

УДК 544.723 + 547.458.68

А.Н. Швец, Л.А. Белякова

**АДСОРБЦИЯ РТУТИ (II) ИЗ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ  
НА ПОВЕРХНОСТИ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОВ \***

Синтезированы органокремнеземы, содержащие в поверхностном слое силанольные, аминопропильные и  $\beta$ -циклодекстриновые группы; определен химический состав и рассчитаны константы ионизации активных центров их поверхности. Изучена адсорбция Hg (II) из разбавленных растворов в зависимости от времени контакта с органокремнеземами и концентрации растворов нитрата ртути. С помощью ИК-спектроскопии, химического и элементного анализа, а также адсорбционных измерений установлено, что основными центрами адсорбции ртути (II) являются химически закрепленные группы бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина. Результатом адсорбции катионных форм ртути (II) является образование в поверхностном слое  $\beta$ -циклодекстринсодержащего органокремнезема супрамолекулярных структур состава [Hg] : [Br] : [ $\beta$ -CD] = 4:8:1.

Взаимодействие циклодекстринов со многими органическими соединениями изучено достаточно подробно [1, 2], в то время как систематические исследования комплексообразования с ионами металлов в литературе отсутствуют. Несомненный интерес представляет изучение адсорбционной специфичности циклодекстринов по отношению к ионам тяжелых металлов, например, ртути. Для практических целей наиболее пригодны нерастворимые циклодекстрины. В связи с этим большое внимание уделяется получению модифицированных водонерастворимых циклических олигосахаридов, переводу циклодекстринов в нерастворимое состояние путем получения циклодекстринсодержащих материалов с помощью импрегнирования и полимеризации соответствующих мономеров [1—3].

Альтернативным способом получения нерастворимых циклодекстринов может быть их химическая иммобилизация на поверхности неорганических носителей. Химическое закрепление циклодекстринов на поверхности высокодисперсных непористых и широкопористых неорганических носителей имеет преимущества по сравнению с другими способами иммобилизации, например, геометрическая и структурная однородность центров адсорбции, высокая скорость достижения равновесия. Поскольку соединения ртути имеют высокую токсичность, актуальным является создание новых ад-

сорбентов для количественного экспресс-анализа примесей ртути в воде и пищевых продуктах, а также для эффективного ее извлечения из разбавленных водных растворов.

В данной работе изучено влияние химической иммобилизации бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина (Br-Ts- $\beta$ -CD) на адсорбционную способность аморфного широкопористого кремнезема по отношению к ионам Hg (II). Бромпроизводное гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина синтезировал С.В. Рябов.

Макропористый аморфный кремнезем — силихром С-120 с удельной поверхностью 118 м<sup>2</sup>/г, средним диаметром пор 40 нм и концентрацией силанольных групп 0.4 ммоль/г служил исходным кремнеземным адсорбентом.

Инфракрасные спектры регистрировали на однопучковом ИК-спектрофотометре с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet NEXUS в интервале частот 4000—400 см<sup>-1</sup>. Для записи ИК-спектров пресовали пластинки адсорбентов массой 30 мг, давление пресования 10<sup>8</sup> Па.

Элементный анализ выполняли на приборе Elemental Analyzer EA 1110 (табл. 1).

Концентрацию силанольных групп в изученных адсорбентах определяли по хемосорбции диметилхлорсилана, аминопропильных групп — с помощью рН-титрования (иономер I-120.1), а также

\* Работа выполнена при финансовой поддержке Европейской комиссии (грант ICA2-СТ-10052) и комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины “Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии” (N 0103U006289).

термогравиметрического анализа (термоанализатор Q-1500 D), как и содержание иммобилизованного  $\beta$ -циклодекстрина [4].

Величины констант ионизации функциональных групп кремнеземных адсорбентов (табл. 2) определяли по результатам потенциометрического титрования навесок кремнезема (0.1 г) растворами 0.1 М NaOH (0.1 М HCl) с постоянной ионной силой  $I=0.1$ , используя уравнение Гендерсона-Гассельбаха:  $pK = pH + \lg(1-\alpha)/\alpha$  при  $\alpha \rightarrow 0$ .

Адсорбцию ионов ртути (II) изучали в статических условиях методом отдельных навесок (0.1 г, 50 мл  $(0.25-1.50) \cdot 10^{-3}$  М водного раствора  $Hg(NO_3)_2$ ,  $pH \sim 3$ ,  $22^\circ C$ ) в зависимости от времени контакта с кремнеземными адсорбентами и концентрации раствора. Содержание Hg (II) в исходных и равновесных растворах определяли методом атомной абсорбционной спектроскопии на приборе Pye Unicam SP-9.

Все первичные гидроксильные группы  $\beta$ -циклодекстрина замещены тозилными группами, а все вторичные OH-группы верхнего края  $\beta$ -CD в положении 2 и две гидроксильные группы в положении 3 — бромацетильными группами [5]. В табл. 1 приведены результаты элементного анализа бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина.

Т а б л и ц а 1

Элементный анализ (%) органокремнеземов и бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина

Анализируемое вещество	H	C	N	S	Br
Адсорбент 2	0.45	1.00	0.40	—	—
Адсорбент 3	0.80	2.20	0.40	0.25	0.75
Br-Ts- $\beta$ -CD	3.69	39.64	—	6.80	21.77

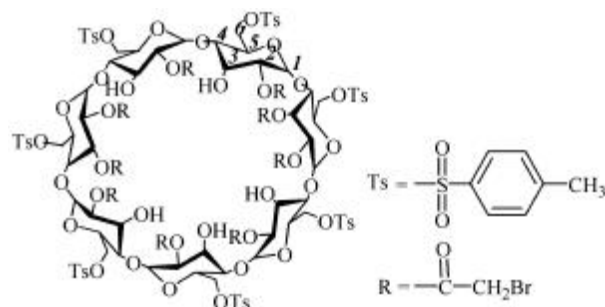
Т а б л и ц а 2

Химический состав поверхностного слоя и структурно-сорбционные параметры кремнеземных адсорбентов

Адсорбент	Удельная поверхность, $m^2/g$	$pK_i$	Содержание функциональных групп, ммоль/г			Отношение [Hg] : [функциональная группа]
			Силанольные	Аминопропильные	$\beta$ -Циклодекстрин	
1	118	$6.90 \pm 0.02$	0.40*	—	—	0.25
2	111	$4.10 \pm 0.02$	0.12	0.28*	—	0.28
3	90	—	0.12	0.27	0.01	4.0

\* Функциональные группы, для которых приведены  $pK_i$ .

Строение бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина (Br-Ts- $\beta$ -CD) представлено ниже:



Для химической иммобилизации Br-Ts- $\beta$ -CD использовали двухстадийное модифицирование поверхности кремнезема, которое включало взаимодействие исходного кремнезема с  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом, а затем с Br-Ts- $\beta$ -CD. Модифицирование поверхности кремнезема аминопропильными группами проводили по методике, описанной в работе [6]. Взаимодействие аминопропилкремнезема с бромпроизводным гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина осуществляли в условиях оптимального протекания реакции электрофильного замещения протона аминопропильных групп поверхности кремнезема  $\beta$ -циклодекстриновыми группами [4]. Результаты элементного анализа модифицированного кремнезема свидетельствуют о том, что прививка Br-Ts- $\beta$ -CD происходит преимущественно по тозилной группе (табл. 1).

В ИК-спектре аминопропилкремнезема (рис. 1) регистрируются полосы поглощения  $3377$ ,  $3307$  и  $1571 \text{ cm}^{-1}$ , принадлежащие валентным и деформационным колебаниям связи N-H в привитых аминогруппах, и полосы поглощения  $2954$ ,  $2929$ ,  $2880$  и  $1458$ ,  $1413 \text{ cm}^{-1}$ , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям связей C-H в углеводородных группах [7, 8].

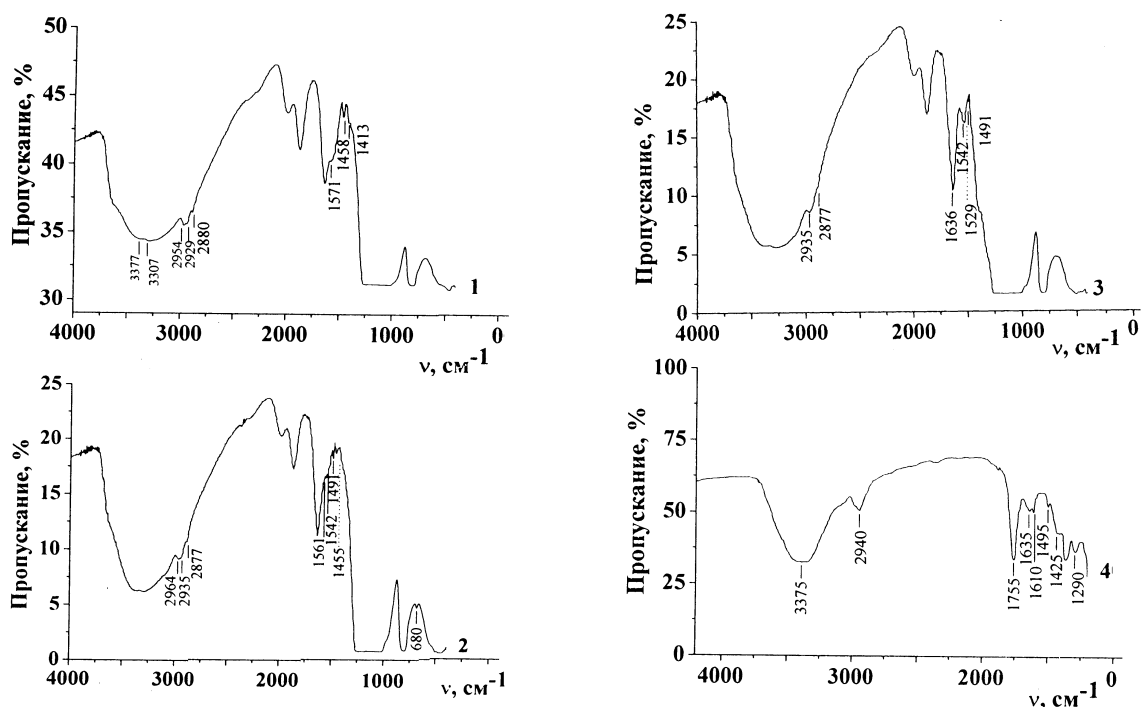


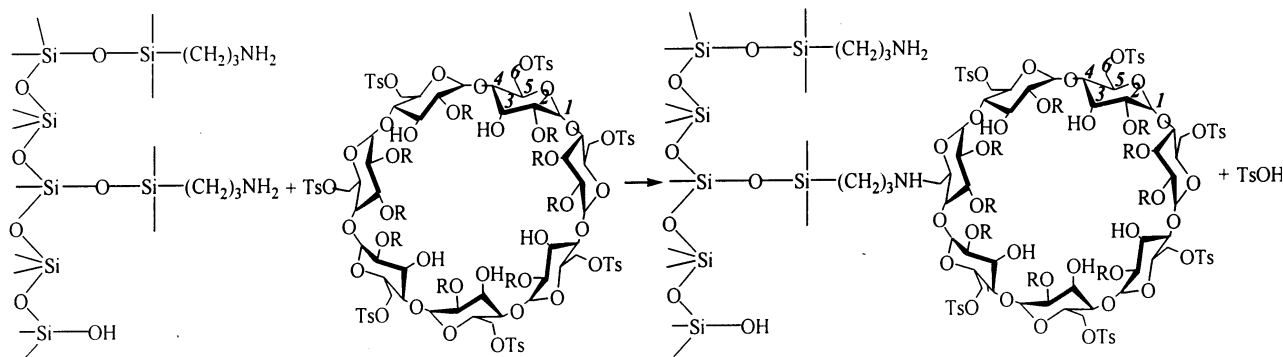
Рис. 1. ИК-спектры аминопропилкремнезема до (1) и после взаимодействия с бромпроизводным гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина (2), после адсорбции ртути (II) (3). ИК-спектр бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина (4).

В ИК-спектре бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина присутствуют следующие полосы поглощения (рис. 1): 3375  $\text{см}^{-1}$  — валентные колебания связи O–H вторичных гидроксильных групп Ts-Br- $\beta$ -CD, связанных водородной связью [1]; 2940  $\text{см}^{-1}$  — валентные колебания связи C–H в метиленовых группах; 1755  $\text{см}^{-1}$  — валентные колебания связи C=O в бромоацетильных группах; 1635  $\text{см}^{-1}$  — деформационные колебания связи O–H в группах SOH и/или в молекулах воды; 1610 и 1495  $\text{см}^{-1}$  — валентные колебания связи C=C бензольного кольца тозилльных групп; 1425 и 1290  $\text{см}^{-1}$  — деформационные колебания связи C–H в углеводородных группах; 1365  $\text{см}^{-1}$  —

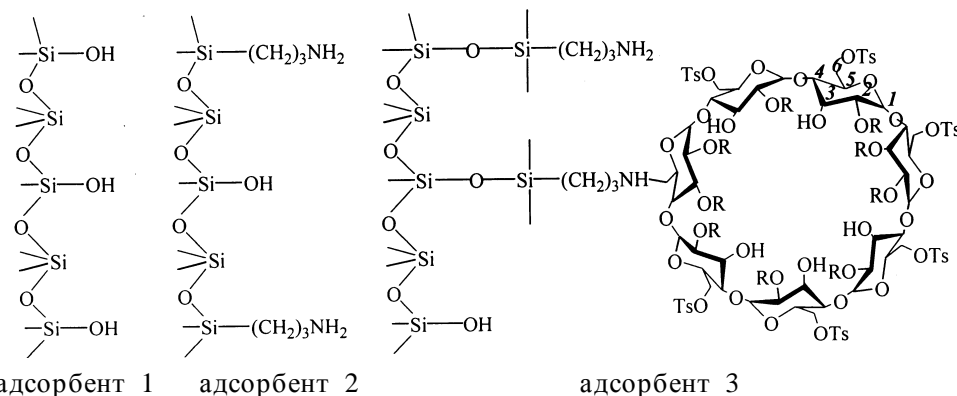
валентные асимметричные колебания связи S=O в  $\text{R}_1\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}_2$ -группах [8–10].

В ИК-спектре аминопропилкремнезема, модифицированного бромпроизводным гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина, имеются полосы поглощения, принадлежащие Br-Ts- $\beta$ -CD, а именно, полосы валентных колебаний связей C=C (1491  $\text{см}^{-1}$ ) и C–Br (680  $\text{см}^{-1}$ ), а также полоса поглощения 1542  $\text{см}^{-1}$  вторичных аминогрупп (рис. 1).

Посадочная площадка Ts-Br- $\beta$ -CD составляет 7.24  $\text{нм}^2$ , емкость адсорбционного монослоя — 0.026 ммоль/г, степень прививки бромпроизводного гептакис-(6-*O*-(толуолсульфонил))- $\beta$ -циклодекстрина — 38 %:



Ниже представлено строение поверхности исследуемых кремнеземных адсорбентов:



адсорбент 1

адсорбент 2

адсорбент 3

Структурно-сорбционные параметры и химический состав поверхностного слоя изученных кремнеземных адсорбентов даны в табл. 2.

При контакте с водными растворами нитрата ртути равновесие для адсорбентов 1 и 2 достигается в течение 1 и 2,5 ч соответственно, для адсорбента 3 — уже через 15 мин. Как видно из изотерм

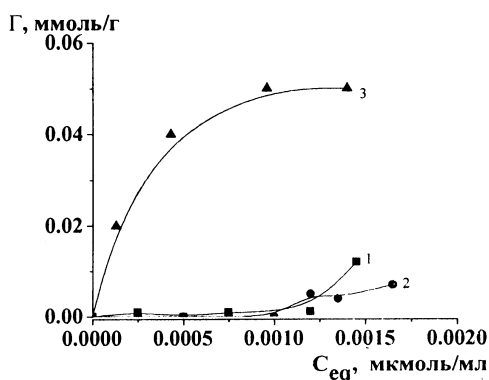


Рис. 2. Изотермы адсорбции ртути (II) для адсорбентов 1—3.

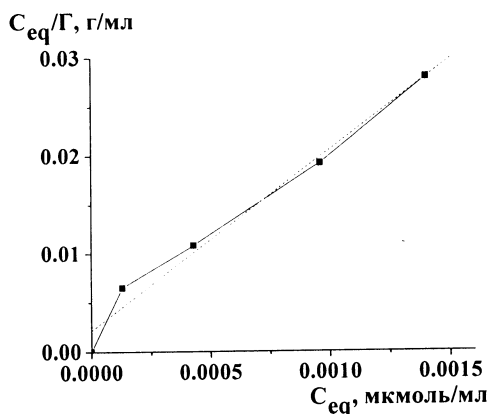


Рис. 3. Изотерма адсорбции ртути (II) для адсорбента 3 в координатах уравнения Ленгмюра.

адсорбции (рис. 2), адсорбенты 1 и 2 поглощают Hg (II) лишь в незначительных количествах во всем изученном интервале концентраций. Для адсорбента 3 изотерма адсорбции Hg (II) имеет крутой подъем уже в области малых равновесных концентраций ( $1 \cdot 10^{-5}$  М) и хорошо описывается уравнением адсорбции Ленгмюра во всей концентрационной

области (рис. 3):

$$\frac{C_{eq}}{\Gamma} = \frac{1}{K_L \cdot X_m} + \frac{1}{X_m} \cdot C_{eq},$$

где  $C_{eq}$  — равновесная концентрация адсорбтива в водном растворе, ммоль/мл;  $\Gamma$  — удельная адсорбция, ммоль/г;  $K_L$  — константа связывания, мл·ммоль $^{-1}$ ;  $X_m$  — емкость адсорбционного монослоя, ммоль/г.

Величина константы связывания  $K_L$ , равная 8756 мл·ммоль $^{-1}$ , свидетельствует о высоком средстве адсорбента 3 к Hg (II).

В слабокислой области Hg (II) присутствует в двух основных формах — Hg $^{2+}$  и Hg(OH) $^+$  (рис. 4).

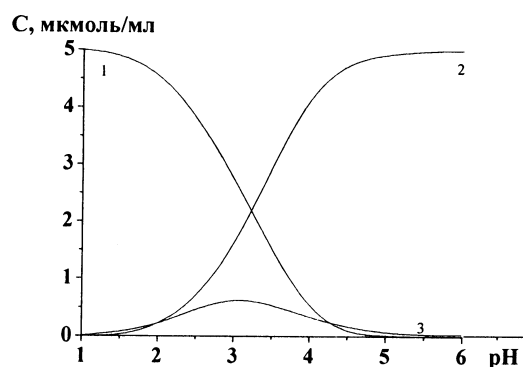


Рис. 4. Кривые распределения форм ртути (II) в  $10^{-3}$  М водном растворе Hg(NO $_3$ ) $_2$  в зависимости от pH: 1 — Hg $^{2+}$ ; 2 — Hg(OH) $^+$ ; 3 — Hg(OH) $_2$ .

Поверхность гидроксированного кремнезема (адсорбент 1, рис. 5) несет слабокислотные функциональные группы ( $pK_a = 6.90$ ), при pH < 2 силанольные группы находятся в неионизированном состоянии, при pH ~ 3 доля ионизированных силанольных групп, способных к катионному обмену, составляет лишь 0.01 %. Незначительная адсорбция ртути (II) в слабокислой области на гид-

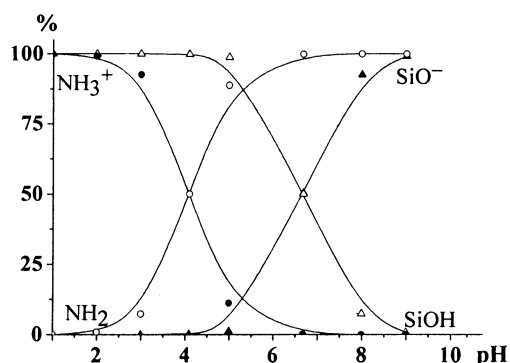


Рис. 5. Диаграммы распределения состояния силанольных и аминопропильных групп поверхности кремнезема в зависимости от pH.

роксилированном кремнеземе свидетельствует о том, что единственным центрами адсорбции ртути (II) являются ионизированные силанольные группы. Для адсорбента 2 две трети силанольных групп замещены аминопропильными, константа основности которых  $pK_b = 4.10$ . Однако в слабых растворах большая часть аминопропильных групп находится в протонированном состоянии (рис. 5), что не способствует комплексообразованию между незаряженными аминопропильными группами и катионными формами ртути (II). Так как суммарная концентрация активных центров адсорбентов 1–3 постоянна (табл. 2), а изменяется лишь химический состав поверхности, то увеличение адсорбции ионов ртути (II) для адсорбента 3 по сравнению с адсорбентами 1 и 2 связано исключительно с иммобилизацией Br-Ts- $\beta$ -CD. Поскольку поглощение Hg (II) в 4 раза превышает количество иммобилизованного Br-Ts- $\beta$ -CD, можно предположить, что на поверхности адсорбента 3 образуются комплексы включения состава  $[\beta\text{-CD}] : [\text{Hg}] = 1:4$ . Отсутствие в ИК-спектре адсорбента 3 после адсорбции Hg (II) полосы поглощения валентных колебаний связи C–Br ( $680\text{ см}^{-1}$ ) может быть следствием участия бром-ацетильных функциональных групп верхнего края молекул химически закрепленного  $\beta$ -циклодекстрина в образовании супрамолекулярных структур состава  $[\text{Hg}] : [\text{Br}] : [\beta\text{-CD}] = 4:8:1$  на поверхности кремнеземного адсорбента 3. Не исключено также участие нитрат-ионов в образовании комплексов включения. Вхождение  $\text{NO}_3^-$  во внутреннюю полость  $\beta$ -циклодекстрина [1] будет способствовать адсорбции катионных форм ртути (II)

$\beta$ -циклодекстриновыми функциональными группами поверхности органокремнезема.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано органокремнезема, які містять у поверхневому шарі силанольні, амінопропильні та  $\beta$ -циклодекстринвмісні групи; визначено хімічний склад і розраховано константи йонізації активних центрів їх поверхні. Вивчено адсорбцію ртуті (II) з розведених розчинів у залежності від тривалості контакту з органокремнеземами і концентрації розчинів нітрату ртуті. За допомогою ІЧ-спектроскопії, хімічного і елементного аналізу, а також адсорбційних вимірювань встановлено, що основними центрами адсорбції ртуті (II) є хімічно закріплені групи бромпохідного гептакіс-(6-*O*-(толуолсульфоніл))- $\beta$ -циклодекстрину. Результатом адсорбції катионних форм ртуті (II) є утворення в поверхневому шарі  $\beta$ -циклодекстринвмісного органокремнезему супрамолекулярних структур складу  $[\text{Hg}] : [\text{Br}] : [\beta\text{-CD}] = 4:8:1$ .

**SUMMARY.** Organosilicas with silanol, aminopropyl and  $\beta$ -cyclodextrin groups in a surface layer have been synthesized; chemical composition of active centers has been determined and ionization constants of their surface layer have been calculated. Adsorption of Hg (II) from dilute solutions depending on duration of contact with organosilicas and concentration of mercury nitrate solutions has been studied. It has been found with use of IR spectroscopy, chemical and elemental analysis, and also adsorption measurements that the main centers of mercury (II) adsorption onto silica surface are chemically grafted bromine derivative of heptakis-(6-*O*-(toluenesulfonyl))- $\beta$ -cyclodextrin groups. Supramolecular structures with the composition  $[\text{Hg}] : [\text{Br}] : [\beta\text{-CD}] = 4:8:1$  have been formed on a surface of  $\beta$ -cyclodextrin-containing organosilica as a result of adsorption of mercury (II) cationic forms.

1. Szejtli J. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1743—1753.
2. Hedges A.R. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.
3. Khan A.R., Forgo P., Stine K.J., D'Souza V.T. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 1977—1996.
4. Belyakova L.A., Kazdoba K.A., Belyakov V.N. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**283**, № 2. -P. 488—494.
5. Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Варварин А.М. и др. // Укр. хим. журн. -2005. -**71**, № 8. -С. 86—92.
6. Belyakova L.A., Vlasova N.N., Golovkova L.P. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2003. -**258**, № 1. -P. 1—9.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. -М.: Иностран. лит., 1963.
8. Smith A.L. Applied Infrared Spectroscopy. -New York: John Wiley and Sons, 1979.
9. Phan T.N.T., Bacquet M., Laureyns J., Morcellet M. // Phys. Chem. Chem. Phys. -1999. -**1**. -P. 5189—5195.
10. Gao Z.-W., Zhao X.-P. // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**289**. -P. 56—62.
11. Chamberlain R.V., Slovinska K., Majda M. // Langmuir. -2000. -**16**. -P. 1388—1396.