



## ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 543.42

doi: 10.17308/sorpchrom.2024.24/12029

### **Синтез и физико-химические свойства 1-карбоксии-2-пергидро(1,3,5-дитиазин)/-5-илэтана при сорбции тяжелых, благородных и редкоземельных элементов**

**Ольга Д. Хорозова<sup>1</sup>, Юлия С. Дальнова<sup>1,2</sup>, Александр В. Бабкин<sup>3✉</sup>,  
Ирина М. Мельникова<sup>1,4</sup>, Анастасия С. Трящина<sup>1,3</sup>, Елизавета С. Шукман<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, Москва, Россия

<sup>2</sup>Государственный научно-исследовательский и проектный институт редкометаллической промышленности, Москва, Россия

<sup>3</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия,

A.V.Babkin93@yandex.ru✉

<sup>4</sup>Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Российской академии наук, Москва, Россия

**Аннотация.** В работе предложена лабораторная методика синтеза сорбента 1-карбоксии-2-пергидро(1,3,5-дитиазин)/-5-илэтана (КПДЭ). С использованием различных методов зарегистрирован ИК-спектр полученного соединения. Выявлены спектральные признаки для идентификации структуры 1-карбоксии-2-пергидро(1,3,5-дитиазин)/-5-илэтана в продуктах синтеза. Состав целевого соединения подтвержден также методом ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>13</sup>C и <sup>15</sup>N. Получена порошковая рентгенограмма 1-карбоксии-2-пергидро(1,3,5-дитиазин)/-5-илэтана. На основе проведенных сорбционных экспериментов показана возможность эффективного применения синтезированного сорбента в процессах селективного извлечения тяжелых, благородных и редкоземельных металлов из модельных и реальных многокомпонентных растворов. Проведена оценка возможности применения синтезированного сорбционного материала при адсорбции благородных металлов из реальных отработанных растворов аффинажного производства. Доказано, что присутствует выраженная селективность синтезированного материала, так как концентрации тяжелых металлов (например, никеля и свинца) в процессе сорбции при различных температурах изменяются незначительно, в то время как например золото, палладий и платина сорбируются практически со 100% эффективностью.

**Ключевые слова:** 1-карбоксии-2-пергидро(1,3,5-дитиазин)/-5-илэтан, селективность, аминотиоэфирные сорбенты, тяжелые и благородные металлы, редкоземельные элементы.

**Благодарности:** Авторы выражают благодарность коллективу Испытательного аналитико-сертификационного центра АО «Гиредмет» за проведение анализов на содержания компонентов в растворах. Также признательны Маричеву Г.В. из ИАТЭ НИЯУ МИФИ за помощь в проведении рентгенофазового анализа. Исследования методом ЯМР-спектроскопии соединений, синтезированных в данной работе, выполнен на приборе AVANCE II 300 МГц (BRUKER) в ЦКП «Центр исследования полимеров» ИСПМ РАН при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (тема № FFSM-FFSM-2021-0004)

**Для цитирования:** Хорозова О.Д., Дальнова Ю.С., Бабкин А.В., Мельникова И.М., Трящина А.С., Шукман Е.С. Синтез и физико-химические свойства 1-карбоксии-2-пергидро(1,3,5-дитиазин)/-5-илэтана при сорбции тяжелых, благородных и редкоземельных элементов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2024. Т. 24, № 1. С. 76-87. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12029>



Original article

## Synthesis and physicochemical properties of 1-carboxy-2-/perhydro(1,3,5-dithiazine)/-5-ylethane during the sorption of heavy, noble, and rare earth elements

Olga D. Khorozova<sup>1</sup>, Julia S. Dalnova<sup>1,2</sup>, Alexander V. Babkin<sup>3</sup>✉, Irina M. Melnikova<sup>1,4</sup>, Anastasia S. Tryastina<sup>1,3</sup>, Elizaveta S. Shukman<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Leading Research Institute of Chemical Technology, Moscow, Russia

<sup>2</sup>State Research and Design Institute of Rare Metal Industry, Moscow, Russia

<sup>3</sup>Lomonosov Moscow State University, Russia, A.V.Babkin93@yandex.ru✉

<sup>4</sup>Institute of Geology of Ore Deposits, Petrography, Mineralogy and Geochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

**Abstract.** This study proposes a laboratory procedure for the synthesis of the 1-carboxy-2-/perhydro(1,3,5-dithiazine)/-5-ylethane (CPDE) sorbent. The IR spectrum of the resulting compound was recorded using various methods. Spectral features were revealed for the identification of the structure of 1-carboxy-2-/perhydro(1,3,5-dithiazine)/-5-ylethane in the synthesis products. The composition of the target compound was also confirmed by <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N NMP-spectroscopy. An X-ray powder diffraction pattern of 1-carboxy-2-/perhydro(1,3,5-dithiazine)/-5-ylethane was obtained. Based on the sorption experiments, the potential for effective use of the synthesized sorbent in the processes of selective extraction of heavy, noble, and rare earth metals from model and real multicomponent solutions was shown. The possibility of using the synthesized sorption material for the adsorption of noble metals from real waste solutions of industries production was assessed. The significant selectivity of the synthesized material has been proven, since the concentrations of heavy metals (such as nickel and lead) during sorption at different temperatures changed slightly, while, for example, gold, palladium and platinum were sorbed with almost 100% efficiency.

**Keywords:** 1-carboxy-2-/perhydro(1,3,5-dithiazine)/-5-ylethane, selectivity, aminothioether sorbents, heavy and noble metals, rare earth elements.

**Acknowledgments:** The authors express their gratitude to the team of the Testing Analytical and Certification Center of AO Giredmet for conducting analyses of the content of components in solutions. We are also grateful to G.V. Marichev from the Obninsk Institute for Nuclear Power Engineering of the National Research Nuclear University MEPhI for assistance in conducting X-ray phase analysis. NMR spectroscopy studies of the compounds synthesized in this work were performed using an AVANCE II 300 MHz device (BRUKER) of the Centre for Collective Use "Centre for Polymer Research" of Enikolopov Institute of Synthetic Polymeric Materials of the Russian Academy of Sciences with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation (topic No. FFSM-FFSM-2021-0004)

**For citation:** Khorozova O.D., Dalnova Yu.S., Babkin A.V., Melnikova I.M., Tryastina A.S., Shukman E.S. Synthesis and physicochemical properties of 1-carboxy-2-/perhydro(1,3,5-dithiazine)/-5-ylethane during the sorption of heavy, noble, and rare earth elements. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2024. 24(1): 76-87. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2024.24/12029>

### Введение

На сегодняшний день вопросы эффективной комплексной очистки сточных вод различных технологических производств являются крайне актуальными [1]. При этом, в современных условиях редкоземельные металлы и материалы на их основе являются ключевым фактором в успешном развитии многих отраслей высокотехнологичного промышленного производства [2]. Редкоземельные и благородные металлы широко применяются

в различных сплавах, катализаторах, постоянных магнитах и многих других материалах и устройствах, принципы работы которых лежат в основе функционирования сенсоров, химических источников тока, объектов ядерной энергетики, современных медицинских устройств, систем навигации и позиционирования, оптических приборов и т.д. [3,4]. Современный спрос на редкоземельные металлы и материалы на их основе постоянно возрастает, и в ближайшие годы такая тенденция будет только усиливаться

[5,6]. Среди известных методов концентрирования редкоземельных элементов из водных растворов наиболее широко применяемыми являются флокуляция, коагуляция, ионный обмен, адсорбция, мембранная фильтрация, химическое осаждение, адсорбция и др. [7-10]. Именно применение методов сорбционного концентрирования позволяет наиболее эффективно извлекать целевые компоненты, особенно при низких начальных концентрациях в водных растворах [11].

В последние несколько лет динамичное развитие получили направления получения высокоэффективных сорбционных материалов для селективного извлечения ценных металлов из водных растворов [12]. Наиболее широко применяемыми из них являются наноструктурированные углеродные материалы (графен в различных степенях окисления и углеродные нанотрубки) и композиты на их основе [13-15], композиционные материалы на основе металлоорганических каркасов [16], цеолиты [17], различные полимерные материалы и композиты на их основе [2,18,19].

Ранее авторами уже была показана возможность эффективного применения дешевых и простых в получении материалов для предварительного сорбционного концентрирования редких и благородных металлов, что позволяло существенно повысить чувствительность современных аналитических методов анализа [5,20]. Используя различные сорбенты аминотиоэфирного ряда возможно производить селективное разделение на группы благородных металлов (БМ), тяжелых металлов (ТМ) и редкоземельных элементов (РЗЭ) в различных объектах техногенного и естественного происхождения. В связи с доказанной эффективностью практического применения аминотиоэфирных сорбентов [20] представляется важным проведение дальнейшей работы по расширению круга получаемых сорбционных материалов, а также оптимизации

методик их синтеза. Особенно важное значение при целевом формировании селективной адсорбционной структуры синтезируемых материалов имеет применение методов молекулярной спектроскопии на всех промежуточных этапах синтеза. Это позволяет характеризовать механизмы взаимодействия исходных компонентов и прогнозировать структуру целевого вещества. Именно поэтому целью настоящей работы являлось исследование строения и сорбционных свойств получаемого сорбента комплексом различных методов анализа.

### Экспериментальная часть

Синтез 1-карбоксит-2-/пергидро(1,3,5-дифтиазин)/-5-илэтана. Получение аминотиоэфирного сорбента проводили по следующей методике: в четырехгорлую колбу объемом 3 дм<sup>3</sup>, снабженную погружным термометром, обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, вносят 300 см<sup>3</sup> (3 М) перегнанного водного раствора формальдегида с концентрацией 30%, при постоянном перемешивании добавляют 75 г (1 М) глицина, вносят насыщенный раствор 480 г (2 М) кристаллического девятиводного сульфида натрия, выдерживают 20 часов при комнатной температуре, затем медленно, при перемешивании, по каплям добавляют концентрированную соляную кислоту до полной нейтрализации реакционной смеси, контролируя процесс таким образом, чтобы температура в реакционной смеси не была выше 40°C. Схематично процесс синтеза представлен на рисунке 1.

Полученную смесь выдерживают сутки при комнатной температуре, после чего выделившийся осадок отфильтровывают, промывают водой на фильтре, высушивают на воздухе при комнатной температуре. Получают ~38 г (21%) 1-карбоксит-2-/пергидро(1,3,5-дифтиазин)/-5-илэтана с температурой плавления (разло

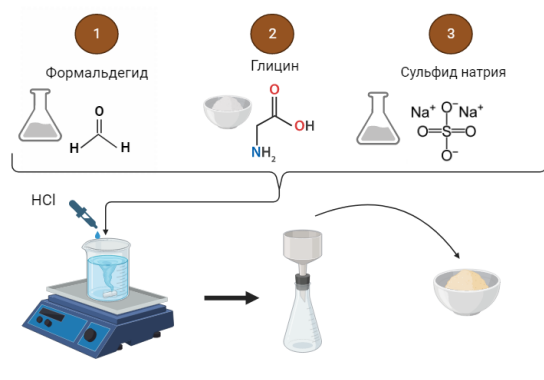


Рис. 1. Схема синтеза сорбента КПДЭ  
Fig. 1. The scheme for the synthesis of CPDE sorbent

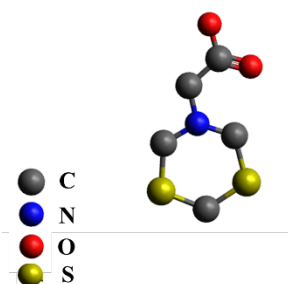


Рис. 2. Структура 1-карбокси-2-/пергидро(1,3,5-дитиазин)/-5-илэтана  
Fig. 2. Structure of 1-carboxy-2-/perhydro(1,3,5-dithiazine)/-5-ylethane

жения) 105-107°C. Структура синтезированного соединения представлено на рисунке 2.

Характеризация сорбента и промежуточных продуктов синтеза. Регистрация ИК-спектров была выполнена с помощью Фурье – спектрометра Prestige-21 фирмы «SHIMADZU» в диапазоне 4000-400 см<sup>-1</sup>. Проведение калибровки прибора, регистрация спектров, обработка результатов осуществлялась при помощи программного обеспечения IR Solution. Калибровка прибора по волновым числам осуществлялась с использованием полистирольной пленки. Перед началом работы регистрировали «фоновый» спектр в режиме ВКГ. Получение ИК спектров образцов осуществляли следующими способами:

-регистрировали ИК спектр пропускания в виде суспензии в нуйоле между оптическими окнами из NaCl в диапазоне частот 4000-600 см<sup>-1</sup>;

-методом таблетирования с оптически чистым бромидом калия;

-методом диффузного отражения с помощью приставки производства «PIKE TECHNOLOGIES».

Количество сканов варьировали от 60 до 100. Положение узких и одиночных полос определяли с точностью ±2см<sup>-1</sup>, для сложных полос с широким максимумом ±5см<sup>-1</sup>.

Фазовый состав образца исследовали методом рентгенофазового анализа на автоматизированном дифрактометре «ДРОН-4.0», в монохроматическом Cu k<sub>α</sub>-излучении. Съёмка проводилась в диапазоне углов 2θ от 10 до 95°. Расшифровка рентгенодифракционных данных, математическая обработка и фазовая диагностика образцов проводилась с использованием специализированного программного обеспечения «Match!» с открытой базой дифракционных данных COD, а также программного обеспечения «Diffrac.suite» с органической базой данных PDF-2.

Подтверждение предполагаемой структурной формулы осуществляли по ЯМР спектрам. Анализ выполнен на приборе AVANCE II 300 МГц (BRUKER). Измерения проводили для раствора в диметилсульфоксиде.

Сорбционные эксперименты проводили как с использованием модельных растворов (0.1М HCl) для оценки степени извлечения группы тяжелых металлов, так и с использованием реальных отработанных растворов аффинажного производства, предоставленных АО «Приокский завод цветных металлов» (г. Касимов). Время контакта сорбат/сорбент – 120 минут, соотношение массы навески к объёму раствора (Т:Ж) = 1:10000. Температу-

ратура растворов варьировалась в диапазоне от 20 до 100°C. Концентрацию извлекаемых компонентов в растворе до и после адсорбции оценивали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (iCAP 6300, Thermo Fisher Scientific).

### Обсуждение результатов

На рисунке 3 представлен ИК-спектр полученного сорбента КПДЭ.

В таблице 1 приведены основные частоты поглощения в ИК спектрах синтезированного соединения, подготовленного по разным методикам.

Как видно из таблицы 1, все основные частоты поглощения в ИК спектрах образца, подготовленного к анализу по различным методикам, совпадают в пределах точности регистрации ИК спектров, что не только свидетельствует об идентичности образцов, подготовленных с использованием разных методик пробоподготовки, но и дополнительно подтверждает выдвинутые предположения о структуре полученного соединения.

Интенсивная полоса поглощения средней ширины с максимумом при 1736 см<sup>-1</sup> отнесена к поглощению валентных колебаний группы С=О. Валентные антисимметричные колебания карбонильных групп в насыщенных алифатических кислотах проявляются вблизи 1760 см<sup>-1</sup> для мономеров и в диапазоне 1715-1680 см<sup>-1</sup> для димеров. В ИК спектрах 1-карбокси-2-/пергидро(1,3,5-дифтазин)/-5-илэтана значение валентных колебаний группы С=О существенно выше значений, характерных для димеров предельных алифатических карбоновых кислот, что может быть обусловлено более высокой прочностью связи С=О в сравнении с димерами насыщенных алифатических кислот.

В области проявления гидроксильных групп (2700-2500 см<sup>-1</sup>) наблюдаются малоинтенсивные полосы, что характерно для «связанных» карбоксильных группировок. Наблюдаются интенсивные полосы в диапазоне 1300-1200 см<sup>-1</sup>, которые

могут быть отнесены к поглощению валентных колебаний связей С-О в кислотах, а также в области поглощения деформационных колебаний связей ОН-групп в кислотах (970-840 см<sup>-1</sup>). Данная группа полос исчезает в ИК-спектрах образца после декарбонизации.

Наличие интенсивных полос ниже 1600 см<sup>-1</sup> в ИК спектре 1-карбокси-2-/пергидро(1,3,5-дифтазин)/-5-илэтана, может свидетельствовать о присутствии функциональных групп, содержащих гетероатомы. Интенсивные линии с максимумами при 1424, 1410 см<sup>-1</sup>, по-видимому, могут быть отнесены к валентным колебаниям С-N связей ввиду их высокой интенсивности. Колебания С-S проявляются в области 750-550 см<sup>-1</sup> в виде малоинтенсивных полос [28].

В области спектра 1300-625 см<sup>-1</sup> проявляются валентные колебания групп С-С, С-О, С-N, а также деформационные колебания. В результате сильного взаимодействия этих колебаний отнесение полос поглощения к отдельным связям зачастую проблематично. В то же время представленная совокупность характеристических полос позволила надежно идентифицировать 1-карбокси-2-/пергидро(1,3,5-дифтазин)/-5-илэтана в продуктах синтеза по различным методикам, определить отдельные примеси, установить методики, которые обеспечивают максимальный выход целевого продукта и минимальное содержание сторонних компонентов в целевом продукте.

В рамках работы был также проведен рентгенофазовый анализ синтезированного материала, представленный на рисунке 4.

Анализ дифрактограммы позволяет утверждать, что синтезированный сорбент имеет выраженную кристаллическую структуру. При определении фазового состава и сопоставлении рентгенограммы с органическими базами данных – идентификацию с имеющимися эталонными дифрактограммами провести не удалось. Таким образом можно говорить

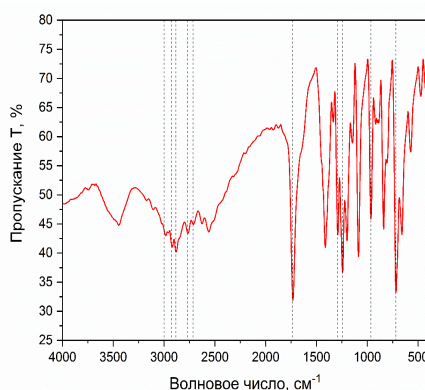


Рис. 3. ИК-спектр 1-карбокси-2-/пергидро(1,3,5-дитиазин)/-5-илэтана (суспензия в нуйоле)  
 Fig. 3. IR spectrum of 1-carboxy-2-/perhydro(1,3,5-dithiazine)/-5-ylethane (Nujol suspension)

Таблица 1. Основные частоты поглощения в ИК спектрах 1-карбокси-2-/пергидро(1,3,5-дитиазин)/-5-илэтана, подготовленного по разным методикам регистрации спектров  
 Table 1. Main absorption frequencies in the IR spectra of 1-carboxy-2-/perhydro(1,3,5-dithiazine)/-5-ylethane, prepared using different methods for recording spectra

Методика «пасты» в нуйоле	Методика прессования с KBr	Методика с использованием приставки диффузного отражения	Отнесение
Полосы поглощения нуйола	3000	3000	Валентные колебания С-Н-групп [21]
Полосы поглощения нуйола, 2770	2926	2926	Валентные колебания С-Н-групп [21]
	2885	2885	
2770	2770	2770	Валентные колебания «связанных» карбоксильных группировок [22]
2716	2716	2716	Валентные колебания «связанных» карбоксильных группировок [23]
2628	2628	2628	
2561	2561	2561	
1736	1737	1737	Валентные колебания группы С=О [24]
1350	1350	1350	Валентные колебания С-N [25]
1297	1296	1296	Валентные колебания связей С-О в кислотах [26]
1249	1250	1250	Валентные колебания связей С-О в кислотах [26]
965	964	965	Деформационные колебания связей ОН-групп в кислотах [27]
715	715	715	Валентные колебания С-Н [25]

о том, что синтезированная структура имеет смешанную кристаллическую фазу и потому не может быть отнесена к ранее исследованным методом рентгеновской дифракции соединениям.

Структура синтезированного сорбента была исследована при различных температурах методом спектроскопии ядерного магнитного резонанса, результаты представлены на рисунке 5.

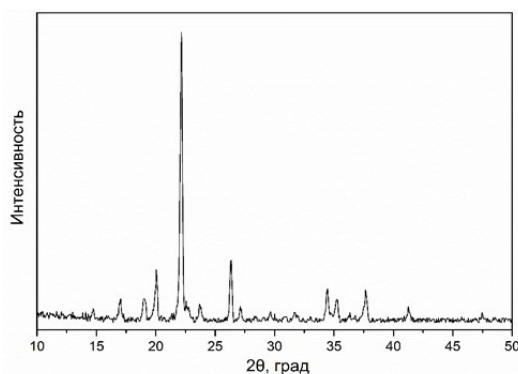


Рис. 4. Дифрактограмма порошка 1-карбоксы-2-/пергидро(1,3,5-дитиазин)/-5-илэтана  
Fig. 4. X-ray diffraction pattern of 1-carboxy-2-/perhydro(1,3,5-dithiazine)/-5-ylethane powder

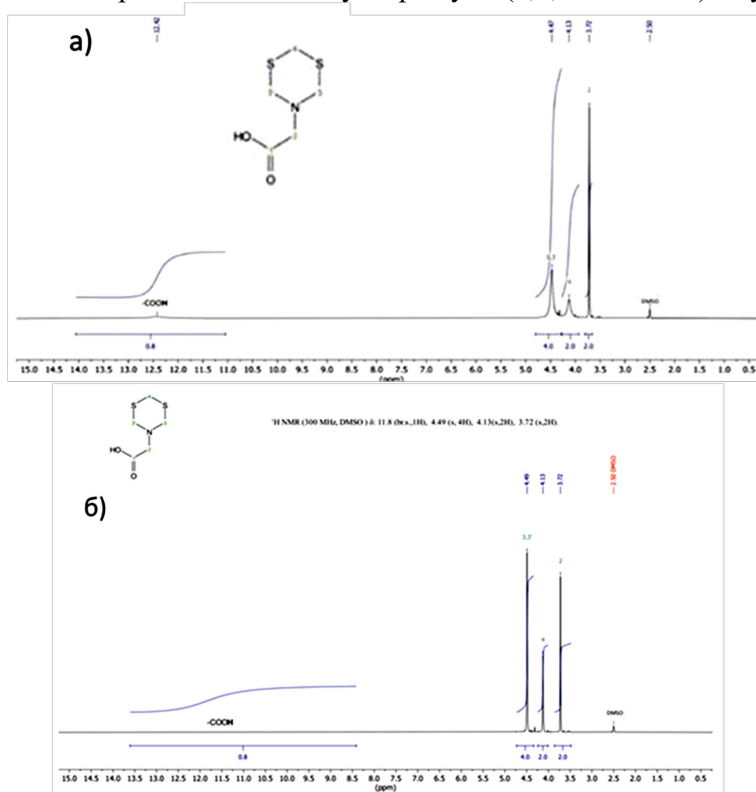


Рис. 5. Протонный спектр 1-карбоксы-2-/пергидро(1,3,5-дитиазин)/-5-илэтана при комнатной температуре (а) и при 323К (б)

Fig. 5. Proton spectrum of 1-carboxy-2-/perhydro(1,3,5-dithiazine)/-5-ylethane at room temperature (a) and at 323 K (b)

В спектре ЯМР-1H в области сильного поля наблюдается 3 синглета. Сигнал при 3.72 м.д. отвечает протонам, связанным с атомом углерода 2, расположенного между карбоксильной группой и третичным атомом азота. Сигналы при 4.13 и 4.47 м.д. соответствуют протонам при атомах углерода гетероцикла (атомы 4 и атомы 3,3' соответственно). Сигнал в области слабого поля при 12.42 м.д. соответствует протону карбоксильной

группы и уширен вследствие способности этого протона к обмену. В спектре при повышенной температуре (323 К) наблюдается аналогичный набор сигналов, однако мы можем наблюдать более сильное уширение пика протона карбоксильной группы. По-видимому, это связано со смещением равновесия реакции обмена протона. Предположительно это может свидетельствовать о возмож-



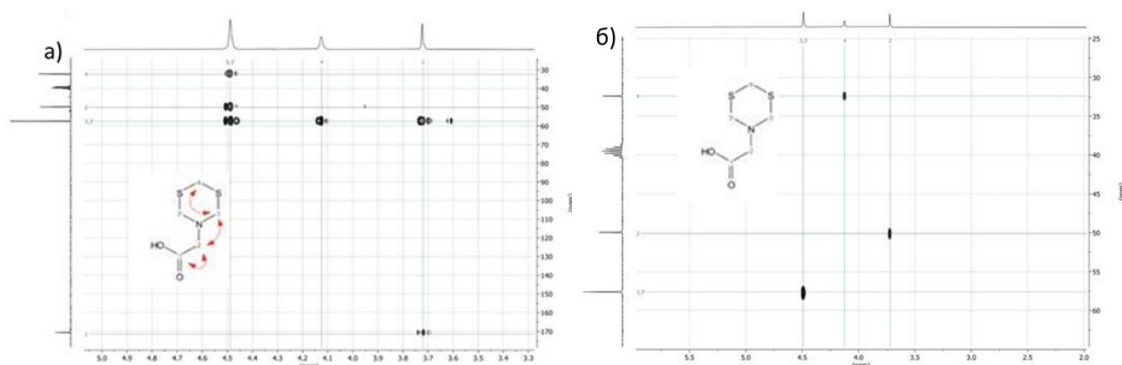


Рис. 6. Корреляция через несколько связей для углерода-13 (а) и корреляция углерода и протонов через прямые связи (б)

Fig. 6. Correlation via multiple bonds for carbon-13 (a) and correlation of carbon and protons via direct bonds (b)

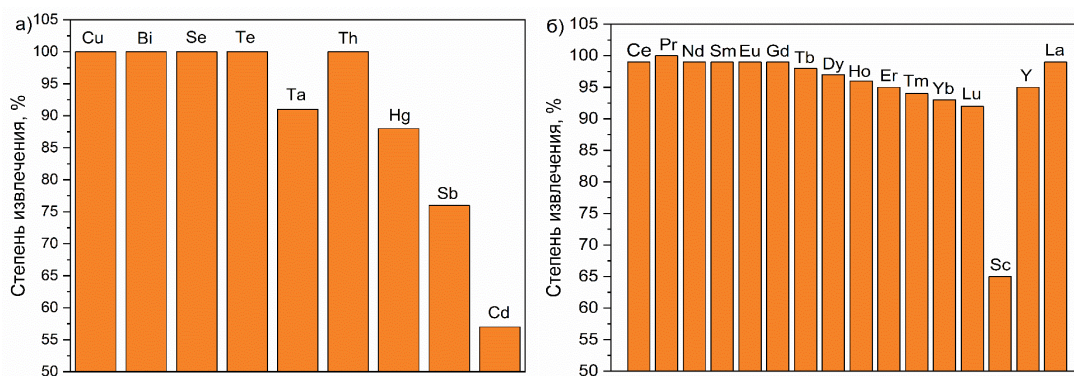


Рис. 7. Степень извлечения некоторых тяжелых металлов (а) и РЗЭ (б) сорбентом КПДЭ.

Условия извлечения тяжелых металлов: концентрация HCl (0.1 M);  $m_{\text{сорбента}}=0.1$  г;  $V_{\text{р-ра}}=10$  см<sup>3</sup>, время сорбции – 1.5 часа,  $T=80^{\circ}\text{C}$ , концентрация каждого элемента=0.2 ppm. Условия извлечения РЗЭ: концентрация (HF)= $10^{-3}$  масс.%,  $m_{\text{сорбента}}=0.1$  г,  $V_{\text{р-ра}}=10$  см<sup>3</sup>, время сорбции – 1.5 часа,  $T=80^{\circ}\text{C}$ , концентрация каждого элемента=0.5 ppm.

Fig. 7. The degree of extraction of some heavy metals (a) and REE (b) by the CPDE sorbent.

ности интенсификации процесса сорбционного концентрирования целевых компонентов путем повышения температуры раствора при сорбции.

Отнесение пиков было подтверждено с помощью двумерных спектров HSQC (корреляция через одну связь) и HMBS (корреляция через несколько связей). По представленной выборке спектров однозначно устанавливается набор «соседей» для каждого из атомов в исследуемой структуре (рисунок 6).

Анализ представленных спектров подтверждает предположения о расположении атомов и природе образуемых связей в структуре синтезированного сорбента. Таким образом, с использованием раз-

личных взаимодополняющих методов характеристики были подтверждены предположения о структуре и составе синтезированного материала.

Полученный сорбент испытывали на сорбцию благородных металлов, группы тяжелых металлов, группы редкоземельных элементов. По предварительному анализу структуры полученного адсорбента предполагалось, что механизм его действия будет подобен комплексообразованию катионов металлов с этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТУК) за счет наличия карбоксильной группы в составе молекулы.

В рамках работы были проведены исследования возможности эффективного



Таблица 2. Извлечение БМ сорбентом КПДЭ из реальных отработанных растворов аффинажных производств.

Table 2. Extraction of NM using CPDE sorbent from real waste solutions of refining industries.

Концентрация	Ag	Au	Pd	Pt	Rh	Ir	Ru	Fe	Ni	Zn	Mn	Pb
в исходном растворе, мг/дм <sup>3</sup>	23.4	19.8	46.4	69.7	15.1	21.0	4.5	9.8	42.5	9.6	4.2	3.9
в растворе после сорбции, (T=20°C), мг/дм <sup>3</sup>	0.00	0.01	0.00	14.8	15.0	20.9	4.2	9.9	42.5	9.5	4.2	3.9
в растворе после сорбции, T=100°C, мг/дм <sup>3</sup>	0.00	0.00	0.00	0.08	<1.0*	<1.0*	1.3	9.6	42.5	9.5	4.2	3.8

\*меньше предела обнаружения

извлечения тяжелых металлов и редкоземельных элементов из модельных слабокислых водных растворов. Результаты представлены на рисунке 7.

Результаты проведенных экспериментов позволяют утверждать, что использование синтезированного сорбента позволяет крайне эффективно извлекать благородные и редкоземельные металлы из слабокислых водных растворов. Степень извлечения по многим целевым компонентам превышает 95%. Наименьшую степень извлечения среди некоторых типов тяжелых металлов (рисунок 7 (а)) демонстрирует кадмий, а в ряду редкоземельных элементов все компоненты (кроме скандия) извлекаются с эффективностью более 90%. Дальнейший этап работ был направлен на оценку возможности применения синтезированного сорбента в реальных условиях эксплуатации.

В таблице 2 представлены результаты адсорбции различных металлов из отработанных растворов аффинажных производств. Установлено, что синтезированный сорбент – КПДЭ способен эффек-

тивно образовывать комплексные соединения с благородными металлами при сорбции.

Очевидна выраженная селективность синтезированного материала, так как концентрации тяжелых металлов (например, никеля и свинца) в процессе сорбции при различных температурах изменяются незначительно, в то время как, например, золото, палладий и платина сорбируются практически со 100% эффективностью. Важно также отметить, что при повышении температуры раствора все представители группы благородных металлов демонстрируют значительное увеличение степени извлечения. Это дополнительно подтверждает выдвинутые предположения о увеличении активности протона карбоксильной группы, что может способствовать интенсификации процессов комплексообразования и росту сорбционных характеристик.

### Заключение

В лабораторных условиях авторами разработана оригинальная технология получения сорбентов на основе реакции тиометилирования аминсоединений,



позволяющая получать продукты гетероциклического строения, содержащие серу и азот. Сорбционные свойства полученных таким методом сорбентов соответствуют ведущим мировым аналогам. Изучение процессов сорбции РЗЭ из модельных растворов показало эффективность применения сорбента 1-карбоксии-2-/пергидро(1,3,5-дифтазин)/-5-илэтана. Использование разработанного типа сорбента позволяет производить достаточно четкое разделение на группы БМ, ТМ, РЗЭ в различных объектах техногенного и естественного происхождения, что потенциально имеет уникальное значение для эффективного решения многих практических задач.

Для полученного нового сорбента 1-карбоксии-2-/пергидро(1,3,5-дифтазин)/-5-илэтана зарегистрированы ИК спектры. Установлен набор частот поглощения в ИК-диапазоне для использования в качестве спектрального признака 1-карбоксии-2-/пергидро(1,3,5-дифтазин)/-5-илэтана

#### Список литературы/References

1. Ioannis Anastopoulos, Amit Bhatnagar, Eder C. Lima Adsorption of rare earth metals: A review of recent literature. *Journal of Molecular Liquids*. 2016; 221: 954-962. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.06.076>
2. Negrea A., Gabor A., Davidesc, C.M. Rare Earth Elements Removal from Water Using Natural Polymers. *Sci Rep*, 2018; 8: 316 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-017-18623-0>
3. Ashour Radwa M., El-sayed Ramy, Abdel-Magied Ahmed F., Abdel-khalek Ahmed A., Ali M.M., Forsberg Kerstin, Uheida A., Muhammed Mamoun, Dutta Joydeep Selective separation of rare earth ions from aqueous solution using functionalized magnetite nanoparticles: kinetic and thermodynamic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2017; 327: 286-296, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.101>
4. Simon M. Jowitt, Timothy T. Werner, Zehan Weng, Gavin M. Mudd, Recycling of the rare earth elements, *Current Opinion in*

применительно к идентификации целевого соединения в продуктах синтеза. Зарегистрированы протонный спектр при комнатной температуре, протонный спектр при температуре 50°C и ЯМР спектр на ядрах  $^{13}\text{C}$ . Методом ЯМР-спектроскопии подтверждено предполагаемое строение 1-карбоксии-2-/пергидро(1,3,5-дифтазин)/-5-илэтана. Получена рентгенограмма синтезированного соединения. Показана возможность эффективного применения синтезированного материала в сорбционных процессах для извлечения тяжелых, благородных и редкоземельных элементов.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

- Green and Sustainable Chemistry*, 2018; 13: 1-7. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.02.008>
5. Dal'nova O.A., Baranovskaya V.B., Dal'nova Y.S. New Complexing Polymer Aminothioether Sorbents in the Analytical Control of Recyclable Metal-Containing Raw Material of Rare and Noble Metals. *J Anal Chem*. 2018; 73: 221-227. <https://doi.org/10.1134/S1061934818030036>
6. Galhoum A.A., Mafhouz M.G., Abdel-Rehem S.T., Gomaa N.A., Atia A.A., Vincent T., Guibal E. Cysteine-Functionalized Chitosan Magnetic Nano-Based Particles for the Recovery of Light and Heavy Rare Earth Metals: Uptake Kinetics and Sorption Isotherms. *Nanomaterials* 2015; 5: 154-179. <https://doi.org/10.3390/nano5010154>
7. Yanfei Xiao, Li Huang, Zhiqi Long, Zongyu Feng, Liangshi Wang Adsorption ability of rare earth elements on clay minerals and its practical performance. *Journal of Rare Earths*, 2016; 34(5): 543-548. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(16\)60060-1](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(16)60060-1)
8. Feiping Zhao, Eveliina Repo, Yong Meng, Xueting Wang, Dulin Yin, Mika Sillanpää, An EDTA- $\beta$ -cyclodextrin material for the



- adsorption of rare earth elements and its application in preconcentration of rare earth elements in seawater. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2016; 465: 215-224. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.11.069>
9. Yoshio Takahashi, Xavier Châtellier, Keiko H. Hattori, Kenji Kato, Danielle Fortin, Adsorption of rare earth elements onto bacterial cell walls and its implication for REE sorption onto natural microbial mats. *Chemical Geology*, 2005; 219(1-4): 53-67. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2005.02.009>
10. Khawassek Y.M., Eliwa A.A., Haggag E.S.A. Adsorption of rare earth elements by strong acid cation exchange resin thermodynamics, characteristics and kinetics. *SN Appl. Sci.* 2019; 1: 51. <https://doi.org/10.1007/s42452-018-0051-6>
11. Talles Barcelos da Costa, Meuris Gurgel Carlos da Silva, Melissa Gurgel Adeodato Vieira, Recovery of rare-earth metals from aqueous solutions by bio/adsorption using non-conventional materials: a review with recent studies and promising approaches in column applications, *Journal of Rare Earths*, 2020; 38(4): 339-355. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2019.06.001>
12. Xia Xu, Jiao Zou, Xiao-Ru Zhao, Xin-Yu Jiang, Fei-Peng Jiao, Jin-Gang Yu, Qi Liu, JieTeng, Facile assembly of three-dimensional cylindrical egg white embedded graphene oxide composite with good reusability for aqueous adsorption of rare earth elements, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019; 570: 127-140. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.03.022>
13. Shuangyou Bao, Yingjun Wang, Zongsu Wei, Weiwei Yang, Yongsheng Yu, Highly efficient recovery of heavy rare earth elements by using an amino-functionalized magnetic graphene oxide with acid and base resistance, *Journal of Hazardous Materials*, 2022; 424(A): 127370. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127370>
14. Babkin A.V., Zakharchenko E.A., Neskornomnaya E.A., Ryzhenkova M.A. Composite aerogels based on reduced graphene oxide decorated with iron oxide nanoparticles for the sorption of heavy and rare earth metals from multicomponent solutions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2022; 22(5): 650-658. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2022.22/10686>
15. Zhang Y., Zheng X., Bian T. Phosphorylated-CNC/MWCNT thin films-toward efficient adsorption of rare earth La(III). *Cellulose*, 2020; 27: 3379-3390. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03012-0>
16. Liang Zhao, Xiaoguang Duan, Muhammad R. Azhar, Hongqi Sun, Xiangchen Fang, Shaobin Wang, Selective adsorption of rare earth ions from aqueous solution on metal-organic framework HKUST-1, *Chemical Engineering Journal Advances*, 2020; 1: 100009. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.100009>
17. Bin Ji, Wencai Zhang, Adsorption of cerium (III) by zeolites synthesized from kaolinite after rare earth elements (REEs) recovery, *Chemosphere*, 2022; 303(1): 134941. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.134941>
18. Md Lutfor Rahman, Tapan Kumar Biswas, Shaheen M. Sarkar, Mashitah M. Yusoff, Mohd Sani Sarjadi, Sazmal E. Arshad, Baba Musta, Adsorption of rare earth metals from water using a kenaf cellulose-based poly(hydroxamic acid) ligand, *Journal of Molecular Liquids*, 2017; 243: 616-623. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2017.08.096>
19. Donatien Gomes Rodrigues, Sophie Monge, Stéphane Pellet-Rostaing, Nicolas Dacheux, Denis Bouyer, Catherine Faur, A new carbamoylmethylphosphonic acid-based polymer for the selective sorption of rare earth elements, *Chemical Engineering Journal*, 2019; 371: 857-867. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.04.026>
20. Afonin M.V., Simanova S.A., Burmistrova N.M. Sorption recovery of platinum(II) and platinum(IV) chloro complexes with a heterochain sulfur-containing sorbent. *Russ J Appl. Chem.*, 2008; 81: 1933-1938. <https://doi.org/10.1134/S1070427208110128>
21. Grinvald I.I., Kalagae, I.Y., Petukhov A.N. Association of Haloforms in Condensed and Gas Phases. Ir Spectroscopy and Dft Calculations. *J Struct Chem.*, 2018; 59: 313-320. <https://doi.org/10.1134/S0022476618020087>
22. Wenhua Geng, Tsunenori Nakajima, Hirokazu Takanashi, Akira Ohki, Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by



Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry, *Fuel*, 2009; 88(1): 139-144. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2008.07.027>

23. Neskornomnaya E.A., Khamizov R.K., Melezhyk A.V., Memetova A.E., Mkrtschan E.S., Babkin A.V. Adsorption of lead ions ( $Pb^{2+}$ ) from wastewater using effective nanocomposite GO/CMC/FeNPs: Kinetic, isotherm, and desorption studies, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022; 655: 130224. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130224>

24. Anna Pielesz, Dorota Biniś, Wioletta Waksmańska, Rafał Bobiński, Lipid bands of approx.  $1740\text{ cm}^{-1}$  as spectral biomarkers and image of tissue oxidative stress, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2023; 286: 121926. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2022.121926>

25. Wahyuningsih et al. Indigo Dye Derived from Indigofera Tinctoria as Natural

Food Colorant. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2017; 193: 012048. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/193/1/012048>

26. Moore M.H., Khanna R.K., Infrared and mass spectral studies of proton irradiated  $H_2O + CO_2$  ice: Evidence for carbonic acid, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*, 1991; 47(2): 255-262. [https://doi.org/10.1016/0584-8539\(91\)80097-3](https://doi.org/10.1016/0584-8539(91)80097-3)

27. Cassanas G., Morssli M., Fabrègue E., Bardet L. Vibrational spectra of lactic acid and lactates. *J. Raman Spectrosc.*, 1991; 22: 409-413. <https://doi.org/10.1002/jrs.1250220709>

28. Mezzetti A., Seo D., Leibl W. Time-resolved step-scan FTIR investigation on the primary donor of the reaction center from the green sulfur bacterium *Chlorobium tepidum*. *Photosynthesis Research*. 2003; 75: 161-169. <https://doi.org/10.1023/A:1022867317267>

### Информация об авторах / Information about the authors

**О.Д. Хорозова** – к.х.н., в.н.с. АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, Россия

**Ю.С. Дальнова** – ведущий инженер-технолог, АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии», Москва, Россия

**А.В. Бабкин** – к.т.н., н.с., Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

**И.М. Мельникова** – младший научный сотрудник, АО «Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии» Москва, Россия

**А.С. Тряцкина** – стажер-исследователь, АО Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии, Москва, Россия

**Е.С. Шукман** – к.х.н., начальник испытательного аналитико-сертификационного центра АО «Гиредмет», Москва, Россия

**O.D. Khorozova** – Ph.D., leading researcher JSC “Leading research institute of chemical technology”, Moscow, Russia, e-mail: [horozova.olga@mail.ru](mailto:horozova.olga@mail.ru)

**Yu.S. Dalnova** – Leading Process Engineer JSC “Leading research institute of chemical technology”, Moscow, Russia, e-mail: [u.dalnova@mail.ru](mailto:u.dalnova@mail.ru)

**A.V. Babkin** – Ph.D. Researcher, Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russia, ORCID: 0000-0001-9786-1998, e-mail: [A.V.Babkin93@yandex.ru](mailto:A.V.Babkin93@yandex.ru)

**I.M. Melnikova** – junior researcher JSC “Leading research institute of chemical technology”, Moscow, Russia, e-mail: [irina.sokolova95@yandex.ru](mailto:irina.sokolova95@yandex.ru)

**A.S. Tryastsina** – trainee researcher, JSC “Leading research institute of chemical technology”, Moscow, Russia, e-mail: [anastasi.tryastsina@gmail.com](mailto:anastasi.tryastsina@gmail.com)

**E.S. Shukman** – Ph.D., Head of the Testing Analytical and Certification Center of Giredmet JSC, Moscow, Russia, e-mail: [ESKoshel@rosatom.ru](mailto:ESKoshel@rosatom.ru)

Статья поступила в редакцию 09.08.2023; одобрена после рецензирования 06.11.2023; принята к публикации 15.11.2023.

The article was submitted 09.08.2023; approved after reviewing 06.11.2023; accepted for publication 15.11.2023.