

РНФ № 14-13-00136 "Полимерные и гибридные полимер-неорганические материалы на основе полисахаридов для сорбции и катализа" (руководитель Братская С.Ю.) 2014-2016

Проект направлен на установление корреляций «структура – комплексообразующие свойства – редокс свойства в процессах синтеза металлических наночастиц» для хитозана и ряда его производных, Льюисовская основность и хелатирующая способность которых направленно регулируется за счет введения функциональных групп по донорности отличных от amino- и гидроксильной группы, а пространственная структура за счет применения разных сшивающих агентов и регулирования степени сшивки. Актуальность направления обусловлена растущим интересом к использованию возобновляемого природного сырья для получения высокотехнологичных продуктов и большими перспективами использования хитозана для применения в технологиях водоподготовки и ремедиации окружающей среды; развитию методов «зеленой химии» для получения наночастиц и гибридных материалов для широкого спектра областей применения - от фототермальной терапии до катализа; созданию селективных сорбционных материалов для разделения и концентрирования ионов в химическом анализе.

В результате реализации проекта на основании сравнительного анализа полученных из сорбционных данных параметров аффинности ряда производных к ионам благородных и переходных металлов и энергий образования комплексов с мономерными фрагментами соответствующих полимерных лигандов, рассчитанных квантовохимическими методами в рамках теории функционала плотности, будет предложена наиболее вероятная модель комплексообразования для различных производных хитозана. Для получения детальной информации о кинетических свойствах сорбентов на основе хитозана и его производных будет разработан новый теоретический подход к кинетике сорбции из раствора с учетом дисперсии физико-химических свойств реальных (неоднородных) сорбентов. Учитывая более высокую стоимость природных полимеров, в рамках проекта впервые будет проведен сравнительный анализ сорбционных свойств производных, содержащих идентичные функциональные заместители в цепи хитозана и синтетических полимеров (полиаллиламина и полиэтиленimina).

Химизм и кинетика восстановления ионов $[AuCl_4]^-$ в растворах хитозана, его азотсодержащих и карбоксильных производных будут впервые исследованы с применением метода ЯМР спектроскопии для идентификации продуктов деструкции полимерной цепи, будут установлены зависимости характеристик (размер, полидисперсность, форма) получаемых наночастиц от концентрации полимера и условий

восстановления (концентрация кислоты, отношение металл/лиганд). Методом "in situ" восстановления ионов металлов-прекурсоров, предварительно сорбированных в полимерных матрицах на основе производных хитозана, отличающихся природой и содержанием функциональных групп, будут синтезированы полимер/неорганические материалы, содержащие наночастицы благородных и переходных металлов, а также биметаллические частицы. Каталитические свойства полученных материалов в процессах гидрирования нитро- и карбонильных соединений, гидродегидрохлорирования хлорфенолов, а также в реакциях кросс-сочетания будут исследованы с применением методов ионо-обменной хроматографии, ГЖХ и ВЭЖХ.

Полученный массив данных позволит сформулировать критерии выбора наиболее подходящих производных для получения сорбентов ионов благородных металлов, селективного концентрирования и разделения в количественном анализе, а также для использования в качестве носителей катализаторов для практического применения в технологиях очистки воды от нитратов и хлорорганических соединений.

Публикации

1. А.В.Межаев, М.Г.Первова, А.С.Казаков, С.Ю.Братская, А.В.Пестов «Гидрирование алкенов и их производных в присутствии наноразмерного металлического иридия»// Журнал органической химии. - 2015. - № 2. - С. 289-290
2. Yu. A. Azarova, A.V. Pestov, A. Yu. Ustinov, S. Yu. Bratskaya «Application of chitosan and its N-heterocyclic derivatives for preconcentration of noble metal ions and their determination using atomic absorption spectrometry»// Carbohydrate Polymers 134 (2015) 680–686
3. Pestov A., Nazirov A., Modin E., Mironenko A., Bratskaya S. Mechanism of Au(III) reduction by chitosan: Comprehensive study with C-13 and H-1 NMR analysis of chitosan degradation products//Carbohydrate Polymers, 2015 (117) 70-77
4. Portnyagin A. S., Bratskaya S. Yu., Pestov A. V., Voit A. V. "Binding Ni(II) ions to chitosan and its N-heterocyclic derivatives: Density functional theory investigation"// Computational and Theoretical Chemistry, 2015, V. 1069, 4-10.