



УДК 543.544–414.7

© 2010

Н. В. Гудима, А. К. Трохимчук, А. Я. Грицків

**Сорбенти, що модифіковані продуктом
взаємодії *o*- або *n*-аміногіофенолу
з γ -(триетоксисилан)пропілізоціанатом**

(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

*Досліджено умови сорбційного концентрування благородних металів силікагелями, хімічно модифікованими продуктом взаємодії γ -(триетоксисилан)пропілізоціанату з *o*- або *n*-аміногіофенолом з отриманням у ході реакції сорбентів з прищепленими *N*-(4-меркаптофеніл)-*N'*-пропілсечовинними (МФПСС) та амінобензтіазолпропілними (АБТПС) групами. Встановлено відмінності в сорбційній активності МФПСС та АБТПС до іонів благородних металів. Зіставлено сорбційну здатність сорбентів з прищепленими арил- та алкілтіольними групами.*

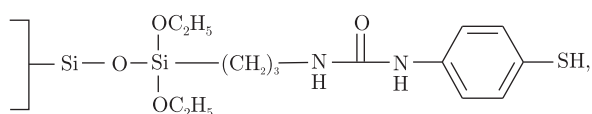
Для сорбційного концентрування мікрокількостей благородних металів (БМ) широко використовують кремнеземи, що хімічно модифіковані сірковмісними сполуками. Посиленням або послабленням енергії зв'язку між металом та донорним атомом (за рахунок введення електроноакцепторних або електронодонорних груп) можна забезпечити взаємодію з функціональними групами сорбентів більшої або меншої кількості металів. Отже, можна отримати *заданого ступеня специфічності сорбенту* [1].

Одними з найефективних хімічно модифікованих силікагелів (ХМС) для вилучення БМ є сорбенти з ковалентно зв'язаними з поверхнею алкілтіольними групами. Завдяки утворенню міцних комплексів на поверхні такого сорбенту, кількісна сорбція БМ проходить в широкому інтервалі рН і кислотності розчину [2]. Відомо, що арилтіоли більшою мірою проявляють кислотні властивості, ніж алкілтіоли [3], а отже, утворюють менш стійкі комплекси. Крім того, координаційна здатність донорних атомів знижується при розміщенні в безпосередній близькості об'ємних груп, тобто за рахунок просторових утруднень [4]. Вищесказане дозволяє зробити припущення про можливість використання силікагелів, модифікованих арилтіольними групами, як більш специфічних сорбентів відносно БМ, у порівнянні з алкілтіольними.

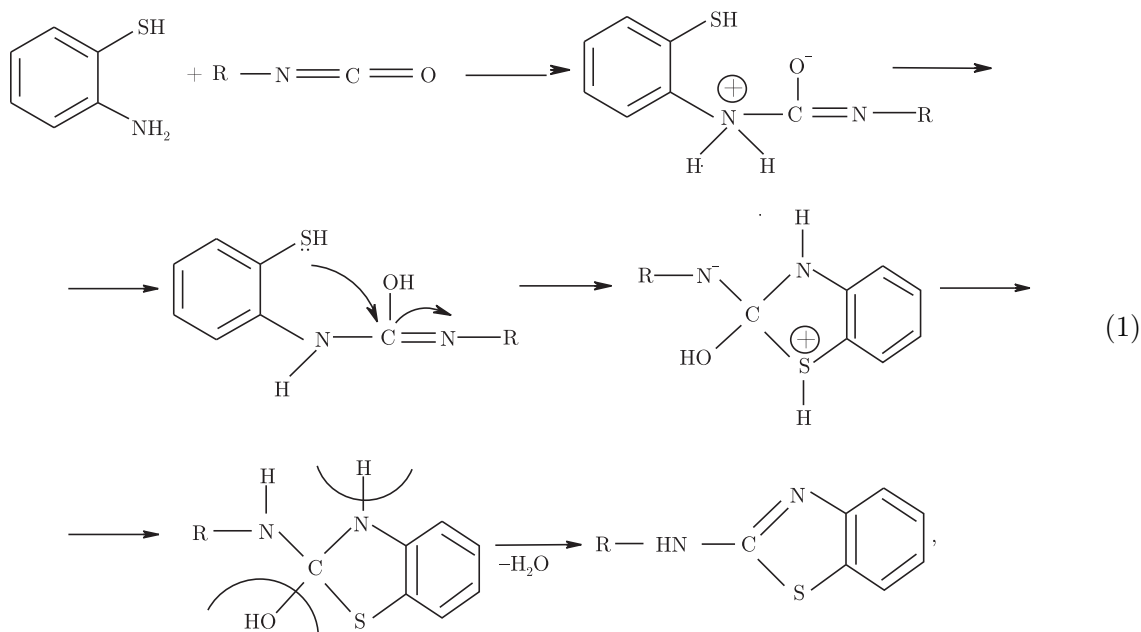
Мета даної роботи — зіставлення сорбційної активності алкілтіольних сорбентів з арилтіольними, які, за літературними даними, раніше не вивчалися.

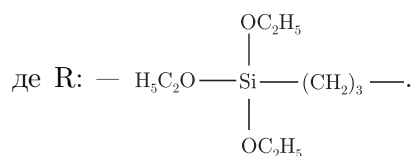
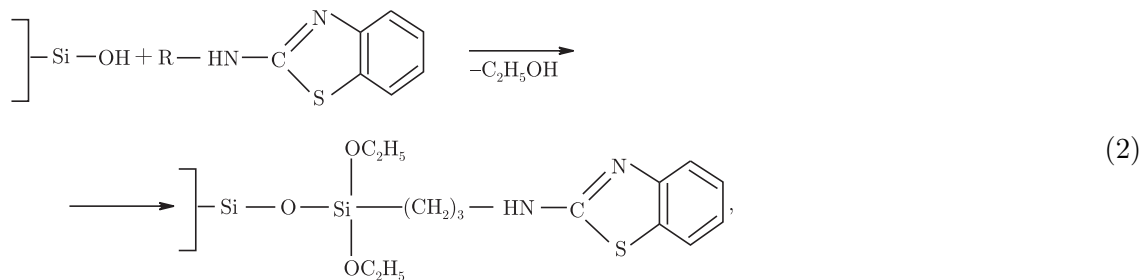
Синтез сорбентів проводили таким чином: у круглодонну колбу, обладнану зворотним холодильником та механічною мішалкою, вносили 250 мл абсолютного толуолу, додавали 12,5 мл γ -(триетоксисилан)пропілізоціанату (речовина А) та 5,4 мл 2- або 4-амінотіофенолу (речовина Б) (мольне співвідношення А : Б = 1 : 1,1) та перемішували протягом 30 хв. До продукту реакції в розчин додавали при перемішуванні 50 г попередньо прожареного при 400 °С силікагелю. Використовували реактив фірми “Merck” — силікагель фракції 0,16–0,20 мм, питома поверхня якого $\sim 260 \text{ м}^2/\text{г}$, середній діаметр пор 12 нм. Синтез проводили при температурі кипіння толуолу протягом 8 год. Отриманий модифікований силікагель переносили в апарат Сокслета, де його промивали абсолютним толуолом протягом 12 год, потім відділяли від толуольного розчину фільтруванням, переносили в круглодонну колбу та висушували у вакуумі водострумного насосу при 70–80 °С.

При використанні як модифікатора *n*-амінотіофенолу було отримано сорбент з прищепленими N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними групами (МФПСС) [5]:



де $\left[\right]$ — поверхня силікагелю. Аналізуючи літературні дані, можна припустити, що взаємодія *o*-амінотіофенолу з γ -(триетоксисилан)пропілізоціанатом проходить з утворенням похідного амініотіазолу, згідно зі схемою (1). У результаті подальшої взаємодії (див. схему (2)) утвореного продукту з поверхнею силікагелю отримано сорбент з прищепленими амінобензтіазолпропільними групами (АБТПС):





Підтвердженням утворення похідного амінотіазолу є таке:

- 1) відсутність в ІЧ-спектрі сорбенту смуги поглинання в області 2575 см^{-1} , характерної для валентних коливань SH-групи;
- 2) при обробці сорбенту, модифікованого *o*-амінотіофенолом, розчином AgNO_3 , іони водню не виділяються, що є характерним при наявності SH-груп;
- 3) при ідентифікації сорбентів розчином нітритної кислоти поверхня сорбенту, модифікованого *n*-амінотіофенолом, забарвлюється в червоний колір, що є характерним для вільної меркаптогрупи (С. Вайбель, 1957), у той самий час поверхня сорбенту, модифікованого *o*-амінотіофенолом, залишається безбарвною;
- 4) проходження кобальт-амінової реакції, згідно з публікацією С. Вайбеля (1957) із забарвленням поверхні сорбенту в яскраво-фіолетовий колір; в подібних умовах поверхня МФПСС залишається безбарвною.

Концентрація SH-груп на сорбенті, модифікованому *n*-амінотіофенолом, за методом Севілла (метод алкаліметричного титрування) [6], становить $(0,11 \pm 0,01 \text{ ммоль/г})$.

Згідно з гравіметричним елементним аналізом на сірку [7], концентрація прищеплених амінобензтіазолпропільних груп становить $(0,05 \pm 0,005 \text{ ммоль/г})$.

Синтез сорбенту з прищепленими меркаптопропільними групами (МПС) проводили, згідно з публікацією [8]. Концентрацію меркаптопропільних груп визначено йодометрично — титруванням надлишку йоду, який приливали до наважки МПС, тіосульфатом натрію, вона дорівнює $(0,81 \pm 0,05 \text{ ммоль/г})$.

Дослідження сорбції Pd(II), Au(III), Cu(II), Pt(IV) проводили в статичних умовах при постійній масі сорбенту $0,1 \text{ г}$ та об'ємі 25 см^3 . Необхідну кислотність та рН розчинів створювали за допомогою 1 моль/л розчинів HCl та NaOH.

Вихідний розчин Pd(II) готували шляхом розчинення точної наважки PdCl_2 кваліфікації "х. ч." у 2 моль/л HCl; вихідні розчини Au(III) та Pt(IV) — розчиненням точних наважок металів у суміші концентрованих кислот кваліфікації "х. ч." HCl : HNO_3 (3 : 1) при нагріванні, з подальшим переведенням у форму $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ та $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$; вихідний розчин Cu(II) — розчиненням точної наважки CuSO_4 кваліфікації "х. ч." у 2 моль/л H_2SO_4 . Робочі розчини з меншими концентраціями готували шляхом розведення вихідних розчинів $4-1 \text{ моль/л}$ HCl та дистильованою водою.

Рівноважні концентрації металів у розчинах визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі "Сатурн-3-П1" з термічною атомізацією в середовищі аргону та атомно-емісійним методом з індуктивно зв'язаною плазмою на спектрометрі ICAP 6500 DUO.

Спектри дифузного відбиття (СДВ) ХМС реєстрували за допомогою спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda Bio 35 з інтегруючою сферою Labsphere RSA-PR-20 у діапазоні 190–1100 нм. Спектри поглинання було отримано з відповідних спектрів відбиття за формулою Кубелки–Мунка.

Результати сорбції досліджуваних металів на МПС, МФПСС та АБТПС зведені в табл. 1. Як і очікувалось, МПС виявляє більшу комплексоутворювальну здатність у порівнянні з МФПСС та АБТПС, що підтверджено вилученням металів з більш кислих розчинів, часом встановлення сорбційної рівноваги та повнотою вилучення.

Сорбція Au(III) та Pt(IV) на поверхні сорбенту з прищепленими меркаптопропільними групами супроводжується окисно-відновними процесами, що призводить до утворення комплексних сполук металів з меркаптогрупами сорбенту в нижчих ступенях окиснення [2, 9]. Перебіг цих процесів під час сорбції Cu(II) на поверхні МПС супроводжується утворенням двох типів комплексів міді з різними ступенями окиснення [2].

Сорбція Ag(I) та Pd(II) не супроводжується окисно-відновними процесами. Сорбційна ємність за сріблом та паладієм відповідає концентрації прищеплених поверхневих груп, що свідчить про формування на поверхні комплексів складу Ag : S = 1 : 1 та Pd : S = 1 : 1 при максимальному заповненні поверхні сорбенту металом [2, 10].

Сорбційну ємність АБТПС та МФПСС за Au(III) визначено з горизонтальної ділянки ізотерми сорбції; вона дорівнює 0,025 та 0,055 ммоль/г відповідно. Це відповідає утворенню

Таблиця 1. Оптимальні умови сорбції та ступінь вилучення досліджуваних металів на сірковмісних сорбентах

Метал	Кислотність розчину та рН кількісної сорбції	Час сорбції, хв	R при оптимальних умовах сорбції, %
МПС*			
Au(III)	4М HCl — рН 8	2	99,9
Pd(II)	6М HCl — рН 4	2	99,5–99,8
Ag(I)	5М HNO ₃ — рН 8	5	99,0–99,9
	рН 2 — 7 з HCl	5	98
Cu(II)	рН 2–9	3	99,9
Pt(IV)	рН 0–2	15 при 80–90 °С 60 при 20 °С	99
МФПСС			
Au(III)	1М HCl — рН 2,5	5–10	99,9
Pd(II)	рН 0,5–8	20–30	99
Ag(I)	рН 5,5–8	15	80
Cu(II)	рН 5,5–8	20	85
Cu(I)	рН 4,5–8	20	85
Pt(IV)	1 М HCl — рН 1,3	90 при 90 °С 90 при 20 °С	70 0
АБТПС			
Au(III)	рН 1–2,5	5–10	95
Pd(II)	рН 0,5–8	20–30	98
Ag(I)	рН 5,5–8	15	20
Cu(II)	рН 5,5–8	20	60
Cu(I)	рН 4,5–8	20	20
Pt(IV)	рН 1,5–2	90 при 90 °С 90 при 20 °С	85 0

*Результати сорбції досліджених благородних металів наведено з літературних джерел [2, 9, 10].

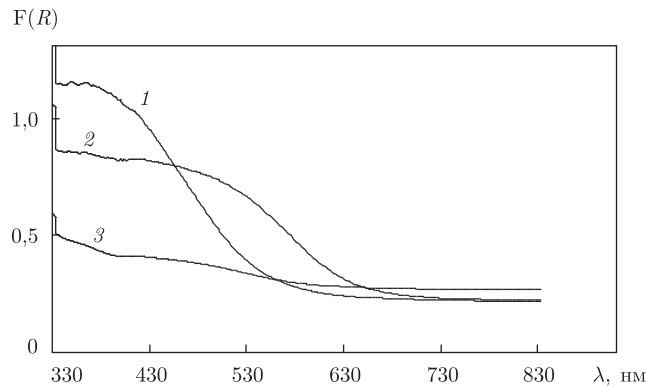


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття сорбатів Pd(II) на МПС (1), МФПСС (2) та АБТПС (3) ($C_{Pd} = 450$ мкг на 0,1 г сорбенту)

на поверхні сорбентів комплексів складу $Au : S = 1 : 2$. Сорбційна ємність даних сорбентів за сріблом відповідає концентрації прищеплених функціональних груп. Сорбційна ємність АБТПС за паладієм дорівнює 0,076 ммоль/г і відповідає утворенню на поверхні сорбенту комплексів у співвідношенні $Pd : S = 1,5 : 1,0$, що можна пояснити можливим утворенням на основі поверхневих комплексів паладію полімерних ланцюжків хлориду паладію, подібно існуючим у розчині. Сорбційна ємність МФПСС за паладієм дорівнює 0,090 ммоль/г і відповідає утворенню на поверхні сорбенту комплексів у співвідношенні $Pd : S = 1 : 2$ та частково $Pd : S = 1 : 1$ при максимальному заповненні поверхні сорбенту металом. Сорбційна ємність МФПСС за Cu(I) дорівнює 0,025 ммоль/г, за Cu(II) — 0,009 ммоль/г; сорбційна ємність АБТПС за Cu(II) — 0,008 ммоль/г. Ізотерму сорбції Cu(I) на АБТПС віднесено до С1-типу (криві “постійного розподілу”) [11], що унеможливило визначення сорбційної ємності. Сорбційна ємність МФПСС за Pt(IV) дорівнює 0,050 ммоль/г, АБТПС — 0,023 ммоль/г та відповідає утворенню на поверхні сорбентів комплексів складу $Pt : S = 1 : 2$.

Різниця в структурі функціональних груп МФПСС та АБТПС впливає на зміну забарвлення при комплексоутворенні з даними металами, що пов'язано зі зміною хромофорної системи комплексоутворювального реагенту.

При сорбції Pt(IV) як на МПС, так і на МФПСС поверхня силікагелю забарвлюється в жовтий колір, СДВ знаходяться на межі видимої та ультрафіолетової області і мають вигляд спадаючої кривої без максимумів і перегинів [9]. Подібні спектри спостерігаються при сорбції Pd(II) на МПС. Сорбати АБТПС та МФПСС з просорбованим паладієм забарвлюються від жовтого до гірчично-оранжевого та від яскраво-жовтого до насичено-бурштинового кольорів відповідно. СДВ в області 450–500 нм не мають чітко виражених максимумів, що підтверджує утворення поверхневих комплексів різного складу. При порівнянні СДВ Pd(II) на досліджуваних сорбентах спостерігається значний батохромний зсув у спектрах арилтіольних сорбентів (рис. 1), що пов'язано з утворенням хромофорної системи.

Сорбція Au(III) на МПС не супроводжується забарвленням поверхні. При сорбції Au(III) на АБТПС адсорбат набуває сіро-чорного забарвлення, яке залежить від кількості сорбованого металу, це дає змогу якісно визначати присутність золота в розчинах. При сорбції Pt(IV) на АБТПС сорбент забарвлюється в зелений колір, що також дозволяє якісно та кількісно визначати платину в розчинах. У СДВ Pt(IV) на АБТПС спостерігається мак-

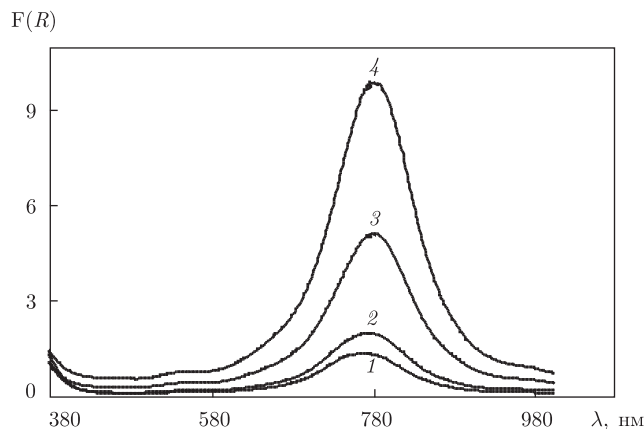


Рис. 2. Спектри дифузного відбиття сорбатів Pt(IV) на АБТПС (C_{Pt} , мкг: 47 (1), 72,5 (2), 142,5 (3), 275 (4))

симум при $\lambda = 776\text{--}780$ нм, інтенсивність забарвлення адсорбатів є прямопропорційною вмісту Pt(IV) у фазі сорбенту (рис. 2). Градувальний графік лінійний у межах 25–275 мкг Pt на 0,1 г сорбенту. Визначенню Pt(IV) не заважають Au(III) й Pd(II).

Таким чином, МФПС та АБТП є перспективними сорбентами для визначення та відокремлення мікрокілкіостей благородних металів.

1. Грибанова И. Н., Скобелева В. И., Виллевалд Г. В. и др. Исследование сорбции металлов сероазотсодержащими сорбентами // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1985. – № 2, вып. 1. – С. 59–64.
2. Буйко Е. В. Применение силикагелей, химически модифицированных серо- и азотсодержащими группами, для сорбционного концентрирования и сорбционно-спектроскопического определения благородных и цветных металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. – Томск, 2005. – 23 с.
3. Нейланд О. Я. Органическая химия. – Москва: Высш. шк., 1990. – 592 с.
4. Умланд Ф., Янсен А., Туриг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. – Москва: Мир, 1975. – 468 с.
5. Гудима Н. В., Трохимчук А. К., Лосев В. Н. Сорбція золота та паладію на силікагелі, модифікованому N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними групами // Укр. хім. журн. – 2010. – **76**, № 2. – С. 114–119.
6. Сиггица С., Хана Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. – Москва: Химия, 1983. – 675 с.
7. Бабко А. К., Пятницкий И. В. Количественный анализ. Изд. 3-е. – Москва: Высш. шк., 1968. – 495 с.
8. Трофимчук А. К., Дьяченко Н. А., Легенчук А. В., Лосев В. Н. Сорбция благородных металлов на силикагеле с ковалентно связанными с поверхностью дипропилдисульфидными группами // Укр. хім. журн. – 2004. – **70**, № 1. – С. 34–37.
9. Кудрина Ю. В. Сорбция платиновых металлов силикагелями, химически модифицированными серо- и серофосфорсодержащими лигандами, и ее использование в аналитической химии: Автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. – Томск, 2005. – 20 с.
10. Лосев В. Н., Кудрина Ю. В., Мазняк Н. В., Трофимчук А. К. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами, для выделения, концентрирования и определения палладия спектроскопическими методами // Журн. аналит. химии. – 2003. – **58**, № 2. – С. 146–150.
11. Giles C. H., MacEwan T. N., Nakhwa S. N., Smith D. A System of Classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids // J. Chem. Soc. – 1960. – 4, No 9. – P. 3973–3993.

Інститут біологічної хімії
ім. Ф. Д. Овчаренка НАН України, Київ

Надійшло до редакції 31.03.2010

N. V. Gudyma, A. K. Trokhymchuk, A. Ya. Grytskiv

Sorbents modified by a product of the interaction of *o*- or *p*-aminothiophenol with γ -(triethoxysilane)propylisocyanate

*Conditions of the sorption concentration of noble metals by silica gels chemically modified by a product of the interaction of γ -(triethoxysilane)propylisocyanate and *o*- or *p*-aminothiophenol allowing one to consequently obtain the sorbents with grafted N-(4-mercaptophenyl)N'-propylurea (MPhPUS) and aminobenzthiazolepropyl (ABThPS) groups have been researched. Differences in the sorption activity of MPhPUS and ABThPS relative to the ions of noble metals are established. The sorption abilities of the sorbents with grafted aryl- and alkylthiol groups are compared.*