

## КОНСТРУИРОВАНИЕ ЦЕНТРОВ АДСОРБЦИИ РТУТИ (II) НА ПОВЕРХНОСТИ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМА

Л.А. Белякова, Д.Ю. Ляшенко, А.Н. Швец

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164*

*Исследована адсорбция ионов Hg (II) гидроксिलированным кремнеземом, аминопропилкремнеземом и кремнеземами, химически модифицированными производными  $\beta$ -циклодекстрина. Кинетика адсорбции Hg (II) проанализирована в рамках модели Лагергрена для процессов псевдо-первого и псевдо-второго порядка, изотермы адсорбции – с помощью уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Установлено, что  $\beta$ -циклодекстринсодержащие адсорбенты имеют высокое сродство к Hg (II) благодаря образованию комплексов включения “ $\beta$ -циклодекстрин – нитрат-ион” и супермолекул, химический состав которых коррелирует с прочностью поверхностных комплексов ртути (II).*

### Введение

Для решения сложных сорбционных задач, например, количественного извлечения и экспресс-анализа примесных количеств токсичных веществ в воде нужны высокоселективные материалы. Химическая иммобилизация макроциклических органических соединений как наноразмерных центров сорбции заданных ионов или молекул может быть одним из способов повышения специфичности адсорбентов.

Циклодекстрины [1, 2] образуют комплексы включения типа “хозяин – гость” благодаря стерическому соответствию свободного пространства в их структуре и размеров «гостя», поэтому они перспективны для создания селективных сорбентов и чувствительных элементов сенсоров [3 – 5], для сорбционного извлечения и концентрирования примесных количеств токсичных веществ [6], химического анализа, удаления из объектов окружающей среды и утилизации ионов тяжелых металлов [7 – 9].

Целью настоящей работы является изучение изменения сорбционного сродства аморфного мезопористого кремнезема по отношению к ионам ртути (II) в процессе его химического модифицирования  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -CD) или его производными, отличающимися боковыми заместителями верхнего края торообразной молекулы  $\beta$ -CD.

### Экспериментальная часть

Мезопористый аморфный кремнезем – силохром С-120 использовали как исходный сорбент и носитель для синтеза  $\beta$ -циклодекстринсодержащих органокремнеземов. В табл. 1 приведены структурные параметры изученных кремнеземных адсорбентов, вычисленные из изотерм адсорбции азота.

Кремнеземы, химически модифицированные  $\beta$ -CD, получали: 1) взаимодействием аминопропилсилохрома [10] с моно-(толуолсульфонил)- $\beta$ -циклодекстрином в условиях оптимального протекания реакции электрофильного замещения [11]; 2) взаимодействием бромпроизводного гептакис-(толуолсульфонил)- $\beta$ -циклодекстрина с аминопропилсилохромом [12]; 3) химическим взаимодействием бромоацетильных групп привитого бромпроизводного  $\beta$ -циклодекстрина с тиосемикарбазидом [13] (схема).

**Таблица 1.** Структурные параметры изученных кремнеземных адсорбентов и химический состав их поверхности

Адсорбент*	Функциональная группа адсорбента, ммоль/г	Структурные параметры адсорбентов		
		$S_{уд.}, M^2/Г$	$V_{сум.}, см^3/Г$	$d_{ср.}, нм$
1	0,40	118	1,18	40,0
2	0,28	111	1,08	38,4
3	0,035	98	0,90	36,8
4	0,01	90	0,80	35,2
5	0,01	85	0,74	34,8

\* нумерация адсорбентов здесь и в табл. 2, 3 соответствует схеме.

С помощью ИК спектроскопии, а также элементного и химического анализа органокремнезёмов установлено строение и химический состав поверхностного модифицирующего слоя синтезированных  $\beta$ -циклодекстринодержащих адсорбентов.

Сорбцию ионов ртути (II) из водных растворов изучали в статических условиях методом отдельных навесок при 22°C в зависимости от длительности контакта с кремнеземами и концентрации водного раствора нитрата ртути. Для сорбционных опытов использовали подкисленные (pH 1–3)  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  М растворы нитрата ртути (II). В слабокислой области ртуть (II) присутствует в двух основных формах –  $Hg^{2+}$  и  $Hg(OH)^+$  (процентное соотношение гидролизированных форм ртути (II) в растворе рассчитывали с помощью программы Chemical Equilibria in Aquatic System). Содержание Hg (II) в исходных и равновесных растворах определяли методом атомной абсорбционной спектрометрии на приборе Pye Unicam SP-9, а также обратным комплексонометрическим титрованием с использованием ЭДТА.

Константы скорости адсорбции рассчитывали, используя кинетическую модель Лагергрена [14] для процессов псевдо-первого порядка:

$$\ln (a_{eq} - a_t) = \ln a_{eq} - k_1 t ,$$

где  $a_t$  и  $a_{eq}$  – адсорбция в момент времени  $t$  и при равновесии соответственно, мг/г;  $k_1$  – константа скорости сорбции псевдо-первого порядка,  $мин^{-1}$

и псевдо-второго порядка:

$$t / a_t = 1 / (k_2 \cdot a_{eq}^2) + t / a_{eq},$$

где  $k_2$  – константа скорости адсорбции псевдо-второго порядка,  $г \cdot мг^{-1} \cdot мин^{-1}$ .

Изотермы адсорбции представляли в координатах уравнения изотермы Фрейндлиха:

$$\log a_{eq} = \log K_F + (1 / n) \cdot \log C_{eq},$$

где  $a_{eq}$  – равновесная адсорбция, мг/г;  $K_F$  – константа Фрейндлиха, адсорбционная емкость, мг/г;  $1/n$  – константа Фрейндлиха, характеризующая интенсивность адсорбции;  $C_{eq}$  – равновесная концентрация адсорбтива в растворе, мг/л

и в координатах уравнения Ленгмюра:

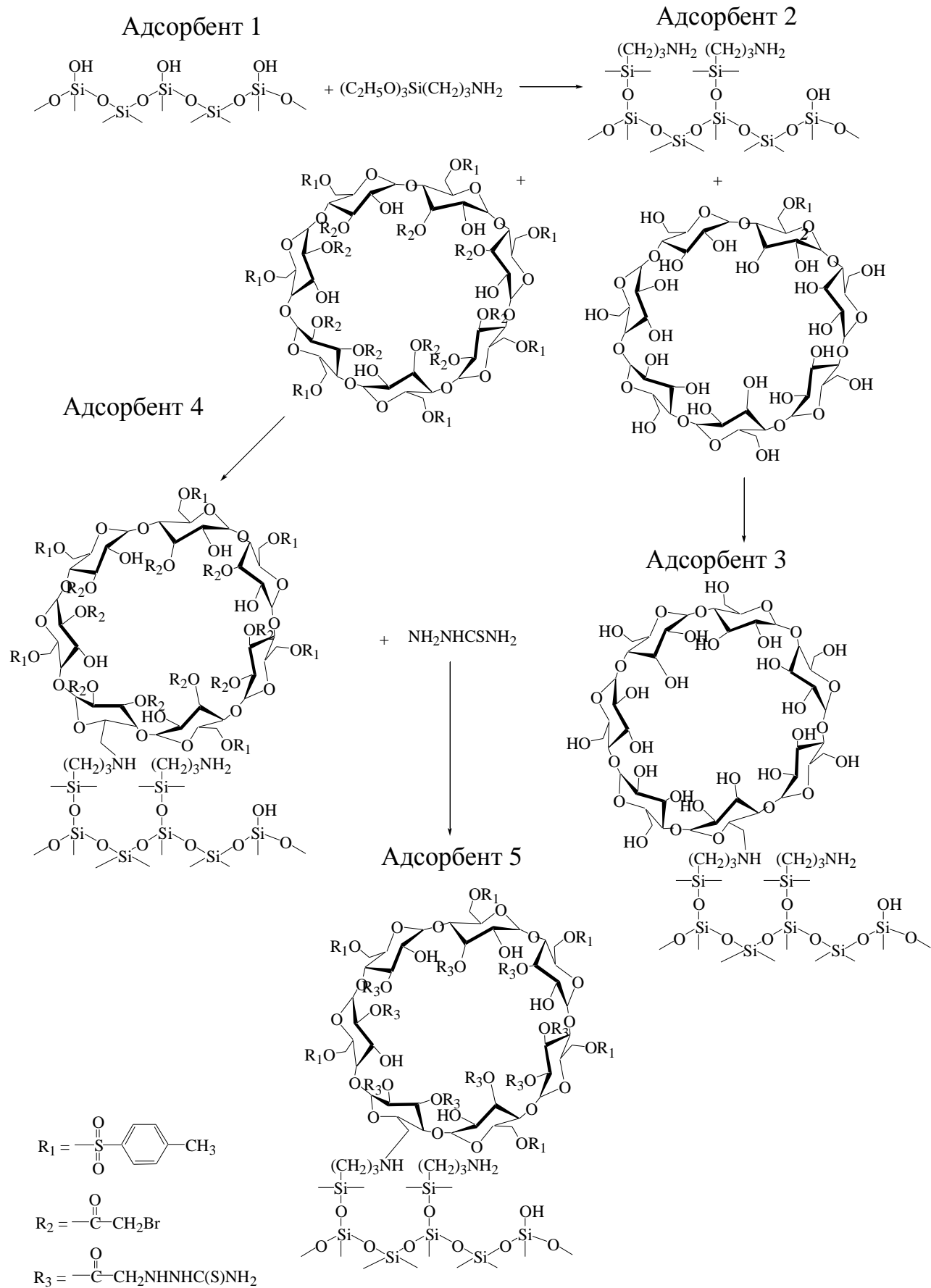


Схема получения β-циклодекстриносодержащих кремнезёмов

$$C_{eq} / a_{eq} = 1 / (K_L \cdot a_m) + (1 / a_m) \cdot C_{eq},$$

где  $C_{eq}$  – равновесная концентрация адсорбтива, мг/л;  $a_{eq}$  – равновесная адсорбция, мг/г;  $K_L$  – константа Ленгмюра, характеризующая энергию адсорбции, л/мг;  $a_m$  – емкость адсорбционного монослоя, мг/г.

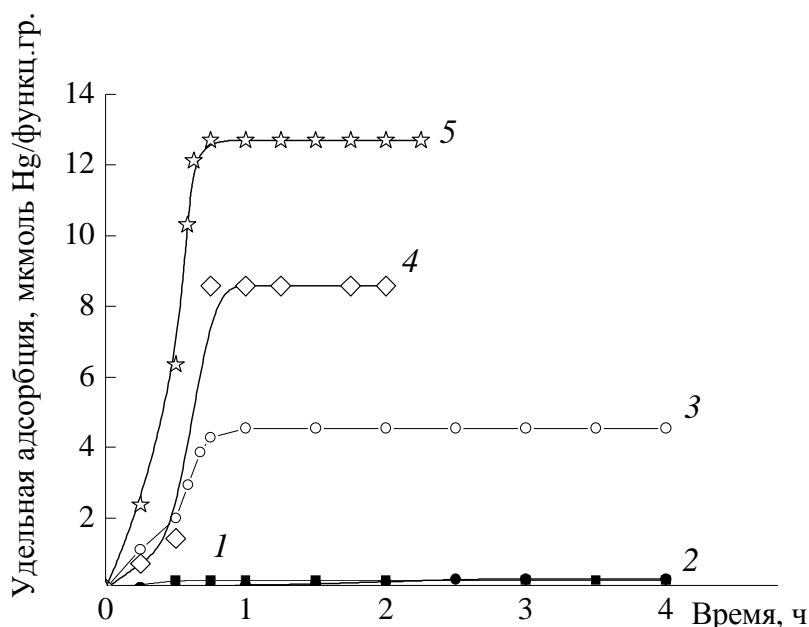
Фактор разделения  $R_L$  [14] рассчитывали по формуле:

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_o),$$

где  $C_o$  – исходная концентрация адсорбтива, мг/л;  $K_L$  – константа Ленгмюра, л/мг.

### Результаты и их обсуждение

Была изучена сорбция ртути (II) из водных растворов  $Hg(NO_3)_2$  на поверхности кремнезёмов, модифицированных  $\beta$ -циклодекстринами, а также для сравнения на исходном (гидроксилированном) кремнеземе (адсорбент 1) и аминопропилкремнеземе (адсорбент 2), который использовали для химического закрепления  $\beta$ -циклодекстринов (табл. 1). Сорбционное равновесие устанавливается уже через 0,5 – 1,0 ч (рис. 1). В табл. 2 приведены константы скорости адсорбции, рассчитанные с помощью уравнений Лагергрена для процессов псевдо-первого и псевдо-второго порядка. Для адсорбентов 1 и 2 кинетические кривые хорошо спрямляются в координатах уравнения псевдо-первого порядка (коэффициент корреляции  $R^2 = 0,98$ ). Для  $\beta$ -CD-содержащих сорбентов коэффициент корреляции  $R^2$  существенно меньше, причем для адсорбентов 4 и 5 он выше для модели процессов псевдо-второго порядка. Это можно связать с более сложным характером сорбции ртути (II) на кремнеземах 3 – 5, например, с участием различных активных центров поверхности в поглощении Hg (II).



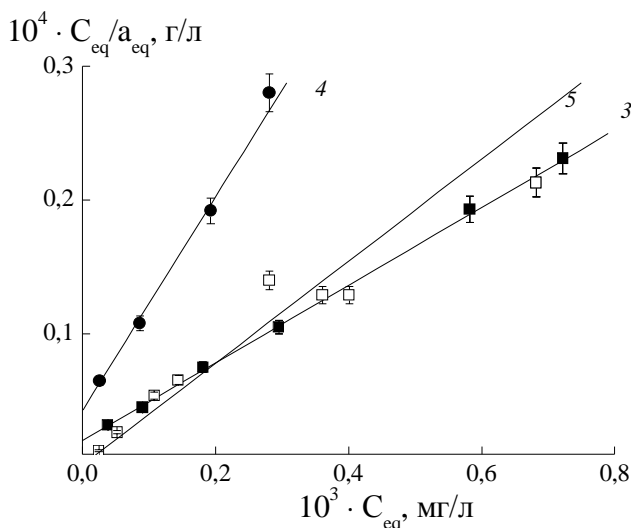
**Рис. 1.** Кинетические кривые адсорбции ионов ртути (II) на кремнеземных адсорбентах 1–5 ( $10^{-3}$  М водный раствор  $Hg(NO_3)_2$ ).

На рис. 2 представлены изотермы адсорбции Hg (II). Химическое закрепление  $\beta$ -циклодекстринов в поверхностном слое мезопористого кремнезема существенно повышает адсорбцию ртути (II). Следует отметить, что для адсорбентов 1 и 2 коэффици-

ент распределения не превышает  $10^2$ . Изотермы адсорбции ртути (II) для сорбентов 3 – 5 были выражены в координатах уравнения Фрейндлиха для адсорбции на гетерогенной поверхности и в координатах уравнения Ленгмюра для монослойной адсорбции на локализованных центрах энергетически однородной поверхности. Рассчитанные параметры адсорбции ртути (II) приведены в табл. 3.

**Таблица 2.** Кинетические параметры адсорбции нитрата ртути в координатах модели Лагергрена для процессов псевдо-первого и псевдо-второго порядка

Адсорбент	Константа скорости адсорбции $k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$R^2$	Константа скорости адсорбции $k_2$ , г · мг <sup>-1</sup> · мин <sup>-1</sup>	$R^2$
1	$3,4 \pm 0,2$	0,98	$0,29 \pm 0,01$	0,99
2	$3,6 \pm 0,2$	0,98	$0,18 \pm 0,01$	0,35
3	$5,9 \pm 0,3$	0,92	$0,055 \pm 0,003$	0,77
4	$4,7 \pm 0,2$	0,70	$0,020 \pm 0,001$	0,79
5	$6,6 \pm 0,3$	0,87	$0,016 \pm 0,001$	0,98



**Рис. 2.** Изотермы адсорбции ртути (II) в координатах уравнения Ленгмюра для кремнеземов 3 – 5.

**Таблица 3.** Параметры адсорбции ртути (II) при 22°C в координатах уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра для β-циклодекстринодержащих кремнеземов

Адсорбент	Уравнение Фрейндлиха			Уравнение Ленгмюра			
	$R^2$	$n$	$K_F$ , мг/г	$R^2$	$K_L$ , л/мг	$a_m$ , мг/г	$R_L$
3	0,96	0,003	$1,58 \pm 0,08$	0,999	$(1,44 \pm 0,07) \cdot 10^4$	$34 \pm 2$	$0,65 \pm 0,03$
4	0,97	0,002	$1,29 \pm 0,06$	0,99	$(1,88 \pm 0,09) \cdot 10^4$	$12,6 \pm 0,6$	$0,67 \pm 0,03$
5	0,89	5,90	$2,00 \pm 0,10$	0,99	$(3,3 \pm 0,1) \cdot 10^5$	$22 \pm 1$	$0,47 \pm 0,02$

Экспериментальные данные хорошо спрямляются в координатах уравнения Ленгмюра во всей изученной концентрационной области. Так как ни силанольные, ни аминопропильные группы практически не поглощают ртуть (II) из разбавленных растворов (рис. 1), то центрами ее адсорбции могут быть только химически закрепленные на поверхности кремнезема молекулы β-CD. Величины константы Ленгмюра и фактора

разделения (табл. 3) свидетельствуют о высоком сродстве поверхности всех синтезированных  $\beta$ -CD-содержащих кремнеземов к катионам ртути (II).

В результате введения бромацетильных и тиосемикарбазидных групп в структуру привитых молекул  $\beta$ -CD (см. схему) сорбционное сродство к катионам Hg (II) еще больше повышается (табл. 3). По-видимому, боковые функциональные группы верхнего края молекул  $\beta$ -циклодекстринов также участвуют в адсорбции катионов ртути (II). После сорбции ртути (II) в ИК спектре адсорбента 3 полосы поглощения валентных колебаний связи O–H во вторичных спиртовых группах  $\beta$ -CD (3373 и 3289  $\text{см}^{-1}$ ) проявляются менее четко, характеристические полосы поглощения связей C–Br и C=O бромацетильных групп (680 и 1755  $\text{см}^{-1}$  соответственно) для адсорбента 4 и полосы поглощения 1470 и 1415  $\text{см}^{-1}$  деформационных колебаний первичных аминогрупп и валентных колебаний связей N–C–N и C=S тиосемикарбазида для адсорбента 5 отсутствуют [12, 13, 15]. Это служит доказательством участия функциональных групп верхнего края молекул  $\beta$ -циклодекстринов в комплексообразовании с Hg (II). Увеличение сорбционного сродства кремнеземов 3–5 к Hg (II) при замещении спиртовых групп  $\beta$ -CD бромацетильными и тиосемикарбазидными коррелирует с хелатообразующей способностью этих лигандов [16].

В равновесных растворах нитрата ртути после контакта с адсорбентами 3 – 5 наблюдается не только снижение количества катионов ртути, но и уменьшение содержания нитрат-ионов. Причиной этого является образование на поверхности кремнеземов отрицательно заряженных комплексов включения “ $\beta$ -CD –  $\text{NO}_3^-$ ” состава 1 : 1 с константой устойчивости  $K_s = 1290 \pm 60 \text{ M}^{-1}$  [17], что способствует последующей адсорбции катионов ртути. Следовательно, на поверхности кремнеземов, модифицированных  $\beta$ -циклодекстринами различного химического состава, происходит сорбция нитрата ртути, причем соотношение  $[\text{Hg}(\text{NO}_3)_2] : [\beta\text{-CD}]$  для адсорбентов 3 – 5 существенно различается (4,4; 8,0 и 12,3 соответственно). Данные элементного и химического анализа для синтезированных адсорбентов до и после сорбции нитрата ртути дают основание для вывода о том, что в поверхностном слое кремнеземов 3 – 5 образуются супрамолекулярные структуры, состоящие из комплексов включения “ $\beta$ -CD –  $\text{NO}_3^-$ ” и смешаннолигандных комплексов Hg (II) с участием спиртовых, бромацетильных или тиосемикарбазидных заместителей молекул  $\beta$ -циклодекстринов. Образующиеся поверхностные супрамолекулярные структуры нейтральны, поэтому их можно отнести к разряду супермолекул, а их химический состав ( $\text{C}_{42}\text{H}_{70}\text{O}_{34} \cdot 4 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{C}_{98}\text{H}_{112}\text{O}_{53}\text{S}_6\text{Br}_9 \cdot 8 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{C}_{107}\text{H}_{148}\text{O}_{53}\text{S}_{15}\text{N}_{27} \cdot 12 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ) коррелирует с изменением сорбционного сродства синтезированных  $\beta$ -CD-содержащих кремнеземов к ртути (II).

## Выводы

Для повышения сорбционного сродства мезопористого кремнезема к ртути (II) предложено химическое конструирование на его поверхности наноразмерных центров фиксированного размера. Установлено, что кинетика адсорбции ртути (II) на  $\beta$ -циклодекстринсодержащих кремнеземах описывается уравнениями модели Лагергрена, а изотермы адсорбции – уравнением Ленгмюра. Рассчитаны параметры адсорбции нитрата ртути на поверхности синтезированных органо кремнеземов. Продемонстрировано существенное повышение сорбционного сродства кремнезема к ртути (II) за счет образования комплексов включения “ $\beta$ -циклодекстрин – нитрат-ион” и участия боковых функциональных групп иммобилизованных  $\beta$ -циклодекстринов в образовании хелатов с Hg (II).

С помощью сорбционных и спектральных измерений, а также элементного и химического анализа привитых соединений доказано образование на поверхности  $\beta$ -циклодекстринсодержащих кремнеземов супрамолекулярных нейтральных структур

(супермолекул), химический состав которых коррелирует с прочностью образующихся смешаннолигандных комплексов ртути (II).

Работа выполнена при финансовой поддержке Европейской Комиссии и комплексной программы фундаментальных исследований Национальной академии наук Украины “Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии”.

## Литература

1. Szejtli J. Introduction and general overview of cyclodextrin chemistry // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98, № 5. – P. 1743 – 1750.
2. Hedges A.R. Industrial applications of cyclodextrins // *Chem. Rev.* – 1998. – V. 98, № 5. – P. 2035 – 2044.
3. The enhancement of isoflavones water solubility by complexation with modified cyclodextrins: A spectroscopic investigation with implications in the pharmaceutical analysis / R. Stancanelli, A. Mazzaglia, S. Tommasini, M.L. Calabro, V. Villari, M. Guardo, P. Ficarra, R. Ficarra // *J. Pharm. Biomed. Anal.* – 2007. – V. 44, № 4. – P. 980 – 984.
4. Panda S.K., Schrader W., Andersson J.T.  $\beta$ -Cyclodextrin as a stationary phase for the group separation of polycyclic aromatic compounds in normal-phase liquid chromatography // *J. Chromatogr. A.* – 2006. – V. 1122, № 1–2. – P. 88 – 96.
5. Rozou S., Voulgari A., Antoniadou-Vyza E. The effect of pH dependent molecular conformation and dimerization phenomena of piroxicam on the drug: cyclodextrin complex stoichiometry and its chromatographic behaviour A new specific HPLC method for piroxicam:cyclodextrin formulations // *J. Pharm. Sci.* – 2004. – V. 21, № 5. – P. 661 – 669.
6. Shiraishi S., Komiyama M., Hiray H. Immobilization of  $\beta$ -cyclodextrin on silica gel // *Bull. Chem. Soc. Jap.* – 1986. – V. 59. – P. 507 – 510.
7. Norkus E., Grinciene G., Vaitkus R. Interaction of lead (II) with  $\beta$ -cyclodextrin in alkaline solutions // *Carbohydrate Research.* – 2002. – V. 337. – P. 1657 – 1661.
8. Tang B., Zhang J., Chen Z. Synthesis and characterization of a novel cross-linking complex of  $\beta$ -cyclodextrin-*o*-vanillin benzoylhydrazone and its selective spectrofluorimetric determination of trace amounts of zinc // *Spectrochimica Acta Part A.* – 2003. – V. 59, № 11. – P. 2519 – 2526.
9. Application of hydrophobic  $\beta$ -cyclodextrin polymer in separation of metal ions by plasticized membranes / C. Kozłowski, T. Girek, W. Walkowiak, J. Koziol // *Separation and Purification Technology.* – 2005. – V. 46, № 3. – P. 136 – 144.
10. Designing of the centers for adsorption of bile acids on a silica surface / L.A. Belyakova, L.N. Besarab, N.V. Roik, D.Yu. Lyashenko, N.N. Vlasova, L.P. Golovkova, A.A. Chuiko // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 294. – P. 11 – 20.
11. Synthesis and properties of supramolecular systems based on silica / L.A. Belyakova, K.A. Kazdobin, V.N. Belyakov, S.V. Ryabov, A.F. Danil de Namor // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 283, № 2. – P. 488 – 494.
12. Швец А.Н., Белякова Л.А. Адсорбция ртути (II) из разбавленных растворов на поверхности органокремнеземов // *Укр. хим. журнал.* – 2008. – Т. 74, № 5. – С. 3 – 7.
13. Особенности комплексообразования Pd (II) и Pt (II) с тиосемикарбазидом, иммобилизованным на поверхности кремнезема / О.В. Кравченко, К.Б. Яцимирский, Г.Г. Таланова, Л.А. Белякова, А.Н. Козачкова // *Координационная химия.* – 2000. – Т. 20, № 3. – С. 206 – 211.
14. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Adsorption of Ni (II) on clays // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – V. 295, № 1. – P. 21 – 32.
15. Белякова Л.А., Швец А.Н., Дэнил де Намор А.Ф. Адсорбция ртути (II) на поверхности кремнезема, модифицированного  $\beta$ -циклодекстрином // *Журн. физ. химии.* – 2008. – Т. 82, № 8. – С. 1527 – 1532.

16. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. – Москва: Наука, 1984. – 172 с.
17. Швец А.Н., Ляшенко Д.Ю., Беякова Л.А. Взаимодействие  $\beta$ -циклодекстрина с нитратом ртути (II) // Журн. прикл. спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 4. – С. 476 – 481.

## **DESIGN OF MERCURY (II) ADSORPTION SITES ON HIGH DISPERSE SILICA SURFACE**

**L.A. Belyakova, D.Yu. Lyashenko, O.M. Shvets**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
General Naumov Str. 17, 03164, Kyiv-164*

*Adsorption has been studied of Hg (II) ions with hydroxylated silica, aminopropylsilica, and silicas chemically modified with  $\beta$ -cyclodextrin derivatives. The kinetics of Hg (II) adsorption as tested within the Lagergren model for the pseudo-first and pseudo-second order processes, the adsorption isotherms being fitted to the Freundlich and Langmuir equations. The  $\beta$ -cyclodextrin-containing adsorbents were found to have high affinities to Hg (II) due to “ $\beta$ -cyclodextrin – nitrate-ion” inclusion complexes and super molecules formed on their surfaces. The chemical composition of super molecules correlates with stability of mercury (II) surface complexes.*