энергии возбуждения, связанные с колебаниями связей С–Н и О–Н, в большей степени сказывается на повышении интенсивности люминесценции комплекса Nd—TCAS. Это обстоятельство подтверждает тот факт, что изучаемый комплекс неодима более чувствителен к изменению координационного окружения, чем комплекс иттербия.

РЕЗЮМЕ. Вперше виявлена 4*f*-люмінесценція йонів неодиму (Nd^{3+}) та ітербію (Yb^{3+}) в комплексах з водорозчинним *n*-сульфонатотіакалікс[4]ареном (TCAS). Встановлено склад комплексів, умови утворення та проаналізовано збільшення 4*f*-люмінесцентного сигналу комплексів Nd^{3+} та Yb^{3+} від природи поверхнево-активних речовин (ПАР).

SUMMARY. The 4*f*-luminescence of neodymium and ytterbium ions in the complexes with water-soluble *p*-sulfonatothiacalix[4]arene (TCAS) was detected for the first time. The composition of complexes, the condition of formation was established and increase of 4f-luminescent signal of Nd^{3+} and Yb^{3+} complexes depending from the nature of surfactants was analyzed.

1. *Pietraszkiewicz M., Klonkowski A., Staniszewski K. et al.* // J. Inclus. Phen. Macrocycl. Chem. -2004. -**49**. -P. 61—67.
2. *Dossing A.* // Eur. J. Inorg. Chem. -2005. -**8**. -P. 1425—1434.
3. *Tsukube H., Shinoda S., Tamiaki H.* // Coord. Chem. Rev. -2002. -**226**. -P. 227—234.
4. *Petrovas C., Daskas S., Lianidou E.* // Clin. Biochem. -1999. -**4**. -P. 241—247.
5. *Iki N., Fujimoto T., Miyano S.* // Chem. Lett. -1998. -**7**. -P. 625—626.
6. *Русакова Н.В., Кость С.С., Мустафина А.Р. и др.* // Изв. АН. Сер. хим. -2008. -**3**. -С. 555—560.
7. *Amirov R., McMillan Z., Mustafina A. et al.* // Inorg. Chem. Commun. -2005. -**8**. -P. 821—824.
8. *Kost S., Rusakova N., Korovin Y.* // Proc. XIth Intern. Seminar on Inclusion Compounds. -Kyiv, Ukraine, 2007. -P. 107—108.
9. *Sun L., Zhang H., Meng Q.-G. et al.* // J. Phys. Chem. B. -2005. -**109**. -P. 6174—6182.
10. *Kropp J., Windsor M.* // J. Chem. Phys. -1965. -**5**. -P. 1599—1608.
11. *Bunzli G.-C.G., Mabillaro C., Versin J.* // Inorg. Chem. -1982. -**12**. -P. 4214—4218.
12. *Darwent J., Flint C., Sharpe N.* // J. Chem. Soc., Chem. Commun. -1988. -**11**. - P. 747—748.
13. *Peter S., Panigrahi B., Viswanathan K. et al.* // Anal. Chim. Acta. -1992. -**260**. -P. 135—141.
14. *Wenlian L., Weili L., Gui Y. et. al.* // J. Alloys. Compounds. -1993. -**1**. -P. 107—110.
15. *Булатов М.И., Калинкин И.П.* // Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. -Л.: Химия, 1986.

Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины, Одесса
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань

Поступила 25.09.2008

УДК 546.443, 546.817

Е.С. Яновська, А.Д. Дадашев, В.А. Тьортих

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ КАТІОНІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ З ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНХЛОРИДОМ, ХІМІЧНО ЗАКРІПЛЕНИМ НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛЮ

Здійснено ковалентне зв'язування полігексаметиленгуанідинхлориду з поверхнею аміносилікагелю, активованого ціанурхлоридом. Вивчено адсорбційні властивості кремнезему з прищепленим полімером щодо катіонів Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III), Co(II). Досліджено процеси комплексоутворення цих йонів з 2-(4-піридилазо)резорцином і 1-(2піридилазо)-2-нафтолом на поверхні силікагелю з хімічно закріпленим полігексаметиленгуанідинхлоридом.

Комплексотвірні хімічно модифіковані кремнеземи все ширше застосовуються для передконцентрування та вилучення слідових кількостей катіонів з водних розчинів [1—4]. Значний інтерес викликає закріплення на поверхні реагентів, що мають не лише комплексотвірні, але і йонообмін-

© Е.С. Яновська, А.Д. Дадашев, В.А. Тьортих, 2009

ні властивості. Такі характеристики притаманні, зокрема, полігексаметиленгуанідинхлориду (ПГМГ), який виявляє властивості поліамінів та четвертинних амонійних сполук, оскільки має в своїх ланках гуанідинове угрупування, що містить дві заміщені та одну протоновану аміногрупу [5]. Було встановлено, що ПГМГ здатний до утворення стійких комплексів з йонами перехідних металів [6—8], а четвертинні амонієві групи мають виражені аніонообмінні властивості. Завдяки цим же групам позитивно заряджений полімер добре адсорбується з водних розчинів на негативно заряджених поверхнях кремнезему та природних мінералів [4, 9]. Проте при багаторазовому використанні таких адсорбентів спостерігається поступове вимивання полімеру. Для зменшення цього процесу було запропоновано поперечну зшивку адсорбованих молекул за допомогою епіхлоргідрину [10], але в цьому випадку значно погіршуються комплексотвірні та йонообмінні властивості іммобілізованого ПГМГ.

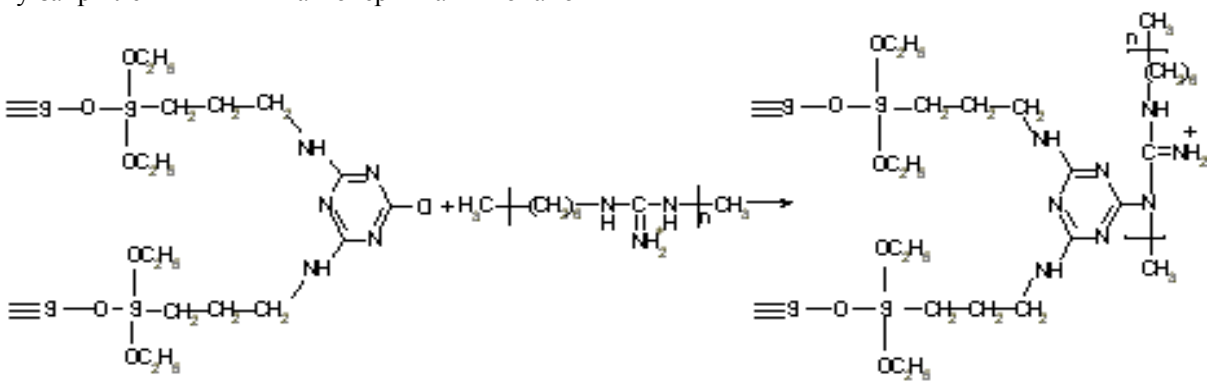
У цій роботі вперше здійснено ковалентне зв'язування ПГМГ з поверхнею модифікованого кремнезему і вивчено адсорбційні властивості одержаного сорбенту щодо катіонів перехідних металів — Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III), Co(II). Досліджено також комплексоутворення йонів цих металів з 2-(4-піридилазо)резорцином (ПАР) і 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (ПАН) на поверхні силікагелю з прищепленим ПГМГ.

Хімічне закріплення полігексаметиленгуанідінхлориду здійснювали у три стадії. На першій стадії одержували силікагель з прищепленими аміногрупами модифікуванням поверхні розчином 3-амінопропілтриетоксисилану в толуолі, на другій — здійснювали активацію амінопропілсилікагелю цианурхлоридом (2,4,6-трихлор-*сим*-триазином). Суть третьої стадії синтезу полягала у хімічному закріпленні ПГМГ на поверхні активованого кремнезему шляхом взаємодії іммобілізованого цианурхлориду з полігексаметиленгуанідінхлоридом за наведеною нижче схемою.

Про закріплення ПГМГ на поверхні модифікованого силікагелю свідчать дані, одержані методом ІЧ-спектроскопії. Концентрацію закріпленого ПГМГ визначали гравіметричним та спектрофотометричним (з бромфеноловим синім аналогічно [9]) методами. З даних термогравиметрії випливає, що в синтезованому зразку хімічно модифікованого кремнезему знаходилось близько 9.4 % ПГМГ (118.5 мг/г SiO_2) [11]. Концентрація ПГМГ на поверхні силікагелю, знайдена спектрофотометричним методом, складає 123 мг/г. Таким чином, обидва методи аналізу дають результати, що задовільно корелюють між собою.

Процеси сорбції катіонів Zn(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II), Fe(III) та Pb(II) силікагелем з хімічно закріпленим на поверхні ПГМГ вивчали у статичному режимі з використанням 0.1 г адсорбенту та об'ємом робочих розчинів нітратів чи хлоридів відповідних металів 25 мл, фіксуючи рівноважні концентрації катіонів спектрофотометричним та атомно-абсорбційним методами.

Залежність ступеня вилучення катіонів перехідних металів на синтезованому адсорбенті від кислотності середовища представлена в табл. 1. Одержані результати засвідчують, що цей хімічно модифікований кремнезем виявляє високу адсорбційну активність щодо розглянутих катіонів у лужному середовищі, де найкраще вилучає їх у вигляді аміакатних комплексів (pH 8.0) та гідроксойонів (pH 9.0). Дані добре корелюють з константами стійкості комплексів ПГМГ з цими металами у розчинах при наведених pH [8]. Синтезований адсорбент може кількісно вилучати мікрокількості катіонів феруму (III), цинку (II), кобальту (II) та купруму (II), що може бути використано для їхнього передконцентрування з водних розчинів.



Таблиця 1

Залежність ступеня адсорбції йонів металів силікагелем з ковалентно закріпленим полігексаметиленгуанідинхлоридом від кислотності середовища (маса сорбента — 0.1 г, час сорбції — 1 доба, об'єм робочих розчинів — 25 мл)

pH (розчин)	Ступінь сорбції, %							
	Zn^{2+}	Mn^{2+}	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Pb^{2+}	Co^{2+}
1.0 (соляна кислота)	0	0	0	0	0	0	0	0
1.7 (винно-кислий)	19.8	—	99.99	—	0	27.5	0	5
4.0 (фталево-кислий)	0	0	27.5	2.5	0	0	0	0
5.5 (фосфатний)	5.9	15.0	37.5	6.2	20.0	52.5	0	13.0
6.9 (фосфатний)	98.5	25.0	99.99	76.2	20.0	0	37.5	15.0
8.0 (аміачно-ацетатний)	99.99	31.2	99.99	93.1	72.4	57.5	46.2	53.8
9.0 (тетраборатний)	99.99	71.2	99.99	95.6	90.6	90.0	63.5	99.99

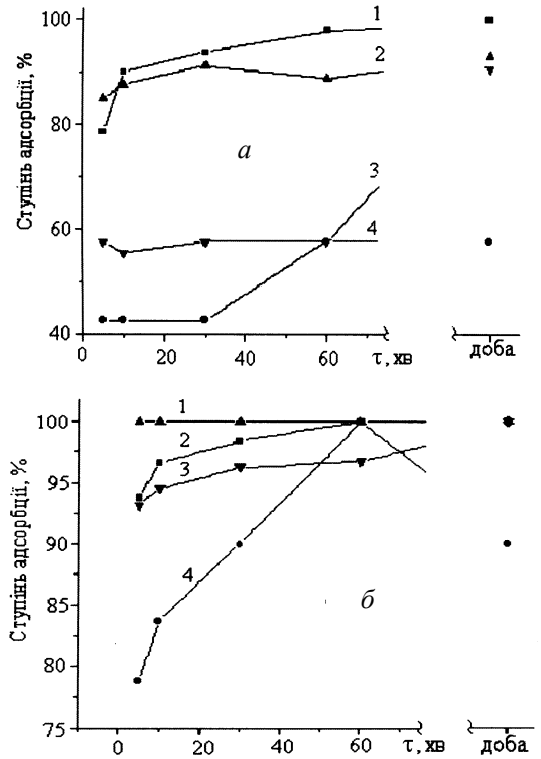


Рис. 1. Кінетика адсорбції йонів металів силікагелем із ковалентно закріпленим полігексаметиленгуанідинхлоридом (статичний режим адсорбції). *а*: *1* — Zn(II); *2* — Cu(II); *3* — Ni(II); *4* — Cd(II) (аміачно-ацетатний буфер з pH 8.0); *б*: *1* — Fe(III); *2* — Zn(II); *3* — Co(II); *4* — Ni(II) (тетраборатний буфер з pH 9.0).

Результати досліджень кінетичних характеристик синтезованого сорбенту (рис. 1) свідчать, що максимальна адсорбція Ni(II), Cd(II), Cu(II), а у випадку йонів Zn(II) і Co(II) — їх кількісне вилучення, відбувається протягом доби. Отже, одержаний сорбент за своїми кінетичними параметрами більш близький до полімерних адсорбентів, ніж до неорганічних. Виключення складають йони феруму, які адсорбуються практично миттєво.

Для встановлення сорбційної ємності силікагелю з хімічно закріпленим ПГМГ було досліджено ізотерми сорбції вказаних катіонів. Зокрема, ізотерми адсорбції йонів Zn(II) і Fe(III) представлено на рис. 2. Встановлено, що сорбційна ємність синтезованого кремнезему з прищепленим ПГМГ щодо катіонів Mn(II), Cd(II) та Pb(II) є незначною (<0.005 ммоль/г), для Ni(II), Cu(II) та Co(II) вона становить 0.08 ± 0.005 ммоль/г, щодо Zn(II) — понад 0.21 ммоль/г, а для Fe(III) є найбільшою (0.61 ммоль/г).

Комплекси Fe(III), Cu(II) та Co(II) з полігексаметиленгуанідином, закріпленим на поверхні силікагелю, мають жовтий, блакитний та фіолетовий кольори відповідно. За даними електронної спектроскопії дифузного відбиття комплекси кобальту (II) характеризуються λ_{max} при 575 нм. Загальний вигляд смуг поглинання *d-d*-переходів в електронному спектрі є характерним для тетраедричних комплексів Co(II) [12]. Електронні спектри дифузного відбиття (ЕСДВ) комплексів купруму (II) із закріпленим на поверхні силікагелю ПГМГ характеризуються розмитим максимумом поглинання у проміжку 600—800 нм. Такий вигляд смуги поглинання є характерним для чотирикоординованих плоскоквадратних комплексів Cu(II) типу CuN_2O_2 [12, 13].

Комплекси катіонів перехідних металів (M) на поверхні комплексотвірних хімічно модифі-

Таблица 2

Характеристики електронних спектрів дифузного відбиття продуктів взаємодії ПАР і ПАН з йонами металів, адсорбованими хімічно закріпленим на поверхні силікагелю полігексаметиленгуанідинхлоридом

Йон металу	λ_{max} (нм) комплексів	λ_{max} (нм) та колір комплексів
	M^{n+}— ПАР у розчині	ПГМГ—M^{n+}—ПАР на поверхні силікагелю
ПАР—ПГМГ [SiO_2]	380, 395, 415, 485	380, оранжевий, 440
Cd(II)	500	500, від оранжевого до оранжево-червоного
Co(II)	510	510, малиновий
Cu(II)	500	510 (*d-d*), від оранжевого до насичено-червоного
Fe(III)	710	710, від жовтого до коричневого
Mn(II)	—	Оранжевий
Ni(II)	530 (1) 570 (2)	Оранжевий
Pb(II)	520	520, оранжевий
Zn(II)	—	Від коричневого до бордового
	M^{n+}— ПАН у розчині	ПГМГ— M^{n+}— ПАН на поверхні силікагелю
ПАН—ПГМГ [SiO_2]	470	470, жовтий
Cd(II)	550–560	547, від оранжевого до малинового
Co(II)	590	585, темно-зелений
Cu(II)	550	555, від червоного до малинового
Fe(III)	775	Жовтий
Mn(II)	550	Оранжевий
Ni(II)	575	565, від жовтого до малинового
Pb(II)	675–678	565, оранжевий
Zn(II)	550–560	552, від жовтого до малинового

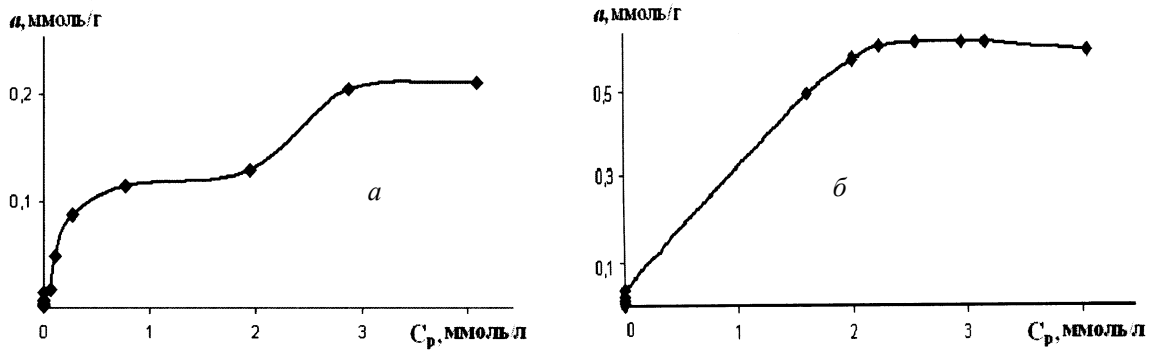


Рис. 2. Ізотерми адсорбції катіонів цинку (*а*) та йонів Fe(III) (*б*) на силікагелі із ковалентно закріпленим полігексаметиленгуанідинхлоридом (pH 8.0).

кованих кремнеземів (SiO_2]—L_1—M) є здебільшого координаційно ненасиченими через обмежену рухливість закріплених лігандів (L_1) [14, 15]. Внаслідок цього при взаємодії таких комплексів з розчинами реагентів, які можуть виступати у ролі додаткових лігандів (L_2), утворюються різнолігандні комплекси типу SiO_2]—L_1—M—L_2, в тому числі забарвлені, що можна використати у сорбційно-фотометричному аналізі [14—17]. Ми дослідили процеси утворення таких різнолігандних комплексів йонів перехідних металів з ПАР і ПАН (L_2) на поверхні силікагелю з ковалентно зв'язаним ПГМГ (L_1). Для цього зразки хімічно модифікованого кремнезему з координованими йонами металів висушували на повітрі при 20—30 °С, переносили у скляні стаканчики, заливали 10 мл

розчину аналітичного реагенту і перемішували скляними паличками протягом 1 год. Потім зразки декантували на паперові фільтри і відмивали від надлишку реагенту водою. Факт утворення різнолігандних комплексів та спосіб координації ПАР чи ПАН з дослідженими катіонами встановлювали шляхом аналізу електронних спектрів дифузного відбиття продуктів взаємодії ПГМГ—M^{n+}—ПАР (ПАН) у вологому стані при різних масах адсорбованого металу (10—200 мкг). Порівняльні характеристики ЕСДВ усіх досліджених систем наведено в табл. 2.

Як видно з табл. 2, при взаємодії комплексів Co(II), Fe(III), Pb(II), Cd(II) та Cu(II) з ПГМГ на поверхні силікагелю з 2-(4-піридилазо)резорцином утворюються забарвлені різнолігандні комплекси. Про це свідчать додаткові смуги поглинання в ЕСДВ цих продуктів, максимуми поглинання яких добре корелюють зі значеннями довжин хвиль характеристичних смуг поглинання комплексів цих металів з ПАР у розчині. Цей факт підтверджує утворення зв'язку M^{n+} – ПАР. Для всіх одержаних різнолігандних комплексів інтенсивність смуг *d-d*-переходів зростає зі збільшенням маси адсорбованого металу, що може свідчити про однорідність будови утворених комплексів. Слід зауважити, проте, що аналітичного використання дані різнолігандні комплекси не мають, оскільки їхнє забарвлення є схожим і близьким до забарвлення ПАР, адсорбованого на поверхні кремнезему з іммобілізованим ПГМГ.

В ЕСДВ продуктів взаємодії ПАР з комплексами Mn(II), Ni(II) та Zn(II) з ПГМГ, закріпленим на поверхні силікагелю, не спостерігаються додаткові смуги поглинання у порівнянні зі спектром самого ПАР, адсорбованого на поверхні кремнезему з хімічно закріпленим ПГМГ (табл. 2). Це свідчить про відсутність координаційних зв'язків цих металів з ПАР за обраних умов синтезу.

Згідно з даними табл. 2, в ЕСДВ продуктів взаємодії 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу з Zn(II) (рис. 3), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II) та Cu(II), координованих прищепленим до поверхні полімером, спостерігаються додаткові смуги поглинання у видимій області, інтенсивність яких зростає зі збільшенням концентрації адсорбованого металу і є близькою до характеристичних смуг поглинання комплексів цих катіонів з ПАН у розчинах. Це свідчить про утворення на поверхні адсорбенту зв'язку M^{n+}–ПАН у складі різнолігандних комплексів .

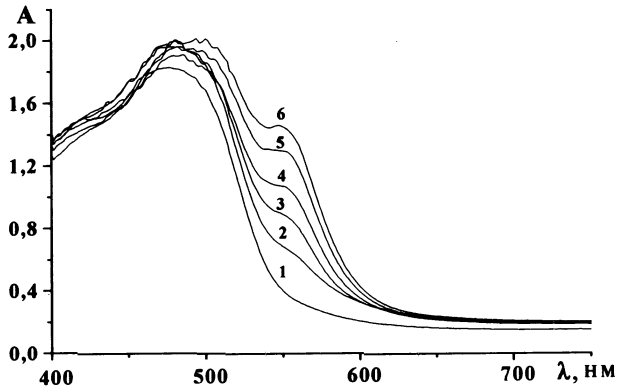


Рис. 3. Електронні спектри дифузного відбиття ПАН (*1*) та продуктів його взаємодії з комплексами Zn(II) з полігексаметиленгуанідином, хімічно закріпленим на силікагелі. Маса адсорбованого металу становить 10, 25, 50, 75 та 100 мкг (*2–6* відповідно).

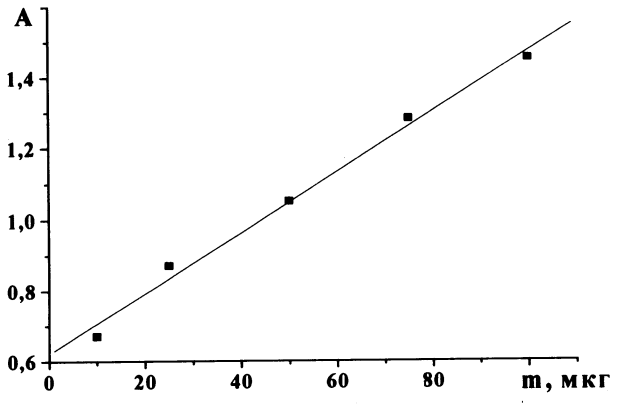


Рис. 4. Залежність інтенсивності смуги поглинання різнолігандних комплексів ПГМГ—Zn^{2+}—ПАН на поверхні силікагелю (λ_{max} = 550 нм) від маси адсорбованого металу.

Деякі з одержаних різнолігандних комплексів з ПАН можуть мати аналітичне застосування. Зокрема, комплекси Co(II) можуть бути використані для якісного детектування цього металу після його концентрування на поверхні силікагелю з хімічно закріпленим ПГМГ, оскільки забарвлення синтезованих різнолігандних комплексів кобальту відрізняється від забарвлення комплексів інших металів. Проте чіткої залежності інтенсивності характеристичної смуги поглинання Co^{2+}—ПАН у різнолігандному комплексі від маси адсорбованого металу не спостерігається.

Прямолінійна залежність інтенсивності характеристичної смуги поглинання різнолігандних комплексів прищеплений ПГМГ—Zn^{2+}—ПАР при

λ_{max} 552 нм від маси адсорбованого металу спостерігається для йонів цинку (рис. 4). Це дозволяє розробити методику сорбційно-фотометричного аналізу мікрокількостей цинку після його попереднього концентрування силікагелем з хімічно закріпленим на поверхні полігексаметиленгуанідинхлоридом.

Одержані результати свідчать, що полігексаметиленгуанідинхлорид, ковалентно зв'язаний з поверхнею кремнезему, виявляє комплексотвірні властивості щодо йонів Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(II), Fe(III), Pb(II), Cd(II) та Cu(II), аналогічні комплексоутворенню у гомогенному середовищі. При взаємодії комплексів Co(II), Fe(III), Pb(II), Cd(II) та Cu(II) з прищепленим ПГМГ з розчином 2-(4-піридилазо)резорцину та комплексів Zn (II), Ni(II), Co(II), Pb(II), Cd(II) та Cu(II) з розчином 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу на поверхні модифікованого силікагелю утворюються забарвлені різнолігандні комплекси. Прямолінійна залежність інтенсивності характеристичної смуги поглинання різнолігандних комплексів ПГМГ—Zn^{2+}—ПАН при λ_{max} 552 нм від маси адсорбованого металу дозволяє розробити методику сорбційно-фотометричного аналізу мікрокількостей цинку в водних розчинах.

РЕЗЮМЕ. Произведено ковалентное закрепление полигексаметиленгуанидинхлорида на поверхности аминосиликагеля, активированного цианурхлоридом. Изучены адсорбционные свойства кремнезема с привитым полимером относительно катионов Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III), Co(II). Исследованы процессы комплексообразования этих ионов с 2-(4-пиридилазо)резорцином и 1-(2пиридилазо)-2-нафтолом на поверхности силикагеля с химически закрепленным полигексаметиленгуанидинхлоридом.

SUMMARY. Polyhexamethyleneguanidine hydrochloride was covalently anchored on the surface of amino-containing silica gel activated with cyanuric chloride. Adsorption properties of silica with grafted polymer have been studied with respect to cations Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III), Co(II). Complex formation of these metals with 2-(4pyridylazo)resorcinol and 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol on the surface of silica gel with chemically bound polyhexamethyleneguanidine hydrochloride was investigated.

1. *Зайцев В.Н.* // Журн. аналит. химии. -2003. -**58**, № 7. -С. 688.
2. *Sato K., Goto T.* // Bunseki Kagaku. -1998. -**47**, № 10. -P. 735—738.
3. *Glushchenko O.V., Yanovska E.S., Kichkiruk O.Yu., Tertykh V.A.* // Functional Materials. -2006. -**13**, № 2. -P. 265—269.
4. *Yanovska E.S., Tertykh V.A., Kichkiruk O.Yu., Dadashev A.D.* // Adsorption Science and Technology. -2007. -**25**, № 1–2. -P. 81—87.
5. *Гембицький П.О., Воїнцева І.І.* Полімерний біоцидний препарат полігексаметиленгуанідин. -Запоріжжя: Поліграф, 1998.
6. *Нижник Т.Ю., Баранова А.И., Рокицкая О.В., Нижник В.В.* // Журн. хроматографічного товариства. -2004. -**IV**, № 2. -С. 16—25.
7. *Нижник Т.Ю., Нижник В.В., Малишева М.Л., Астрелін І.М.* // Вопросы химии и хим. технол. -2006. -№ 6. -С. 120—124.
8. *Нижник Т.Ю.* Автореф. дис. ... канд. техн. наук. -Київ, 2007.
9. *Поліщук Л.М., Яновська Е.С., Янишпольський В.В. та ін.* // Вопросы химии и хим. технол. -2007. -№ 6. -С. 119—123.
10. *Leshechenko V.M., Maglevanaya T.V., Andrianova O.B., Snkoda I.M.* // Summaries of X Polish-Ukrainian Symp. on Theoret. and Experim. Studies of Interfacial Phenomena and Their Technol. Application. -Lviv, Ukraine, September 2006.
11. *Алексєєв С.О., Гєніна М.О., Зайцев В.М.* // Укр. хім. журн. -2000. -**66**, № 10. -С. 61—64.
12. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. В 2-х т. -М.: Мир, 1987.
13. *Скопенко В.В., Зуб В.Я.* Координаційна хімія. Практикум. -Київ: Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2002.
14. *Алимарин И.П., Жукова Л.Н., Рунов В.К. и др.* // Журн. аналит. химии. -1991. -**46**, № 4. -С. 695—701.
15. *Жукова Л.Н., Рунов В.К.,Талуть И.Е. Трофимчук А.К.* // Там же. -1993. -**48**, № 9. -С. 1514—1519.
16. *Яновская Э.С., Арендарюк Е.Н, Трофимчук А.К., Цыганович Е.А.* // Журн. неорган. химии. -2002. -№ 3. -С. 404—408.
17. *Яновская Э.С., Назаренко Е.В.* // Там же. -2007. -№ 4. -С. 561—565.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

Надійшла 15.09.2008