

СИНТЕЗ, СОРБЦИОННЫЕ И МЕТАЛЛОХРОМНЫЕ СВОЙСТВА КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ 1-АЦЕТИЛГУАНИДИНА

Е.Н. Оборина^{1,2}, А.М. Налибаева³, В.Г. Федосеева^{1,2}, И.А. Ушаков¹, И.Б. Розенцвейг^{1,4}, С.Н. Адамович^{1,2}

¹ Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, г. Иркутск, Россия

² Иркутский научный центр СО РАН, г. Иркутск, Россия

³ Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д. В. Сокольского, г. Алматы, Казахстан

⁴ Иркутский государственный университет, г. Иркутск, Россия

Повышенный интерес к карбофункциональным кремнийорганическим мономерам (силанам) и полимерам (силсесквиоксанам) связан с тем, что эти соединения являются перспективными реагентами и строительными блоками, материалами для микроэлектроники, сельского хозяйства и медицины, комплексодами, катализаторами, а также эффективными сорбентами. Так, функциональные полисилсесквиоксаны по сорбционным свойствам превосходят минеральные и органические сорбенты. При этом они обладают высочайшей химической и термической стабильностью. Наряду с сорбционной активностью, карбофункциональные Si-органические соединения как мономерного, так и полимерного строения могут обладать металлохромными свойствами. Всё это открывает путь к масштабной разработке аналитических систем для создания новых комплексных тест-методов определения, концентрирования и выделения металлов из растворов. В данной работе реакцией конденсации 1-ацетилгуанидина и 3-триэтоксисилилпропиламина синтезирован функциональный мономер N-[3-(триэтоксисилил)пропил]ацетилгуанидин **1**. Гидролитической поликонденсацией **1** получен поли-N-[3-силсесквиоксанил]пропил]ацетилгуанидин **2**. Состав и строение соединений **1** и **2** подтверждено методами ИК- и ¹H ЯМР-спектроскопии, а также элементным анализом. Полимер **2** исследован в качестве сорбента ионов тяжелых Hg(II) и благородных металлов Ag(I), Au(III), Rh(II), Pd(II), Pt(IV) из растворов их солей в соляной или азотной кислоте. Для полимера **2** вычислены значения статических сорбционных емкостей (CSE). Последние зависят от природы металла и имеют величины от 78 мг/г (для платины) до 366 мг/г (для родия). Построены графики степени извлечения металлов в зависимости от времени сорбции и концентрации кислоты. Предложен механизм сорбции, который реализуется за счет хелатного взаимодействия катиона металла (M⁺) с амидными группами соединений **1** и **2**. Взаимодействие мономера **1**, в виде индикаторной бумаги, и полимера **2**, в виде порошка, с солями исследованных металлов сопровождается интенсивным специфическим окрашиванием (металлохромизмом). Приведены таблицы цветности образцов после контакта с солями Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Hg(II).

Ключевые слова: 1-ацетилгуанидин, 3-триэтоксисилилпропиламин, карбофункциональные кремнийорганические мономеры, полиорганосилсесквиоксаны, металлы, сорбенты, металлохромизм.

Введение

Одним из приоритетных направлений элементоорганической химии является синтез и изучение свойств карбофункциональных кремнийорганических мономеров (силанов, силазанов, силатранов и др.) и полимеров (силсесквиоксанов). Эти соединения во многих случаях представляют собой перспективные химические строительные блоки, незаменимые прекурсоры материалов для микроэлектроники, высокоэффективные биологически активные вещества, а также уникальные ионообменные и комплексообразующие сорбенты (энтеросорбенты) [1–3].

Отличительным свойством кремнийорганических полимеров силсесквиоксановой структуры является высокоразвитая поверхность, а также чрезвычайная химическая (концентрированные растворы кислот и щелочей) и термическая стабильность (до 300 °С). По своим структурным характеристикам (удельная поверхность, пористость, суммарный объем пор) полиорганосилсескви-

оксаны превосходят аналогичные показатели традиционных минеральных (активированный уголь, силикагель, целлюлоза, цеолиты и др.) и органических сорбентов [4–19].

При изучении сорбционной активности у ряда таких соединений, как мономерного, так и полимерного строения были обнаружены металлохромные свойства (окрашивание).

Этот факт положил начало новому направлению исследования карбофункциональных кремнийорганических соединений не только в качестве сорбентов, но и как металлохромных реагентов – потенциальных систем нового поколения для создания быстрых внелабораторных аналитических тест-методов [20, 21].

От других средств внелабораторного анализа тест-методы отличаются предельной простотой и возможностью массового применения. Вот неполный список областей, где такой анализ либо уже производится, либо совершенно необходим [20, 21]:

- экспресс-контроль технологических процессов;
- обнаружение рудничного газа в шахтах;
- поиск утечек природного газа из газопроводов;
- определение СО в автомобильных выхлопах;
- экспресс-анализ в поле для геологов-поисковиков;
- быстрый анализ почв (рН, азот, фосфор);
- выявление алкоголя в выдыхаемом водителями воздухе;
- домашнее определение сахара в крови и моче диабетиков;
- допинг-контроль спортсменов;
- оперативный анализ воды, в том числе питьевой;
- анализ воздуха в рабочей зоне и на улицах;
- обнаружение наркотиков в аэропортах и при обысках;
- выявление боевых отравляющих и взрывчатых веществ и т. п.

Гуанидины – важный класс органических молекул, фрагменты которые входят в структуру многих природных и синтетических соединений. Так, гуанидины представляют интерес как биологически активные вещества, эффективные катализаторы, флуоресцентные молекулярные зонды, ионные жидкости, поверхностно-активные вещества, а также комплексанты [22–26].

В настоящей работе по реакции конденсации синтезированы кремнийорганические производные 1-ацетилгуанидина и исследованы их сорбционные и металлохромные свойства.

Экспериментальная часть

Исходные реагенты 1-ацетилгуанидин и 3-триэтоксисилилпропиламин были приобретены в Aldrich и использовались без дополнительной очистки.

Синтез N-[3-(триэтоксисилил)пропил]ацетилгуанидина (1)

Смесь 10,10 г (0,1 моль) 1-ацетилгуанидина и 22,13 г (0,1 моль) 3-триэтоксисилилпропиламина в присутствии каталитического количества (0,1 г) сульфата аммония нагревали до 185 °С в течение 5 ч до прекращения выделения аммиака. Получили 30,09 г (99 %) соединения **1**.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3109, 3061, 1701, 1577, 1479, 1436, 1377, 1317, 1271, 1211, 1168, 1100, 1070, 1058, 1026, 997, 912, 860, 813

ЯМР-спектр, δ , м.д. (CDCl₃): 0,39 м (2H, CH₂Si), 1,32 м (2H, C-CH₂-C), 1,98 т (3H, Me), 2,33 с (2 H, CH₂O), 2,43 т (6H, OCH₂), 3,60 т (9H, CH₃).

Найдено: С 47,53; Н 8,54; N 13,75. C₁₂H₂₇N₃O₄Si. Вычислено: С 47,19; Н 8,91; N 13,76.

ИК-спектр соединения **1** записывали на ИК-спектрометре Bruker IFS-25 (пленка) в области 4000–400 см⁻¹.

¹H ЯМР-спектр соединения **1** в CDCl₃ при комнатной температуре записывали на спектрометре Bruker DPX-400. Внутренний стандарт ТМС.

Элементный анализ на С, Н, N проведен на приборе Mel Temp II.

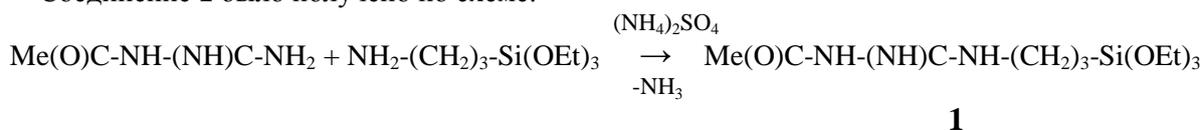
Синтез поли-N-[3-(силсесквиоксанил)пропил]ацетилгуанидина (2)

Гидролитическая поликонденсация **1** в слабощелочной среде (рН 8–9) приводит к продукту **2** с выходом 99 %. Порошок с т. пл. (т. разл.) ~ 300 °С.

ИК-спектр, ν , см⁻¹: 3111, 3071, 1702, 1579, 1480, 1438, 1375, 1320, 1274, 1212, 1169, 1100, 1073, 1051, 1028, 1000, 913, 862, 813.

Обсуждение результатов

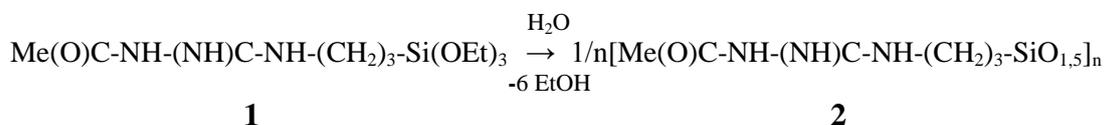
Соединение **1** было получено по схеме:



Мономер **1** представляет собой вязкую прозрачную жидкость. Строение продукта **1** подтверждено методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектре соединения **1** валентные колебания групп NH наблюдаются в виде широких интенсивных полос с максимумами 3410, 3427 и 3449 см⁻¹. Полосы поглощения при 1701 и 1640 см⁻¹ характеризуют валентные колебания C=O и C=N групп, соответственно. В ИК-спектре мономера **1** также присутствует интенсивный дублет при 1070–1100 см⁻¹, характерный для связи Si–O в группировке Si–O–Et.

В спектре ¹H ЯМР мономера **1** присутствуют сигналы всех групп протонов. Следует отметить, что сигналы протонов NH групп представлены сильно уширенным синглетом в области 4 м.д. за счет процессов химического обмена.

Соединение **2** получено по схеме:



Полимер **2** представляет собой белый аморфный порошок, неплавкий, нерастворимый и ненабухающий в воде и органических растворителях, что подтверждает его шитую силесквиоксановую структуру.

Наряду с полосами поглощения характерными для мономера **1**, в ИК-спектре полимера **2** в области 1100–1000 см⁻¹ наблюдается широкая полоса с максимумом 1051 см⁻¹ соответствующая колебаниям связи Si–O в силоксановой группировке Si–O–Si.

Поли-N-[3-(силесквиоксанил)пропил]ацетилгуанидин (**2**) изучен в качестве сорбента тяжелых Hg(II) и благородных Ag(I), Rh(III), Pd(II), Pt(IV), Au(IV) металлов.

Для получения рабочих растворов при исследовании сорбции благородных и токсичных металлов были использованы следующие исходные реагенты: PdCl₂, AgNO₃, H₂PtCl₆ · 6H₂O, HAuCl₄ · 4H₂O, Hg(NO₃)₂, RhCl₃.

Навеску 50 мг полимера **2** интенсивно перемешивали с 50 мл раствора соли металла в соляной (для золота, платины, палладия, родия) или азотной (для серебра, ртути) кислоте. Концентрацию кислоты варьировали в пределах 0,1–5,0 моль/л, а содержание иона металла – в интервале 0,05–0,8 мг/мл. По окончании опыта полимер отделяли от раствора фильтрованием и промывали дистиллированной водой. Промывные воды объединяли с основным фильтратом и в них определяли остаточное содержание металлов спектрофотометрическим методом [20].

Измерение оптической плотности растворов осуществляли с помощью фотоколориметра КФК-2.

Статическую сорбционную емкость (ССЕ) полимера вычисляли как максимальное содержание металла в единице массы полимера в условиях насыщения по формуле $\text{CCE} = (\text{C}_0 - \text{C}_1)\text{V}/\text{m}$, где C_0 – начальная концентрация элемента в растворе (моль·л⁻¹), C_1 – конечная концентрация элемента в растворе при условии полного насыщения им взятой навески полимера (моль·л⁻¹), V – объем раствора (мл), m – масса полимера (г) [20].

Рассчитанные значения статических сорбционных емкостей (ССЕ) полимера **2** по отношению к исследованным элементам представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, полимер **2** имеет высокие значения ССЕ – 78–366 мг/г по отношению к исследованным элементам.

Равновесие сорбции по отношению к серебру достигается за 10 мин, с родием, платиной и палладием равновесие достигается за 60 мин, с золотом и ртутью – за 30 мин. Кинетические зависимости представляют собой типичные для данного процесса кривые, имеющие крутой участок в области 10–30 мин контакта раствора сорбата с полимером (рис. 1).

Таблица 1

Сорбционная активность полимера 2*

Ион металла	ССЕ мг/г
Pt(IV)	78
Pd(II)	235
Rh(III)	366
Au(III)	183
Ag(I)	270
Hg(II)	165

Примечание. *Среда 3М HNO₃ для Ag(I) и Hg(II) или 3М HCl для Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Fe(III), масса сорбента 50 мг. Время контакта сорбента с раствором сорбата 3 ч.

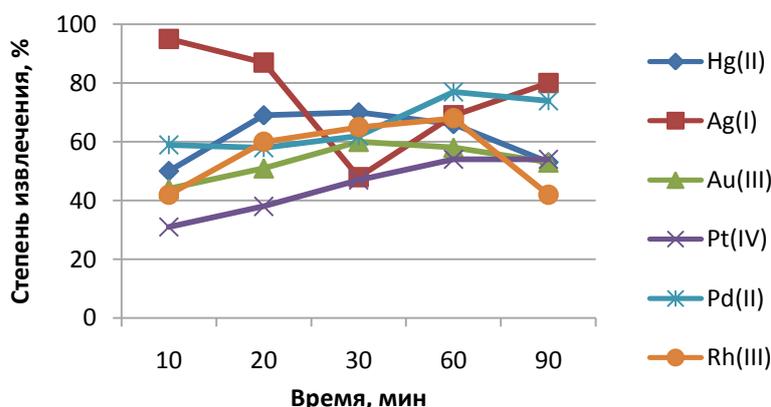


Рис. 1. Влияние времени на степень извлечения металлов полимером 2

Равновесие сорбции в зависимости от концентрации кислоты при взаимодействии с растворами ртути, серебра и золота достигается при 0,1 моль/л, а с растворами родия, платины и палладия при максимальной концентрации 5,0 моль/л (рис. 2).

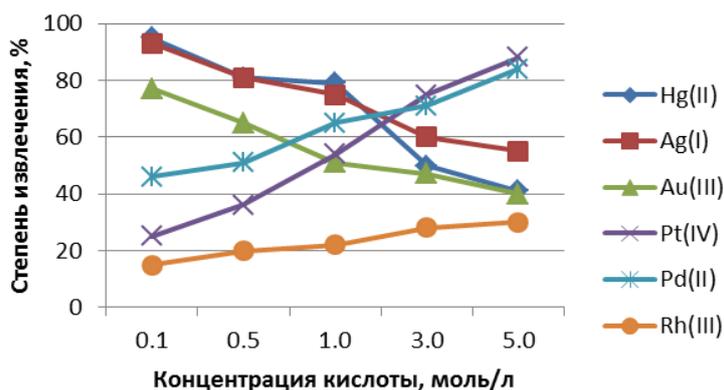
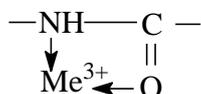


Рис. 2. Влияние концентрации кислоты на степень извлечения металлов полимером 2

Механизм сорбции, предположительно, реализуется за счет хелатного взаимодействия катиона металла (M⁺) с амидными группами полимера 2, например:



Органическая химия

Кроме сорбционной активности, синтезированные кремнийорганические соединения как мономерного, так и полимерного строения обладают металлохромными свойствами. Так, взаимодействие полимера **2** с солями благородных Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(IV), Rh(III) и тяжелых Hg(II) металлов сопровождается интенсивным специфическим окрашиванием (металлохромизмом). Металлохромными свойствами обладает и исходный мономер **1**.

Исследовались два условных вида тест-систем:

- бумага, модифицированная мономером **1** (индикаторная бумага);
- полимер **2** в виде порошка.

В ходе исследования устанавливали цвета, время появления цветной реакции, минимальные концентрации сорбатов и минимальные концентрации иммобилизованного на бумаге мономера, при которых начинает появляться окрашивание.

Так, при перемешивании полимера **2** с растворами солей металлов получены образцы, обладающие металлохромными свойствами (табл. 2).

Таблица 2

Цвет полимера **2** после контакта с исследованными металлами*

Ион металла	Цвет полимера 2
Pt(IV)	Коричневый
Pd(II)	Оранжевый
Rh(III)	Оранжевый
Au(III)	Бордовый
Ag(I)	Бежевый
Hg(II)	Желтый

Примечание. * Среда 3М HNO₃ для Ag(I) и Hg(II) или 3М HCl для Au(III), Pt(IV), Pd(II), Rh(III), Fe(III), масса сорбента 50 мг. Время контакта сорбента с раствором металла – 3 ч.

Путем обработки полосок фильтровальной бумаги 40%-ным раствором мономера **1** в эфире получены образцы, также обладающие металлохромными свойствами (табл. 3).

Таблица 3

Цвет индикаторной бумаги, модифицированной мономером **1**, после контакта с исследованными металлами

Ион металла	Концентрация металла г/л			
	0,1	0,5	0,8	1,0
Pt(IV)	Желтый			
Pd(II)	Бледно-оранжевый	Бледно-оранжевый	Оранжевый	Коричневый
Rh(III)	–	Розовый	–	Алый
Au(III)	Бледно-оранжевый	Бледно-оранжевый	Оранжевый	Оранжевый
Ag(I)	Бежевый			
Hg(II)	Белый			

Выводы

На основе 1-ацетилгуанидина и 3-триэтоксисилилпропиламина синтезированы новые карбофункциональные кремнийорганические соединения – N-[3-триэтоксисилил]-пропил]ацетилгуанидин (**1**) и поли-N-[3-силсесквиоксанил]пропил]ацетилгуанидин (**2**).

Полимер **2** изучен в качестве сорбента тяжелых Hg(II) и благородных Ag(I), Rh(III), Pd(II), Pt(IV), Au(IV) металлов. Статическая сорбционная емкость (CCE) полимера **2** по отношению к исследованным элементам составляет 78–366 мг/г.

Наряду с высокой сорбционной активностью соединения **1** и **2** обладают специфическими металлохромными свойствами.

Таким образом, соединения **1** и **2** могут быть использованы не только как эффективные сорбенты, но и как селективные металлохромные реагенты для разработки новых аналитических тест-методов.

Благодарности

Основные результаты получены с использованием оборудования Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Работа выполнена в рамках Интеграционной программы Иркутского научного центра СО РАН «Фундаментальные исследования и прорывные технологии как основа опережающего развития Байкальского региона и его межрегиональных связей».

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области в рамках научного проекта № 20-43-380001.

Литература

1. Воронков, М.Г. Кремнийорганические ионообменные и комплексообразующие сорбенты / М.Г. Воронков, Н.Н. Власова, Ю.Н. Пожидаев // ЖПХ. – 1996. – Т. 69, № 5. – С. 705–718.
2. Voronkov, M.G. Organosilicon Ion-exchange and Complexing Adsorbents / M.G. Voronkov, N.N. Vlasova, Yu.N. Pozhidaev // *Appl. Organomet. Chem.* – 2000. – V. 14, № 6. – P. 287–303. DOI:10.1002/(SICI)1099-0739(200006)14:6<287::AID-AOC989>3.0.CO;2-Y
3. Влияние условий гидролитической поликонденсации метилтрихлорсилана на сорбционные свойства образующихся кремнеполимеров / М.Г. Воронков, Ю.И. Муринов, Ю.Н. Пожидаев и др. // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 2000. – Т. 42, № 7. – С. 1175–1182.
4. Zaggout, Farid R. Uptake of Divalent Metal Ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} by Polysiloxane Immobilized Diamine Ligand System / Farid R. Zaggout, Issa M. El-Nahhal, Nizam M. El-Ashgar // *Anal. Lett.* – 2001. – V. 34. – № 2. – P. 247–266. DOI: 10.1081 / AL-100001577.
5. Marciniak, B. Ruthenium Catalyzed Cross-Metathesis Versus Silylative Coupling of Vinyl and Allyl Sulfides with Vinylsilanes / B. Marciniak, K. Dariusz, S. Krompiec // *J. Mol. Catal. A: Chemical.* – 2004. – V. 224, № 1–2. – P. 111–116. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.07.026
6. Кремнийорганический сорбент с дитиокарбаматными группами / Ю.Н. Пожидаев, Е.Н. Оборина, Л.И. Белоусова и др. // ДАН. – 2004. Т. 399. – Вып. 6. – С. 788–790. DOI: 10.1007/s10631-005-0005-6.
7. Leniec, A. Organosilicon Sulfides as Co-initiators in Photoinduced Free Radical Polymerization / A. Leniec, B. Jedrzejska, J. Paczkowski // *Polym. Bull.* – 2006. – V. 56. – P. 119–129. DOI: 10.1007/s00289-005-0477-z
8. Photochemical Synthesis of Ultrafine Organosilicon Particles from Trimethyl(2-propynyloxy)silane and Carbon Disulfide / H. Morita, R. Nozawa, Z. Bastl, J. Subrt and et al. // *Photochem. Photobiol. A: Chemistry.* – 2006. – V. 179. – P. 142–149.
9. Copper-Doped Silica Materials Silanized with Bis-(TriethoxySilylPropyl)Tetra Sulfide for Mercury Vapor Capture / D.E. Mayer, N. Meeks, S. Sikdar, D.E Meyer and et al. // *Energy & Fuels.* – 2008. – V. 22. – № 4. – P. 2290–2298. DOI: 10.1021/ef8001873.
10. Карбофункциональные кремнийорганические мономеры и полимеры: реагенты для тест-систем нового поколения / Н.Н. Власова, Е.Н. Оборина, О.Ю. Григорьева и др. // ДАН. – 2009. – Т. 429, вып. 2. – С. 196–200. DOI: 10.1134/S0012500809110044.
11. Improvement of Cytotoxicity of Titanocene-functionalized Mesoporous Materials by the Increase of the Titanium Content / G. N. Kaluderovic, D. Perez-Quintanilla, Z. Zizak and et al. // *Dalton Trans.* – 2010. – V. 39. – P. 2597–2608. DOI: 10.1039/b920051g.
12. Власова, Н.Н. Кремнийорганические производные дисульфида тиурама, проявляющие сорбционные и металлохромные свойства / Н.Н. Власова, Е.Н. Оборина, М.Г. Воронков // ДАН. – 2011. – Т. 439, вып. 2. – С. 1–4. DOI: 10.1134/S001250081107007X.
13. Gold Recovery from its Flotation Concentrate Using Acidic Thiourea Leaching and Organosilicon Polymer / A. Batnasan, B. Gunchin, N. Shirchinamji, A. Narankhuu and et al. // *Int. J. Soc. Mater. Eng. Res.* – 2014. – V. 20, № 1. – P. 29–34. DOI: 10.5188/ijsmr.20.29.
14. Organosilicon Ion-exchange and Complexing Adsorbents / N.N. Vlasova, E.N. Oborina, O.Yu. Grigoryeva, M.G. Voronkov // *Russ. Chem. Rev.* – 2013. – V. 82. – P. 449–464. DOI: 10.1070/RC2013v082n05ABEH004301
15. Versatile Synthesis of Thiol- and Amine-Bifunctionalized Silica Nanoparticles Based on the Ouzo Effect / S.J. Chiu, S.Y. Wang, H.C. Chou, Y.L. Ying-Ling Liu // *Langmuir.* – 2014. – V. 30, № 26. – P. 7676–7686. DOI: 10.1021/la501571u
16. Vlasova, N.N. Carbofunctional Sulfur-containing Organosilicon Compounds / N.N. Vlasova, M.S. Sorokin, E.N. Oborina // *Appl. Organomet. Chem.* – 2017. – V. 31, № 8. – P. e3668. DOI: 10.1002/aoc.3668.

17. Oborina, E.N. Increase in Selectivity of the Metallochromic Effect of Potential Test Systems Based on 3-(Triethoxysilyl)propylammonium Dithizonate / E.N. Oborina, S.N. Adamovich // *Russ. Chem. Bull.* – 2017. – V. 66. – P. 2290–2292. DOI: 10.1007/s11172-017-2016-0.
18. Adamovich, S.N. New Atranes and Similar Ionic Complexes. Synthesis, Structure, Properties / S.N. Adamovich // *Appl. Organometal. Chem.* – 2019. – e4940. DOI: 10.1002/aoc.4940.
19. Adamovich, S. N. Isoxazole Derivatives of Silatrane: Synthesis, Characterization, in Silico ADME Profile, Prediction of Potential Pharmacological Activity and Evaluation of Antimicrobial Action / S.N. Adamovich, E.V. Kondrashov, I.A. Ushakov, N.S. Shatokhina and et al. // *Appl. Organomet. Chem.* – 2020. – e5976. DOI: 10.1002/aoc.5976.
20. Золотов, Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
21. Zeiner, M. Field-Tests Versus Laboratory Methods for Determining Metal Pollutants in Soil Extracts / M. Zeiner, R. Pirkl, I. J. Cindrić // *Soil. Sediment. Contaminat.* – 2020. – V. 29, № 1. – P. 53–68. DOI: 10.1080/15320383.2019.1670136.
22. Coles, M.P. Bicyclic-guanidines, -Guanidates and -Guanidinium Salts: Wide Ranging Applications from a Simple Family of Molecules / M.P. Coles // *Chem. Commun.* – 2009. – P. 3659–3676. DOI: 10.1039/b901940e
23. Berlinck, R.G.A. The Chemistry and Biology of Organic Guanidine Derivatives / R.G.A. Berlinck, A.E.Trindade-Silva, M.F.C. Santos // *Nat. Prod. Rep.* – 2012. – V. 29. – P. 1382–1406. DOI: 10.1039/c2np20071f.
24. Pape, S. Iron Trichloride and Air Mediated Guanylation of Acylthioureas. An Ecological Route to Acylguanidines: Scope and Mechanistic Insights / S. Pape, P. Wessig, H. Brunner // *J. Org. Chem.* – 2016. – V. 81. – P. 4701–4712. DOI: 10.1021/acs.joc.6b00600.
25. Synthesis of Non-water Soluble Polymeric Guanidine Derivatives and Application in Preparation of Antimicrobial Regenerated Cellulose / C. Cao, K. Wu, W. Yuan, Y. Zhang // *Fibers and Polymers.* – 2017. – V. 18, № 6. – P. 1040–1047. DOI: 10.1007/s12221-017-6340-7.
26. Synthesis and Characterization of 2-(pyridin-2-yl)guanidine Derivatives and Their Metal Complexes as Potential Antibacterial Agents Using Phosphoryl Chloride / H. Pasdar, B.H. Saghavaz, R. Khadivi, M. Davallo // *Int. J. Pharm. Sci. Res.* – 2019. – V. 10(9). – P. 4304–4314. DOI: 10.13040/IJPSR.0975-8232.10(9).4304-14.

Оборина Елизавета Николаевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории галогенорганических соединений, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1; научный сотрудник, Иркутский научный центр СО РАН 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 134. E-mail: oborina@irioch.irk.ru

Налибаева Арайлым Муратовна – научный сотрудник, Институт топлива, катализа и электрохимии имени Д.В. Сокольского. 050010, г. Алматы, Республика Казахстан. E-mail: aray77@mail.ru

Виктория Германовна Федосеева – младший научный сотрудник лаборатории галогенорганических соединений, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1; младший научный сотрудник, Иркутский научный центр СО РАН 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 134. E-mail: vic_yol@mail.ru

Игорь Алексеевич Ушаков – кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории галогенорганических соединений, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1. E-mail: igor-papa71@mail.ru

Игорь Борисович Розенцвейг – доктор химических наук, заместитель директора, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1; доцент, Иркутский государственный университет, 664033, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 128. E-mail: i_roz@irioch.irk.ru

Адамович Сергей Николаевич – доктор химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории галогенорганических соединений, Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН. 664033, г. Иркутск, ул. Фаворского, 1; ведущий научный сотрудник, Иркутский научный центр СО РАН 664033, Иркутск, ул. Лермонтова, 134. E-mail: mir@irioch.irk.ru

Поступила в редакцию 24 сентября 2020 г.

SYNTHESIS, SORPTION AND METALLOCHROMY PROPERTIES OF ORGANOSILICON DERIVATIVES OF 1-ACETYLGUANIDINE

E.N. Oborina^{1,2}, oborina@irioch.irk.ru

A.M. Nalibayeva³, aray77@mail.ru

V.G. Fedoseeva^{1,2}, vic_yol@mail.ru

I.A. Ushakov¹, igor-papa71@mail.ru

I.B. Rozentsveig^{1,4}, i_roz@irioch.irk.ru

S.N. Adamovich^{1,2}, mir@irioch.irk.ru

¹ A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

² Irkutsk Scientific Center SB RAS, Irkutsk, Russian Federation

³ D.V. Sokolskiy Institute of Fuel, Catalysis and Electrochemistry, Almaty,
Republic Kazakhstan

⁴ Irkutsk State University, Irkutsk, Russian Federation

Increased interest in carbofunctional organosilicon monomers (silanes) and polymers (sil-sesquioxanes) is associated with the fact that these compounds are promising reagents and building blocks, materials for micro-electronics, agriculture and medicine, complexones, catalysts, and efficient sorbents. Thus, functional polysil-sesquioxanes surpass mineral and organic sorbents in sorption properties. Moreover, they have the highest chemical and thermal stability. Along with sorption activity carbofunctional organosilicon compounds of both monomeric and polymeric structures can possess metallochromic properties. All this paves the way for the large-scale development of analytical systems for the creation of new complex test methods for the determination, concentration and separation of metals from solutions. In the present study the functional monomer N-[3-(triethoxysilyl)propyl]acetylguanidine **1** was synthesized by the condensation reaction of 1-acetylguanidine and 3-triethoxysilyl-propylamine. Poly-N-[3-sil-sesquioxanyl]propyl]acetylguanidine **2** was obtained by hydrolytic polycondensation of compound **1**. The composition and structure of compounds **1** and **2** were confirmed by IR and ¹H NMR spectroscopy, as well as by elemental analysis. Polymer **2** was studied as a sorbent for ions of heavy metals, such as Hg (II), and noble metals Ag (I), Au (III), Rh (II), Pd (II), Pt (IV) from solutions of their salts in hydrochloric or nitric acid. For polymer **2**, the values of static sorption capacities have been calculated. The latter depend on the nature of the metal and have values from 78 mg/g (for platinum) to 366 mg/g for rhodium. The graphs of the degree of metal extraction depending on the sorption time and acid concentration have been plotted. A sorption mechanism is proposed, which is realized due to the chelate interaction of the metal cation (M⁺) with the amide groups of compounds **1** and **2**.

The interaction of monomer **1**, in the form of indicator paper, and polymer **2**, in the powder form, with salts of the studied metals is accompanied by intense specific coloration (metallochromy). Color tables of the samples after their contact with the Ag (I), Au (III), Pd (II), Pt (IV), Rh (III), Hg (II) salts are given.

Keywords: 1-acetylguanidine, 3-triethoxysilylpropylamine, carbofunctional organosilicon monomers, polyorganylsil-sesquioxanes, metals, sorbents, metallochromy.

Acknowledgment

The main results were obtained using the equipment of the Baikal Analytical Center for Collective use of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

The study was performed within the framework of the Integration Program of the Irkutsk Scientific Center, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences «Basic Research and Breakthrough Technologies as a Basis for the Advanced Development of the Baikal Region and Its Interregional Connections».

The reported study was funded by RFBR and the Government of the Irkutsk Region according to the research projects 20-43-380001.

References

- Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. [Organosilicon Ion-exchange and Complexing Sorbents]. *Russ. J. Appl. Chem.*, 1996, vol. 69, no 5, pp. 631–642. (in Russ.)
- Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. Organosilicon Ion-exchange and Complexing Adsorbents. *Appl. Organomet. Chem.*, 2000, vol. 14, no. 6, pp. 287–303. DOI:10.1002/(SICI)1099-0739(200006)14:6<287::AID-AOC989>3.0.CO;2-Y
- Voronkov M.G., Pozhidaev Yu.N., Murinov Yu.I., Anpilogova G.R., Kolyadina O.A. [The Effect of Conditions of the Hydrolytic Polycondensation of Methyltrichlorosilane on the Sorption Properties of Synthesized Siliconcontaining Polymers]. *Polymer Science. Series A*, 2000, vol. 42, no. 7, pp. 774–779. (in Russ)
- Zaggout Farid R., El-Nahhal Issa M., El-Ashgar Nizam M. Uptake of Divalent Metal Ions Cu^{2+} , Zn^{2+} , and Cd^{2+} by Polysiloxane Immobilized Diamine Ligand System. *Anal. Lett.*, 2001, vol. 34, no. 2, pp. 247–266. DOI: 10.1081 / AL-100001577
- Marciniec B., Dariusz K., Krompiec S. Ruthenium Catalyzed Cross-Metathesis Versus Silylative Coupling of Vinyl and Allyl Sulfides with Vinylsilanes. *J. Mol. Catal. A: Chemical*, 2004, vol. 224, no. 1–2, pp. 111–116. DOI: 10.1016/j.molcata.2004.07.026
- Pozhidaev Yu.N., Oborina E.N., Belousova L.I., Vlasova N.N., Voronkov M.G. [An Organosilicon Sorbent with Dithiocarbamate Groups]. *Doklady Chemistry*, 2004, vol. 399, pp. 250–252. (in Russ.)
- Leniec A., Jedrzejewska B., Paczkowski J. Organosilicon Sulfides as Co-initiators in Photoinduced Free Radical Polymerization. *Polym. Bull.*, 2006, vol. 56, pp. 119–129. DOI: 10.1007/s00289-005-0477-z
- Morita H., Nozawa R., Bastl Zd., Subrt J., Pola J. Photochemical Synthesis of Ultrafine Organosilicon Particles from Trimethyl(2-propynyloxy)silane and Carbon Disulfide. *Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 2006, vol. 179, pp. 142–149.
- Mayer D. E., Meeks N., Sikdar S., Meyer D. E., Hutson N. D., Hua D., Bhattacharyya D. Copper-Doped Silica Materials Silanized with Bis-(TriethoxySilylPropyl)Tetra Sulfide for Mercury Vapor Capture. *Energy & Fuels.*, 2008, vol. 22, no 4, pp. 2290–2298. DOI: 10.1021/ef8001873
- Vlasova N.N., Oborina E.N., Grigor'eva O.Yu., Voronkov M.G. [Carbofunctional Organosilicon Monomers and Polymers: Reagents for New Generation Test Systems]. *Doklady Chemistry*, 2009, vol. 429, no. 1, pp. 268–272. DOI: 10.1134/S0012500809110044 (in Russ.)
- Kaluderovic G.N., Perez-Quintanilla D., Zizak Z., Zorica D. Juranić Z.D., Gómez-Ruiz S. Improvement of Cytotoxicity of Titanocene-Functionalized Mesoporous Materials by the Increase of the Titanium Content. *Dalton Trans.*, 2010, vol. 39, pp. 2597–2608. DOI: 10.1039/b920051g
- Vlasova N.N., Oborina E.N., Voronkov M.G. [Organosilicon Derivatives of Thiuram Disulfide Showing Sorptive and Metallochromic Properties]. *Doklady Chemistry*, 2011, vol. 439, no. 1, pp. 190–193. DOI: 10.1134/S001250081107007X (in Russ.)
- Batnasan A., Gunchin B., Shirchinnamji N., Narankhuu A., Atsushi S., Kazutoshi H. Gold Recovery from its Flotation Concentrate using Acidic Thiourea Leaching and Organosilicon Polymer. *Int. J. Soc. Mater. Eng. Res.*, 2014, vol. 20, no 1, pp. 29–34. DOI: 10.5188/ijsmr.20.29
- Vlasova N.N., Oborina E.N., Grigoryeva O.Yu., Voronkov M.G. [Organosilicon Ion-exchange and Complexing Adsorbents]. *Russ. Chem. Rev.*, 2013, vol. 82, pp. 449–464. DOI: 10.1070/RC2013v082n05ABEH004301 (in Russ.)
- Chiu S.J., Wang S.Y, Chou H.C. Ying-Ling Liu Y.L., Hu T.M. Versatile Synthesis of Thiol- and Amine-Bifunctionalized Silica Nanoparticles Based on the Ouzo Effect. *Langmuir*, 2014, vol. 30, no. 26, pp. 7676–7686. DOI: 10.1021/la501571u
- Vlasova N.N., Sorokin M.S., Oborina E.N. Carbofunctional Sulfur-Containing Organosilicon Compounds. *Appl. Organomet. Chem.*, 2017, vol. 31, no. 8. pp. e3668. DOI: 10.1002/aoc.3668
- Oborina E.N., Adamovich S.N. [Increase in Selectivity of the Metallochromic Effect of Potential Test Systems Based on 3-(triethoxysilyl)propylammonium Dithizonate]. *Russ. Chem. Bull.*, 2017, vol. 66, pp. 2290–2292. DOI: 10.1007/s11172-017-2016-0 (in Russ.)
- Adamovich S.N. New Atranes and Similar Ionic Complexes. Synthesis, Structure, Properties. *Appl. Organometal. Chem.*, 2019, e4940. DOI: 10.1002/aoc.4940
- Adamovich S.N., Kondrashov E.V., Ushakov I.A., Shatokhina N.S., Oborina E.N., Vashchenko A.V., Belovezhets L.A., Rozentsveig I.B., Verpoort F. Isoxazole Derivatives of Silatrane: Synthesis,

- Characterization, in Silico ADME Profile, Prediction of Potential Pharmacological Activity and Evaluation of Antimicrobial Action. *Appl. Organomet. Chem.*, 2020, e5976. DOI: 10.1002/aoc.5976
20. Zolotov Yu.A., Tszin G.I., Dmitrienko S.G., Morosanov E.I. [Sorption Concentration from Solutions. Application in Inorganic Analysis]. *Moscow, Science Publ.*, 2007, 320 p. (in Russ.)
21. Zeiner M., Pirkl R., Cindrić I.J. [Field-Tests versus Laboratory Methods for Determining Metal Pollutants in Soil Extracts]. *Soil. Sediment. Contaminat.*, 2020, vol. 29, no. 1, pp. 53–68. DOI: 10.1080/15320383.2019.1670136.
22. Coles M.P. Bicyclic-Guanidines, -Guanidates and -Guanidinium Salts: Wide Ranging Applications from a Simple Family of Molecules. *Chem. Commun.*, 2009, pp. 3659–3676. DOI: 10.1039/b901940e
23. Berlinck R.G.A., Trindade-Silva A.E., Santos M.F.C. The Chemistry and Biology of Organic Guanidine Derivatives. *Nat. Prod. Rep.*, 2012, vol. 29, pp. 1382–1406. DOI: 10.1039/c2np20071f
24. Pape S., Wessig P., Brunner H. Iron Trichloride and Air Mediated Guanylation of Acylthioureas. An Ecological Route to Acylguanidines: Scope and Mechanistic Insights. *J. Org. Chem.*, 2016, vol. 81, pp. 4701–4712. DOI: 10.1021/acs.joc.6b00600
25. Cao C., Wu K., Yuan W., Zhang Y., Wang H. Synthesis of Non-water Soluble Polymeric Guanidine Derivatives and Application in Preparation of Antimicrobial Regenerated Cellulose. *Fibers and Polymers*, 2017, vol. 18, no.6, pp. 1040–1047. DOI: 10.1007/s12221-017-6340-7
26. Pasdar H., Saghavaz B.H., Khadivi R., Davallo M., Foroughifar N. Synthesis and Characterization of 2-(pyridin-2-yl)guanidine Derivatives and Their Metal Complexes as Potential Antibacterial Agents Using Phosphoryl Chloride. *Int. J. Pharm. Sci. Res.*, 2019, vol. 10(9), pp. 4304–4314. DOI: 10.13040/IJPSR.0975-8232.10(9).4304-14

Received 24 September 2020

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Синтез, сорбционные и металлохромные свойства кремнийорганических производных 1-ацетилгуанидина / Е.Н. Оборина, А.М. Налибаева, В.Г. Федосеева и др. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». – 2021. – Т. 13, № 1. – С. 78–87. DOI: 10.14529/chem210108

FOR CITATION

Oborina E.N., Nalibayeva A.M., Fedoseeva V.G., Ushakov I.A., Rozentsveig I.B., Adamovich S.N. Synthesis, Sorption and Metallochromy Properties of Organosilicon Derivatives of 1-Acetylguanidine. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Chemistry.* 2021, vol. 13, no. 1, pp. 78–87. (in Russ.). DOI: 10.14529/chem210108