Полидентатный адсорбент на основе льняной целлюлозы, модифицированной гиперразветвленным полиэфирополибензоилтиокарбаматом // Химия растительного сырья. 2021. №2. С. 79–85. DOI: 10.14258/jcprp.2021027503.

Hernandez A.-M.P.¹, Maksimov A.F.¹, Zhukova A.A.¹, Kudryashova D.A.¹, Momzyakova K.S.¹, Kutyreva M.P.², Gataulina A.R.², Kutyrev G.A.^{1*} POLYDENTATE ADSORBENT BASED ON LINEN CELLULOSE MODIFIED BY HYPERBRANCHED POLYESTER POLYBENZOYLTHIOCARBAMATE

¹ Kazan National Research Technological University, ul. K. Marxa, 68, Kazan, 420015 (Russia),
e-mail: genkutyrev@mail.ru

² Kazan Federal University, ul. Kremlevskaya, 18, Kazan, 420008 (Russia)

A highly efficient hybrid adsorbent based on an industrially available, biodegradable, non-toxic linencellulose modified with hyperbranched polyesterpolybenzoylthiocarbamate has been synthesized. The synthesis was carried out using as a linker-toluene diisocyanate. The second-generation hyperbranched polyesterpolybenzoylthiocarbamate according to ¹H, ¹³C NMR and IR spectroscopy contains 8 terminal benzoylthiocarbamate and 8 hydroxyl groups. In the first stage, the reaction of toluene diisocyanate with linen cellulose was carried out. By potentiometric titration, the content of toluene diisocyanate was found to be 27%. Then, hyperbranched polyesterpolybenzoylthiocarbamate was added to the modified linen cellulose. The content of hyperbranched polymer in cellulose, determined by the weight method, is 5%. Unreacted isocyanate groups are neutralized with isobutyl alcohol. The structure of the hybrid material is proven by IR spectroscopy. The adsorption properties of the polydentate adsorbent were studied with respect to Cu(II) ions. It was found that the adsorption capacity of the adsorbent is 6.93 mg/g. Using DSC and TGA analysis, the temperature characteristics, thermal effects, and mass loss of the obtained polydentate compound and its complexes were determined. It was shown that in an acidic medium at pH 3–4, desorption of Cu (II) and Co (II) ions occurs with the regeneration of a hybrid adsorbent.

Keywords: flax cellulose, hyperbranched polyester, complexes with ions Cu(II) and Co(II).

References

1. Nikiforov T.Ye., Bogrovskaya N.A., Kozlov V.A., Lilin S.A. *Khimiya rastitel'nogo syr'ya*, 2009, no. 1, pp. 5–14. (in Russ.).
2. He J.-M., Wang F.-W., Wu Y.-D., Gu H.-B., Huang Y.-D., Zhang H.-W. *Xiandai Huagong [Modern Chemical Industry]*, 2010, vol. 30, no. 12, pp. 11–15.
3. Tkacheva N.I., Morozov S.V., Grigor'yev I.A., Mogonov D.M., Kolchanov N.A. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya. ser. B.*, 2013, vol. 55, no. 8, pp. 1086–1107. DOI: 10.7868/S0507547513070179. (in Russ.).
4. Bagheri M., Rodríguez M., Swatloski R., Spear S., Daly T., Rogers R. *Biomacromolecules*, 2008, no. 9, pp. 381–387. DOI: 10.1021/bm701023w.
5. Montanez M.I., Hed Y., Utsel S., Ropponen J., Malmstrom E., Wagberg L., Hult A., Malkoch M. *Biomacromolecules*, 2011, vol. 12, no. 6, pp. 2114–2125. DOI: org/10.1021/bm200201y.
6. Hassan M.L., Moorfield C.N., Newkome G.R. *Macromolecule Rapid Commun*, 2004, vol. 25, pp. 1999–2002. DOI: 10.1002/marc.200400423.
7. Hassan M.L., Moorfield C.N., Kotta K., Newkome G.R. *Polymer*, 2005, vol. 46, pp. 8947–8955. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.06.028.
8. Östmark E., Lindqvist J., Nyström D., Malmström E. *Biomacromolecules*, 2007, vol. 8, no. 12, pp. 3815–3822. DOI: 10.1021/bm7007394.
9. Henriksson M., Fogelström L., Berglund L.A., Johansson M., Hult A. *Composites Science and Technology*, 2011, vol. 71, no. 1, pp. 13–17. DOI: 10.1016/j.compscitech.2010.09.006.
10. Zhang F., Zhang D., Chen Y., Lin H. *Cellulose*, 2009, vol. 16, pp. 281–288. DOI: 10.1007/s10570-008-9253-1.
11. Liu P.A. *Turk. J. Chem.*, 2007, vol. 31, pp. 457–462.
12. Kutyrev G.A., Busygina A.A., Akhmadulina E.N., Rakhmatulina L.R., Kutyreva M.P., Gataulina A.R. *Vestnik tekhnologicheskogo universiteta*, 2016, vol. 19, no. 14, pp. 15–18. (in Russ.).
13. Kutyrev G.A., Maksimov A.F., Kutyreva M.P., Gataulina A.R., Ernandes A.M.P. *Vestnik tekhnologicheskogo univesiteta*, 2018, vol. 21, no. 9, pp. 69–73. (in Russ.).
14. Kutyreva M.P., Babkina S.S., Atanasyan T.K. *Novyye materialy: biologicheski aktivnyye giperrazvetvlenyye polimery i ikh metallokomplekсы*. [New materials: biologically active hyperbranched polymers and their metal complexes]. Moscow, 2014, 136 p. (in Russ.).
15. Gataulina A.R., Kutyreva M.P., Ukhalovich N.A., Shigapov M.Ya., Khasanova E.M., Kutyrev G.A. *Zhurnal organicheskoy khimii*, 2015, vol. 51, no. 10, pp. 1529–1531. (in Russ.).
16. Klimentenko N.S., Shevchuk A.V., Vortman M.Ya., Privalko E.G., Shevchenko V.V. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya*, 2008, vol. 50, no. 2, pp. 268–275. (in Russ.).
17. Prevec G., Yagar E., Yigon M. *Chemistry in industry*, 2006, vol. 55, no. 9, pp. 365–372.
18. Kutyreva M.P., Maksimov A.F., Ernandes A.-M.P., Zhukova A.A., Gataulina A.R., Kutyrev G.A. *Zhurnal obshchey khimii*, 2020, vol. 90, no. 2, pp. 297–303. (in Russ.).
19. Patent 2343240 (RU). 2009. (in Russ.).
20. Kutyrev G.A., Maksimov A.F., Ernandes A.-M.P., Kutyreva M.P., Gataulina A.R. *Vestnik tekhnologicheskogo univesiteta*, 2018, vol. 21, no. 9, pp. 69–73. (in Russ.).

Received March 16, 2020

Revised September 29, 2020

Accepted February 1, 2021

For citing: Hernandez A.-M.P., Maksimov A.F., Zhukova A.A., Kudryashova D.A., Momzyakova K.S., Kutyreva M.P., Gataulina A.R., Kutyrev G.A. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2021, no. 2, pp. 79–85. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.2021027503.

* Corresponding author.

