

эффицент диффузии противо- и ко-ионов, а так-же коэффицент диффузии противоионов в ДДЭС.

**РЕЗЮМЕ.** Методом імпедансної спектроскопії було досліджено системи, які містять сілохромні адсорбенти та розчини 1,1-зарядних електролітів, розраховані внески твердої фази до сумарної електропровідності. Встановлено, що в розбавленому розчині HCl існує залежність електропровідності від концентрації та типу функціональних груп. Запропоновано ряд параметрів для кількісної оцінки вмісту аміногруп на поверхні адсорбентів.

**SUMMARY.** The systems, which involve silochrome adsorbents and 1,1-electrolyte solutions, have been investigated with impedance spectroscopy method. Contributions of solid phase into total conductivity were calculated. The dependence of conductivity on type and amount of functional groups was found to observe for diluted HCl solutions. A number of parameters for quantitative estimation of functional groups has been proposed.

1. Айлер Р. Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982. -Ч. 2.
2. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. -Киев: Наук. думка, 1982.

3. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. -М.: Высш. шк., 1986.
4. Хартли Ф. Закрепленные металлокомплексы. Новое поколение катализаторов. -М.: Мир, 1989.
5. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
6. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and chemical modification of the silica surface. -Amsterdam: Elsevier, 1995.
7. Химия привитых соединений / Под ред Г.В. Лисичкина. -М.: Физматлит, 2003.
8. Belyakova L.A., Vlasova N.N., Golovkova L.P. et al. // J. Colloid Interface Sci. -2003. -**258**, № 1. -P. 1—9.
9. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Певницкая М.В. Электрохимия ионитов. -Новосибирск: Наука, 1972.
10. Вольфович Ю.М. // Электрохимия. -1984. -**20**, № 5. -С. 665—672.
11. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. -Л.: Химия, 1974.
12. Ермакова Л.Э., Сидорова М.П., Жура Н.А. // Коллоид. журн. -2007. -**69**, № 5. -С. 612—619.
13. Жуков А.Н., Дуда Л.В., Федорова И.Л. // Там же. -2001. -**63**, № 3. -С. 301—305.
14. Parsons R. Handbook of electrochemical constants. -London: Butterworth Scientific Publ., 1959.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского  
НАН Украины, Киев  
Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев

Поступила 27.02.2009

УДК 541.183.123

**Л.С. Костенко, В.М. Зайцев**

## **КРЕМНЕЗЕМИ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНІ ПОХІДНИМИ АМІНОФОСФОНОВОЇ КИСЛОТИ**

Запропоновано схему одержання та з'ясовано оптимальні умови синтезу силікагелю, функціоналізованого похідним амінофосфонові кислоти — 1-пропіламіно-1(2-гідроксибензил)-метанфосфонові кислотою (SiO<sub>2</sub>-ОБФК). Функціональний склад поверхневого шару доведено методами ІЧ-, <sup>31</sup>P ЯМР-спектроскопії та термічного аналізу: термогравиметрії, диференційної скануючої калориметрії та температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії. З даних елементного аналізу встановлено, що запропонований підхід дозволяє досягнути 78 %-го перетворення аміногруп в амінофосфонові кислоти. Проведено порівняльний аналіз адсорбційних властивостей SiO<sub>2</sub>-ОБФК та деяких інших функціоналізованих силікагелів по відношенню до йонів міді (II), свинцю (II) та кадмію (II).

Хімічно модифіковані оксидні матеріали широко використовуються для вилучення, концентрування і розділення органічних сполук та йонів металів [1, 2]. Тому дослідження в області функціоналізованих матеріалів зосереджуються на розробці нових селективних адсорбентів. Перспек-

тивність використання адсорбентів, що містять іммобілізовані амінофосфонові кислоти (SiO<sub>2</sub>-АФК), обумовлена як здатністю лігандів утворювати стійкі комплекси з високочарядними йонами металів [3], так і необмеженими можливостями дизайну ліганду (за рахунок зміни донорних центрів і шляхом

© Л.С. Костенко, В.М. Зайцев, 2009

впливу на його геометрію) [4].

Метою нашого дослідження була оптимізація методики синтезу кремнеземів, на поверхні яких ковалентно закріплені 1-пропіламіно-1(2-гідроксибензил)-метанфосфонова кислота ( $\text{SiO}_2\text{-ОБФК}$ ), та з'ясування впливу замісників (ароматичні плоскі цикли, додаткові центри координації) на селективність сорбентів.

Як матеріали для хімічного модифікування використовували силікагелі фірми Aldrich (70—230 меш,  $S=500\text{ м}^2/\text{г}$ , СГ1) та Merck (0.063—0.2 мм,  $S=500\text{ м}^2/\text{г}$ , СГ2; Fractosil,  $S=130\text{ м}^2/\text{г}$ , СХ). Для синтезу використовували фосфористу (99 %) кислоту, диетилфосфонат та саліциловий альдегід фірми Aldrich. Розчини нітратів Cu (II), Pb (II) та Cd (II) готували розчиненням наважки солей кваліфікації х.ч., концентрацію розчинів встановлювали комплексометрично [5]. Робочі розчини готували розведенням стандартних. Розчинники підготовлювали згідно з [6].

Функціональний склад поверхневого шару отриманих зразків досліджували з використанням методів термічного аналізу: термогравиметрії (ТГ) і диференційної скануючої калориметрії (ДСК); ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням,  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектроскопії та температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС).

Термогравиметричні дослідження проводили на дериватографі Q-1500 системи Паулік–Паулік–Ердей (Угорщина). ДТГ та ДСК зразків знімали в атмосфері аргону в інтервалі температур 30—700 °С. Швидкість нагрівання 10 °С/хв, наважка сорбенту 100—300 мг.

ІЧ-спектри зразків кремнеземів знімали на спектрометрі Nexus-470 фірми Nicolet (США). Спектри ОМК ЯМР на ядрах  $^{31}\text{P}$  записували при 202.47 МГц на приладі Bruker ASX 500; спектри ЯМР  $^{31}\text{P}$  для повітряно-сухих та максимально гідратованих зразків — при 161.97 МГц на приладі Bruker Avance 400. Як зовнішній стандарт застосовували 85 %  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Мас-спектрометричні дослідження матеріалів (ТПДМС) проводили шляхом нагрівання зразків у високому вакуумі ( $P < 10^{-5}$  Па). Продукти, що виділялись, аналізували за допомогою мас-спектрометра МХ-7304А (Україна).

Концентрацію закріплених груп ( $\text{C}_1$ , ммоль/г) встановлювали за даними елементного аналізу (P, C, N) та кондуктометричного титрування [7]. Визначення вмісту фосфору в усіх синтезованих  $\text{SiO}_2\text{-АФК}$  проводили також за методикою [8]. Роз-

рахунок ступеня перетворення аміногруп в амінофосфонові з даних хімічного аналізу проводили, як описано в [9].

Сорбційні властивості матеріалів у залежності від кислотності середовища вивчали в статичних умовах. Рівноважні концентрації йонів металів у розчинах після сорбції визначали методом атомно-абсорбційної спектрометрії (ААС) на спектрометрі Сатурн-1 в полуменовому варіанті.

Для оптимізації методик модифікування поверхні кремнезему амінофосфоновими кислотами та виявлення факторів, які найбільш суттєво впливають на ступінь проходження реакцій на поверхні, використовували розчинники різної природи та полярності, вивчали вплив кислотності середовища реакційної суміші, стехіометрію та порядок змішування реагентів, час проходження реакції.

$\text{SiO}_2\text{-ОБФК}$  отримували з амінопропіл-кремнеземів ( $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ ), які синтезували шляхом закріплення аміносиланів із неводних розчинів. З метою активування поверхневих аміногруп для подальшого їхнього перетворення в амінофосфонові використовували основи (органічні аміни) та проводили протонування розчинами  $\text{HCl}$ . Досліджували можливість отримання  $\text{SiO}_2\text{-ОБФК}$  за одностадійною (серія 1.х) та двостадійною (серія 2.х) схемами із виділенням іммобілізованої основи Шиффа ( $\text{SiO}_2\text{-ШО}$ ). Для синтезу використовували фосфорилюючі агенти — фосфористу кислоту чи етилфосфонат.

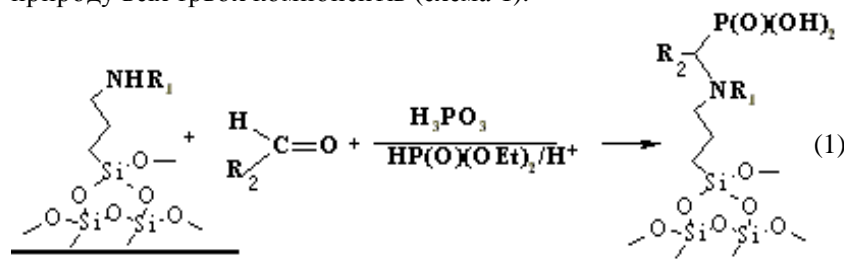
*Синтез  $\text{SiO}_2\text{-ОБФК-1.х}$ .* У трьохгорлий реактор з механічною мішалкою, крапельною воронкою та зворотним холодильником і хлоркальцієвою трубкою поміщали наважку амінокремнезему (чи його протонованої форми) та розчинник. Суспензію нагрівали на масляній бані до 110—120 °С і при перемішуванні вносили розчин фосфористої кислоти (однією порцією) та саліциловий альдегід (по краплях, протягом 30 хв). Синтез проводили при постійному перемішуванні та температурі кипіння розчинника протягом 10 год. По закінченні твердої фазу відокремлювали, переносили в апарат Соклета та відмивали розчинником, в якому проводили синтез. Промитий кремнезем сушили в сушильній шафі при 100 °С, потім при тій же температурі у вакуумі.

*Синтез  $\text{SiO}_2\text{-ОБАФК-2.х}$ .* На першій стадії отримували саліцилальдимінат амінопропілкремнезему ( $\text{SiO}_2\text{-ШО}$ ) [10]. Тверду фазу яскраво-жовтого кольору виділяли, промивали ізопропанолом та висушували в вакуумі при 100 °С. Зразки  $\text{SiO}_2\text{-$

ОБФК-2.х отримували з SiO<sub>2</sub>-ШО при додаванні фосфористої кислоти (2.1, 2.4, 2.5) чи диетилфосфонату (2.2, 2.3 та 2.6) у присутності 1 М розчину НСІ. Для синтезу зразків 2.4 та 2.5 використовували SiO<sub>2</sub>-ШО, отримані з амінокремнеземів у присутності основних каталізаторів. Умови проведення синтезу та відділення зразків серії SiO<sub>2</sub>-ОБФК-2.х були аналогічні тим, що застосовувалися для SiO<sub>2</sub>-ОБФК-1.х.

Найбільш поширеним методом отримання амінофосфонатів у гомогенних системах є реакція Кабачника–Філдса в трьохкомпонентній системі. Щоб реалізувати цей матеріал для гетерогенних систем потрібно враховувати особливості проведення реакцій на поверхні [1]. Закріплення амінофосфонових кислот безпосередньо методом силанізування неможливе внаслідок присутності в ліганді активних гідроксильних груп фосфонові кислоти. Тому альтернативним при отриманні SiO<sub>2</sub>-АФК є шлях поетапного збирання на поверхні за участю амінокремнеземів.

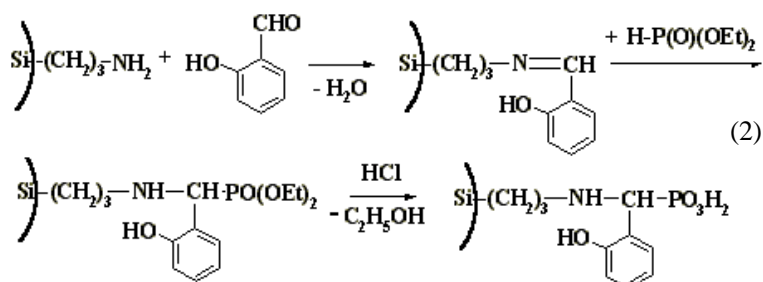
Амінофосфонові кислоти, окрім ключових вузлів амінних атомів азоту та атомів фосфору фосфонових груп, містять у своїй структурі алкільні спейсери між ними. Тому в процесі побудови поверхневого остову –N–C–P– можливо варіювати природу всіх трьох компонентів (схема 1):



Раніше за реакцією Моедрітцера–Ірані [11] нами були одержані та досліджені SiO<sub>2</sub>-АФК з використанням формальдегіду (R<sub>2</sub>=H), фосфористої кислоти (R<sub>3</sub>=H) та аліфатичних амінокремнеземів (R<sub>1</sub>): амінопропіл (R<sub>1</sub>=H; SiO<sub>2</sub>-АДФК), N-метиламінопропіл (R<sub>1</sub>=CH<sub>3</sub>; SiO<sub>2</sub>-МАФК) та [(2-пропіламіно-етил)-аміно] (R<sub>1</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-NH<sub>2</sub>; SiO<sub>2</sub>-ЕпАДФК) фосфонові кислоти.

В якості карбонільної складової синтезу SiO<sub>2</sub>-АФК в даному дослідженні використовували саліциловий альдегід (R<sub>2</sub>=C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>ОН), як фосфорилуючий агент — фосфористу кислоту (R<sub>3</sub>=H) чи диетилфосфонат (R<sub>3</sub>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

Ароматичні альдегіди з амінокремнеземами утворюють Шиффові основи [12, 10], тому функціоналізацію кремнезему здійснювали як в одну стадію, за схемою (1), так і зі стадією виділення основи Шиффа та омиленням диетилового ефіру [13], за схемою (2):



Згідно [14, 15], для зміщення рівноваги в бік реакційноздатної трьохкоординованої форми фосфорилуючого агента та більшої спорідненості протонованого азоту до аніону в процесі синтезу SiO<sub>2</sub>-АФК за схемою (1) необхідно створювати сильноокисле середовище. З метою зменшення руйнуючого впливу кислоти на модифікований кремнезем вивчали можливість проведення реакції Кабачника–Філдса з неводних розчинів у відсутності значного надлишку кислоти (використовували протоновані амінокремнезему) та за відсутності кислотного каталізатору (SiO<sub>2</sub>-ОБФК-1.4).

В табл. 1 наведено результати вивчення впливу умов синтезу на концентрацію закріплених груп амінофосфонові кислоти.

Оптимальний час синтезу SiO<sub>2</sub>-АФК визначали за вмістом фосфору. Встановлено, що максимальний ступінь перетворення амінопропільних груп в амінофосфонові досягається за 6–8 год

синтезу. Високий відсоток перетворення (з виходом 60–70 %) отримують при використанні в якості розчинника дигліму. Синтез SiO<sub>2</sub>-ОБФК у спиртах (*i*-пропанол та бутанол) чи толуолі проходить із меншими виходами (11–57 %). Як і для реакцій в розчині, за умов кислотного каталізу вихід іммобілізованих амінофосфонових кислот збільшується майже вдвічі. Схоже, що умови протонування амінокремнеземів не суттєві: його можна проводити як безпосередньо при проведенні реакції фосфорилування амінокремнезему, так і з використанням протонованих амінокремнеземів. Послаблення вимог щодо високої кислотності ре-

Т а б л и ц я 1

Деякі характеристики умов синтезу, вихідних амінокремнеземів та отриманих SiO<sub>2</sub>-ОБФК

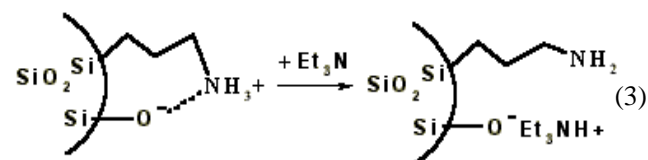
Номер зразка	Умови синтезу SiO <sub>2</sub> -ОБФК					Вміст Р, %	C <sub>L</sub> , ммоль/г	Вихід, %
	Тип носія	C <sub>NH<sub>2</sub></sub> , ммоль/г	Обробка SiO <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	Розчинник	RNH <sub>2</sub> /HR <sub>2</sub> PO/ RCHO **			
1.1	СГ2	0.45	HCl/H <sub>2</sub> O	<i>i</i> -Пропанол	1:1:1	0.16	0.05	11.1
1.2	СГ1	0.42	"	"	1:3:4	0.50	0.16	38.1
1.3	СГ1	"	"	Бутанол	1:1.5:1.5	0.59	0.19	45.2
1.4	СГ2	0.45	—	Толуол	1:2:2	0.65	0.21	46.7
1.5	СХ	0.43	HCl/CHCl <sub>3</sub> *	Диглім	1:1.7:1.2	0.81	0.26	60.5
2.1	СГ1	0.52	—	<i>i</i> -Пропанол	1:2:2	0.43	0.14	26.9
2.2	СГ1	"	HCl/H <sub>2</sub> O	"	1:2:2	0.93	0.30	57.7
2.3	СГ2	0.18	"	Диглім	1:2:2	0.40	0.13	72.2
2.4	СГ2	0.36	EtN( <i>i</i> -pr) <sub>2</sub>	"	1:3:3	0.53	0.17	47.2
2.5	СХ	0.25	Et <sub>3</sub> N	"	1:5:5	0.50	0.16	64.0
2.6	СГ2	0.18	HCl/CHCl <sub>3</sub> *	"	1:2:2	0.37	0.12	66.7
						0.31	0.10	55.6

\* Проводилось попереднє протонування амінокремнезему розчином HCl у CHCl<sub>3</sub>; \*\* мольне співвідношення.

акційної суміші може пояснюватися значною різницею в основності іммобілізованих на кремнеземі аліфатичних амінів та їх аналогів у розчині [2].

Використання стехіометричної кількості реагентів приводить до низьких виходів іммобілізованої амінофосфонової кислоти (зразок SiO<sub>2</sub>-ОБФК-1.1). Оптимальним є 2-кратний мольний надлишок карбонільного компонента, який дозволяє досягти 72 % перетворення (1.3). У випадку значного (5-кратного) надлишку альдегіду вихід закріпленої амінофосфонової кислоти знижується до 64.0 % (2.5).

Загалом кращі результати спостерігаються при синтезі SiO<sub>2</sub>-ОБФК за схемою (2), що пояснюється можливістю оптимізації кожної із зазначених стадій. Дійсно, для отримання SiO<sub>2</sub>-ШО необхідне активування закріплених на поверхні аміногруп органічними амінами за схемою:



Використання диетилфосфонату як фосфорилюючого агенту виявилось більш ефективним,

ніж фосфористої кислоти: концентрація закріплених фосфоровмісних груп майже вдвічі вища для зразків SiO<sub>2</sub>-ОБФК-2.2, ніж SiO<sub>2</sub>-ОБФК-2.1.

В ІЧ-спектрах зразків SiO<sub>2</sub>-ОБФК спостерігаються смуги поглинання в області 2850—2920, 1580—1600 та 1477 см<sup>-1</sup>, що відповідають валентним коливанням С—Н, С=С та С—Р у прищеплених групах і підтверджують закріплення похідних амінофосфонової кислоти на поверхні кремнезему. Смуги поглинання, характерні для Р=О (1081 см<sup>-1</sup>) та Р—ОН (1017 см<sup>-1</sup>) спостерігати не вдається через те, що вони перекриваються зі смугами поглинання кремнеземної матриці.

В усіх ЯМР-спектрах повітряно-сухих зразків SiO<sub>2</sub>-ОБФК спостерігається уширений сигнал з максимумом при 10—15 м.ч, який відповідає смугам поглинання іммобілізованих фосфоновоїх кислот [16, 17]. На рис. 1 співставлені ЯМР-спектри похідних SiO<sub>2</sub>-АФК зі спектром системи SiO<sub>2</sub> + ClP(O)(OBu)<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>, який є підтвердженням відсутності зсуву сигналів сполук в розчині та на поверхні кремнеземів. Наявність плеча в більш сильному полі свідчить про можливу присутність на поверхні SiO<sub>2</sub>-АФК похідних фосфатної кислоти як побічних продуктів окиснення.

Уширення сигналу ЯМР від SiO<sub>2</sub>-ОБФК, навіть при застосуванні методики обертання зра-

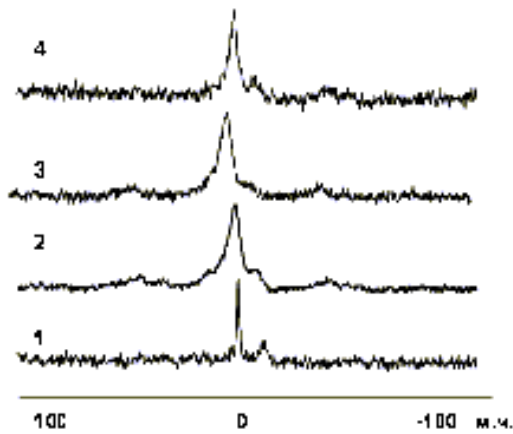


Рис. 1.  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектри з обертанням під "магічним" кутом для  $\text{SiO}_2 + \text{ClP}(\text{O})(\text{OBu})_2/\text{H}^+$  (1) та похідних  $\text{SiO}_2$ -АФК:  $\text{SiO}_2$ -ОБФК (2),  $\text{SiO}_2$ -АДФК (3),  $\text{SiO}_2$ -МАФК (4).

зка під "магічним" кутом, свідчить про неоднорідність локального оточення навколо іммобілізованої амінофосфонові кислоти. Цікаво, що ця неоднорідність зникає при зволоженні зразків (рис. 2). Так, у спектрі повітряно-сухого зразка  $\text{SiO}_2$ -ОБФК-2.6 спостерігається широкий сигнал при 14.1 м.ч., який при додаванні води значно звужується і розщеплюється на два з максимумами при 6.1 та 10.0 м.ч. Значні зміни у спектральних характеристиках функціоналізованих кремнеземів при їх зволоженні вказують на суттєву різницю у латеральній мобільності закріплених поверхневих груп. Скоріше за все, в останньому випадку виникає можливість вільного обертання привитих груп амінофосфонові кислоти [18, 19].

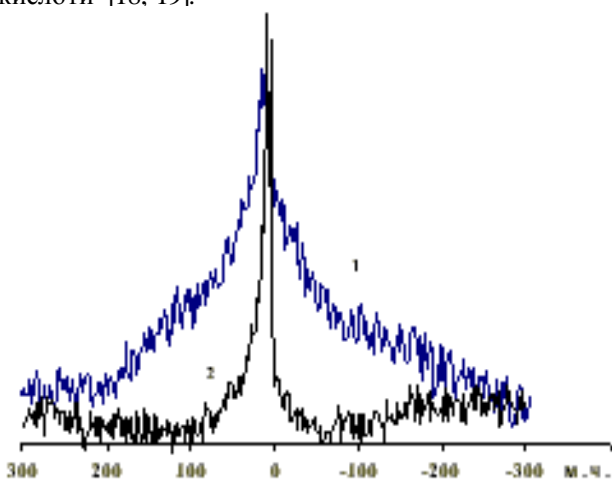


Рис. 2.  $^{31}\text{P}$  ЯМР-спектри повітряно-сухого (1) та гідратованого (2) зразків  $\text{SiO}_2$ -ОБФК-2.6.

Термохімічна поведінка  $\text{SiO}_2$ -АФК, яка зумовлена насамперед здатністю до розкладу закріпленого органічного шару, була досліджена методами термогравиметрії та ДСК. Для усіх синтезованих нами зразків на кривих ДТГ спостерігається три ділянки втрати маси: при 60—90, 290—380 та 440—600 °С. Перша ділянка проявляється як втрата 1—5 % маси і супроводжується ендоефектом на кривій ДСК. Наступному етапу розкладання закріплених груп відповідає ендоефект, зміщений на 20—40 °С відносно мінімуму втрати маси. Екзоэффект після 400 °С, вірогідно, відповідає повному руйнуванню органічного шару (рис. 3). Внаслідок того, що в досліді використовувалися повітряно-сухі зразки, можна стверджувати, що кількість адсорбованої води на

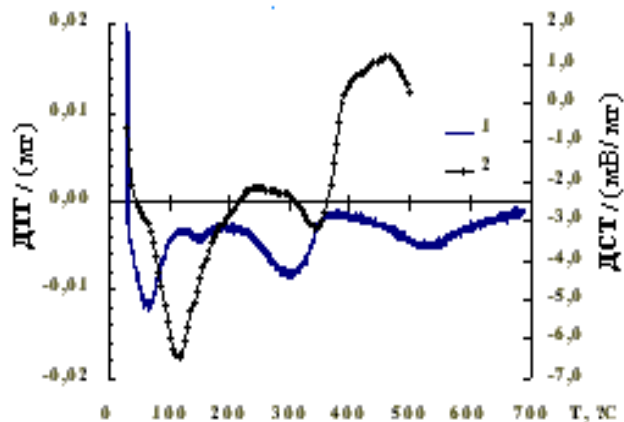


Рис. 3. Криві диференційного термічного аналізу та ДТГ (1) і диференційної скануючої калориметрії ДСК (2) зразка  $\text{SiO}_2$ -ОБФК-1.1.

якісному рівні корелює з гідрофільно-гідрофобними властивостями матеріалу. Процес десорбції фізично сорбованої води має слабо виражений ендоефект для  $\text{SiO}_2$ -АДФК та більші для  $\text{SiO}_2$ -ОБФК. Для досліджуваних матеріалів додатково проводили термогравіметричний аналіз комплексів металів, які мають вищу термічну стійкість у порівнянні з  $\text{SiO}_2$ -АФК.

Якщо термогравиметрію найчастіше використовують для кількісної характеристики закріпленого шару хімічно модифікованих кремнеземів, то метод ТПДМС — для його якісної характеристики [20]. Видалення води (18, 17 а.о.м.) для всіх досліджуваних  $\text{SiO}_2$ -АФК спостерігається до 120 °С за рахунок десорбції адсорбованої води та термохімічної деструкції (до 500 °С). У мас-спектрах

модельних зразків  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-H}_3\text{PO}_3$  та  $\text{SiO}_2\text{-ОБФК}$  спостерігаються молекулярні фрагменти з  $m/z$  31, 32 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{O}$ ), 47—49 (рис. 4). Йони з  $m/z = 31$  можна віднести до утворення фрагментів  $\text{CH}_3\text{O}$  або  $\text{P}$ . Для йонів з  $m/z = 48$  єдиний можливий фрагмент — це  $\text{РОН}$ . Утворення фрагментів фосфору 31, яке спостерігаємо, у зразках малоімовірно, проте його низькотемпературна (при 100 та 200 °C) десорбція через слабке утримування поверхнею амінокремнезему для  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\text{-H}_3\text{PO}_3$  та десорбування ковалентно закріплених груп для  $\text{SiO}_2\text{-ОБФК}$  при 350 °C можливе за рахунок відновних процесів.

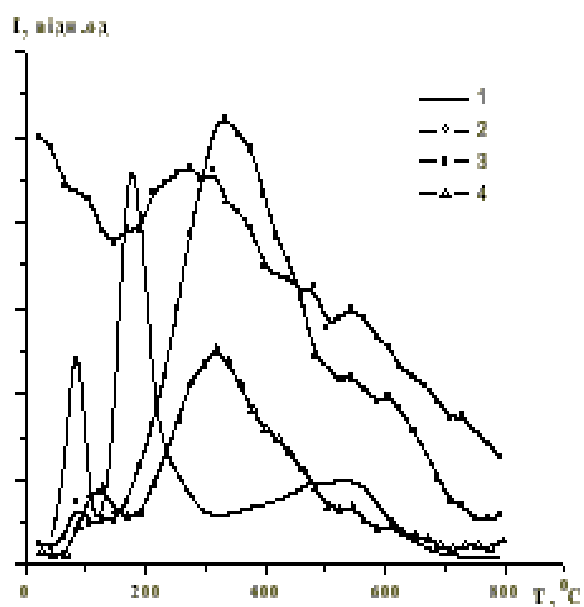


Рис. 4. Температурні залежності інтенсивності сигналів йонів у мас-спектрах продуктів розкладу та модельного зразка,  $m/z=31$  (1) і  $\text{SiO}_2\text{-ОБФК-1.1}$ ,  $m/z=31$  (2),  $m/z=32$  (3),  $m/z=48$  (4).

Характер кривих рН-метричного та кондуктометричного титрування головним чином визначається загальною концентрацією закріпленого ліганду та співвідношенням фосфонових і залишкових аміногруп. Було встановлено, що із збільшенням концентрації закріплених фосфонових груп початкове рН суспензії  $\text{SiO}_2\text{-АФК}$  знижується. Суттєвого впливу замісника ( $\text{R}_2$ ) при атомі вуглецю на протолітичні властивості не спостерігається. Значення концентрацій закріплених груп, знайдені за даними кондуктометричного кислотно-основного титрування, завищені майже в 1.5—2 рази в порівнянні з результатами елементного аналізу на вміст фосфору. Це пояснюється

насамперед тим фактом, що в процесі титрування визначається загальний вміст протонозв'язуючих центрів.

Сорбційні властивості адсорбентів визначаються природою закріпленого ліганду. Вони відображають відмінності в стійкості комплексів, які утворюються в фазі сорбенту, завдяки чому знаходять аналітичне застосування для концентрування та розділення елементів.

Залежність ступеня сорбції  $\text{Cu(II)}$  на  $\text{SiO}_2\text{-АФК}$  від рН представлені на рис. 5. Порівняно з вихідним  $\text{СГ1-NH}_2$  спостерігається суттєвий зсув кривих сорбції в кисле середовище.  $\text{SiO}_2\text{-ОБФК-2.6}$  та  $\text{SiO}_2\text{-МАФК}$  майже повністю вилучає мідь (II) вже при рН 3.5, а етилований продукт  $\text{SiO}_2\text{-ОБФЕ-2.6}$  вилучає лише при рН 5.0.

Відомо [1], що величина  $\text{pH}_{50\%}$  пропорційна константі комплексоутворення, тому характеризує взаємодію йонів металів з іммобілізованими групами. Так, в табл. 2 приведені значення  $\text{pH}_{50\%}$  для йонів міді на досліджуваних зразках. Можна стверджувати, що селективність по відношенню до йонів міді зменшується в ряду  $\text{ОБФК-SiO}_2 > \text{МАФК-SiO}_2 > \text{АДФК-SiO}_2 \gg \text{ЕпДФК-SiO}_2$  і пояснюється основністю вихідного амінокремнезему та впливом додаткових центрів координації. В усіх  $\text{SiO}_2\text{-АФК}$  спорідненість до катіонів  $\text{Cu(II)}$  та  $\text{Pb(II)}$  більша, ніж до  $\text{Cd(II)}$ .

Сорбція катіонів на поверхні може відбувати-

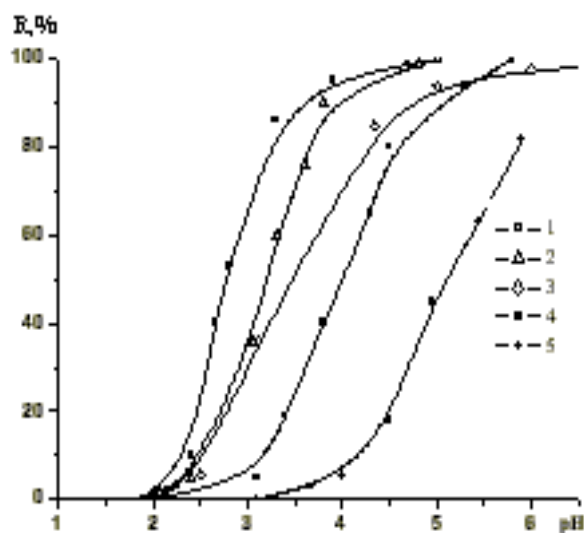


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення йонів  $\text{Cu(II)}$  від рН для  $\text{SiO}_2\text{-ОБФК-2.6}$  (1),  $\text{SiO}_2\text{-МАФК}$  (2),  $\text{SiO}_2\text{-АДФК}$  (3), диетиловий ефір  $\text{SiO}_2\text{-ОБФК-2.6}$  (4) у порівнянні з  $\text{СГ1-NH}_2\text{-2}$  (5).  $C(\text{Cu}^{2+}) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ ,  $m = 0.200 \text{ г}$ ,  $V = 25 \text{ мл}$ .

Т а б л и ц я 2

рН<sub>50%</sub> сорбції іонів металів на SiO<sub>2</sub>-АФК

Йон	СГ1- NH <sub>2</sub> -2	SiO <sub>2</sub> - ОБФЕ-2.5	SiO <sub>2</sub> - ОБФК-2.6	SiO <sub>2</sub> - МАФК	SiO <sub>2</sub> - ЕнДФК	SiO <sub>2</sub> - АДФК
Cu <sup>2+</sup>	5.1	2.7	4.4	3.3	4.8	3.4
Pb <sup>2+</sup>	5.4	2.9	4.6	4	5	3.4
Cd <sup>2+</sup>	5.1	3.4	—	4.8	5.1	5.1

ся за рахунок хелатоутворення з різними групами [21]. Найбільш імовірно зв'язування за рахунок кислотних груп — через депротонування Р-ОН, хоча можлива координація і з атомами кисню Р=О (підтвердження — сорбція іонів ефіром). Атом азоту аміногруп не приймає участі в координуванні іонів міді через те, що в кислому середовищі він протонований. Однак при збільшенні рН в слабкокислому області формування N, O, O хелату не може бути виключеним. Так, в спектрах дифузійного відбиття вихідного амінопропілкремнезему спостерігається максимум в області 16000 см<sup>-1</sup>, який відсутній для SiO<sub>2</sub>-ОБФЕ та SiO<sub>2</sub>-МАФК. Цей факт може бути підтвердженням того, що комплексоутворення на поверхні відбувається переважно за рахунок O, O хелату системи фосфонових груп.

Таким чином, в результаті проведеного дослідження було отримано та оптимізовано метод синтезу кремнеземів, функціоналізованих 1-пропіламіно-1(2-гідроксибензил)-метанфосфонову кислоту з використанням як фосфорилуючого агента фосфористої кислоти (одностадійний процес) та її етилового ефіру. За результатами елементного аналізу на вміст фосфору встановлено, що вищі ступені перетворення аміногруп в амінофосфонові досягаються при проходженні синтезу за другою схемою.

Якісний функціональний склад поверхневого шару для всіх досліджуваних зразків підтверджено з використанням термічних та спектроскопічних методів. Показана можливість закріплення на поверхні матеріалів фосфоровмісних груп по двом типам — хімічному та не ковалентному на залишкових аміногрупах.

РЕЗЮМЕ. Предложена схема получения и определены оптимальные условия синтеза силикагеля, функционализованного производным аминфосфоновой кислоты — 1-пропиламино-1(2-гидроксибензил)-метан-

фосфоновой кислотой (SiO<sub>2</sub>-ОБФК). Функциональный состав поверхностного слоя доказан методами ИК-, <sup>31</sup>P ЯМР-спектроскопии и термического анализа: термогравиметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и масс-спектрометрии с термопрограммированной десорбцией. По данным элементного анализа доказано, что предложенный подход позволяет достичь 78 %-го превращения иммобилизованных аминогрупп в аминфосфоновые. Проведен сравнительный анализ сорбционных свойств SiO<sub>2</sub>-ОБФК и некоторых других функционализированных силикагелей по отношению к ионам меди (II), свинца (II) и кадмия (II).

SUMMARY. The procedure and optimal conditions for preparation of silica gel functionalized by aminophosphonic acid derivative — 1-propylamine-1(2-hydroxybenzyl)-methanephosphonic acid (SiO<sub>2</sub>-OBPA) was proposed. Composition of the functional layer was proved by FTIR, <sup>31</sup>P MAS NMR and by several methods of thermal analysis: thermogravimetric, differential scanning calorimetric and thermoprogrammed desorption with mass spectrometric control. From element analysis, pH and conductometric titration it was determined that the adsorbent having up to 78 % of the surface covered by aminophosphonic acid derivative can be obtained from proposed procedure. Metal adsorption properties of SiO<sub>2</sub>-OBPA were compared with some others functionalized silica gels to Cu, Pb and Cd ions.

1. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. -М.: Физматлит, 2003.
2. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
3. Jal P.K., Patel S., Mishra B.K. // Talanta. -2004. -62. -P.1005—1028.
4. Clearfield A. // J. Alloys and Compounds. -2006. -418. -P. 128—138.
5. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
6. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / Пер. с англ. -М.: Мир, 1976.
7. Zaitsev V., Kostenko L., Kobylinskaya N. // Anal. Chim. Acta. -2006. -565. -P.157—162.
8. Мазор Л. Методы органического анализа. -М.: Мир, 1986.
9. Зайцев В.Н., Василек Л.С., Эванс Дж., Броу А. // Изв. АН России. Сер. хим. -1999. -12. -P. 2340—2345.
10. Giron-Forester D., Thomas G. // Bull. Soc. Chim. Fr. -1972. -1. -P. 296—301.
11. Moedritzer K., Irani R.R. // J. Org. Chem. -1966. -31. -P. 1603—1608.

12. *Boduszek B.* // *Tetrahedron.* -1996. -**52.** № 38. -P. 12483—12494.
13. *Jerzy Z.* // *Rocz. Chem.* -1976. -**50.** -P. 1403.
14. *Кирби А., Воррен С.* Органическая химия фосфора. -М.: Мир, 1971.
15. *Лейкин Ю.А., Амелина Ж.К., Коршак В.В.* // *ВМС.* -1976. -**18,** № 2. P. 364—370.
16. *Harris R.K., Thompson T.V., Norman P.R. et al.* // *Carbon.* -1999. -**37.** -P. 1425—1430.
17. *Puziy A.M., Poddubnaya O.I., Socha R.P. et al.* // *Carbon.* -2008. -**46.** -P. 2113—2123.
18. *Corriu R., Datas L., Guari Y. et al.* // *Chem. Commun.* -2001. -P. 763.
19. *Meintjes E., Tsuda T., Pilgrim W.-C. et al.* // *Langmuir.* -1996. -**12.** -P. 238—242.
20. *Pokrovsky V.A.* // *Ads. Sci. Technol.* -1996. -**14,** № 5. -P. 301—317.
21. *Nesterenko P., Shaw M., Hill S. et al.* // *Microchem. J.* -1999. -**62.** -P. 58—62.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Поступила 14.07.2009

УДК 539.192 + 541.13

**В.В. Бондар, О.І. Захарова, Ю.Б. Висоцький, М.Ф. Тюпало**

### **КВАНТОВО-ХІМІЧНЕ ТРАКТУВАННЯ МОЖЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ БІАДЕРНОГО АКВАКОМПЛЕКСУ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ СУЛЬФАТНОЇ КИСЛОТИ**

Молекулярні і електронні структури моноядерних і біядерного аквакомплексів хрому (III) і мангану (II) були досліджені квантово-хімічно в рамках методу функціонала густини DFT/B3LYP з використанням базису LANL2DZ для атомів перехідних елементів і базису 6-31G\*\* для інших атомів. Розглянута модельна реакція формування змішаного біядерного аквакомплексу через сульфатний мостиковий ліганд:  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} + \text{H}_2\text{SO}_4 + [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} \rightarrow [(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+} + 2(\text{H}_3\text{O}^+)$ . Розрахунок коливального спектру біядерного аквакомплексу свідчить про відсутність уявних частот, що вказує на утворення стійкого стаціонарного комплексу. Розраховане зменшення енергії Гіббса ( $-501$  кДж/моль·К) вказує на можливість самодовільного утворення змішаного біядерного аквакомплексу  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}-\text{SO}_4-\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$ .

Соли металів змінної валентності (МЗВ) давно привертають увагу як каталізатори в реакціях рідкофазного окислення органічних і неорганічних сполук озоном. У роботі [1] зроблені спроби пояснення механізму каталізу окислення алкілгомологів піридину та піразолу озоном у присутності Fe (II), Mn (III), Co (II), Ti (III) у сульфатнокислотних розчинах, а у роботі [2] наведені експериментальні дані про вплив цих металів на процес озонування лігнінів. Механізм окислення широкого кола органічних сполук озоном у присутності солей Mn (II) включає стадію взаємодії озону з металом і подальше окислення органічного субстрату окисленою формою металу [1, 3], тобто Mn (III,IV). Таким чином, дослідження окислювально-відновних властивостей МЗВ має велике значення для з'ясування механізму озонування органічних сполук.

Окислення МЗВ озоном досить детально вивчалось на прикладі солей мангану, хрому, феруму та їх сумішей [1, 4]. Зазвичай передбачається, що

окислення аквакомплексів цих металів перебігає за внутрішньосферним механізмом, що включає заміщення молекули води на озон у координаційній сфері аквакомплексу металу [1, 3, 4]. У роботі [5] квантово-хімічні дослідження молекулярних структур моноядерних озонованих аквакомплексів Cr (III) і Mn (II) показали, що формальна ступінь окислення металу не змінюється, а відбувається лише незначне перенесення електронної густини від йона металу до озону. Раніше [4] експериментально було показано, що солі Cr (III) в кислому середовищі окислюються озоном з великою швидкістю лише у присутності інших солей металів змінної валентності, зокрема Mn (II).

У нашій роботі, на підставі уявлень про можливість утворення біядерних аквакомплексів [6] і даних робіт [4, 5], зроблено припущення, що у водних розчинах сульфатної кислоти окислення металів змінної валентності перебігає через попереднє утворення біядерного аквакомплексу з сульфатним мостиковим лігандом. Відмітимо,

© В.В. Бондар, О.І. Захарова, Ю.Б. Висоцький, М.Ф. Тюпало, 2009