

УДК 543+547.992

Настроенные структуры на основе гуминовых кислот для использования в качестве селективных сорбентов тяжёлых металлов

© 2014. Э. Д. Касимова, к.х.н., с.н.с., К. А. Кыдралиева, д.х.н., г.н.с.,
Ш. Ж. Жоробекова, д.х.н., директор,

Институт химии и химической технологии НАН Кыргызской Республики,
e-mail: kasymova_elvira@mail.ru, kamila.kydralieva@gmail.com, jorobekova@mail.ru

Предложены новые подходы к синтезу функциональных материалов с использованием сополимеров на основе гуминовых кислот и *m*-аминофенола в качестве темплат. Представлен процесс синтеза и описаны ¹³C ЯМР спектры сшитых структур сополимеров. Изучены сорбционные свойства полученных материалов по отношению к тяжёлым металлам (Cu (II), Ni, Co). Фактор селективности, отношение количества сорбированных «собственных» ионов к количеству «чужих» ионов составляют для разных металлов от 4 (Ni) до 17 (Cu). Показано, что содержание связанных металлов и прочность химических связей в комплексных соединениях гуминовых кислот зависят от условий реакций синтеза, ионного радиуса металла, комплексобразующей способности.

Here we suggest new approach to the functional materials synthesis using copolymers based on humics and *m*-aminophenol as templates. Template materials have been synthesized and characterized in terms of humic structure fragments using ¹³C NMR analysis. We have also analyzed the sorption properties of the materials as for heavy metals (Cu (II), Ni, Co). Selectivity factor, the ratio of own template ions to other ones is for various metals from 4 (Ni) to 17 (Cu). Content of bound metals and bonding strength for humic complexes depended on synthesis conditions, metal ionic radius, and complex-forming ability.

Ключевые слова: гуминовые кислоты, тяжёлые металлы, темплатный синтез, сорбенты

Keywords: humic acids, heavy metals, template synthesis, sorbents

В последние годы для очистки техногенных сред от тяжёлых металлов (ТМ) всё большее применение находят природные сорбенты, к которым относятся гуминовые вещества (ГВ), представляющие по своей химической природе высокомолекулярные ароматические оксикарбоновые кислоты. Наиболее привлекательной чертой гуминовых веществ в экологическом аспекте является одновременное наличие в них таких свойств, как нетоксичность, биосовместимость, устойчивость к биодеградации и полифункциональность. Наличие множества функциональных групп (карбокислых, гидроксильных, карбонильных в сочетании с присутствием ароматических структур) (рис. 1) обеспечивает способность ГВ вступать практически в любые виды взаимодействий: ионные, донорно-акцепторные взаимодействия, образовывать водородные связи, активно участвовать в сорбционных процессах, а также возможность получения целого ряда функциональных и гибридных материалов, обладающих конкурентоспособностью на рынке «зелёных» целевых химикатов (диспергирующие агенты, флокулянты, хелатирующие агенты, сорбенты и др.).

Особый интерес с этой точки зрения представляет модификация ГВ с целью повышения эффективности сорбентов на основе гуминовых кислот по принципу «настройки» полимерных комплексонов по субстрату («шаблону») на стадии их синтеза или формирования трёхмерной структуры с использованием метода молекулярных отпечатков (molecular imprinting). Метод молекулярного импринтинга предполагает образование в «настроенном» материале полостей (пор) – 3D-отпечатков, которые в идеале способны к специфическим комплементарным взаимодействиям с целевыми молекулами-шаблонами или близкими им по структуре соединениями. В понятие комплементарности входит соответствие отпечатка шаблону как по размеру и форме, так и по наличию в отпечатке дополняющих функциональных групп, способных к взаимодействию с функциональными группами молекулы-шаблона [2].

Разновидностью ковалентного импринтинга является разработанный с сотр. оригинальный метод синтеза полимерных материалов, трёхмерная сетка которых «настроена» на сорбцию определённых ионов металлов [3].

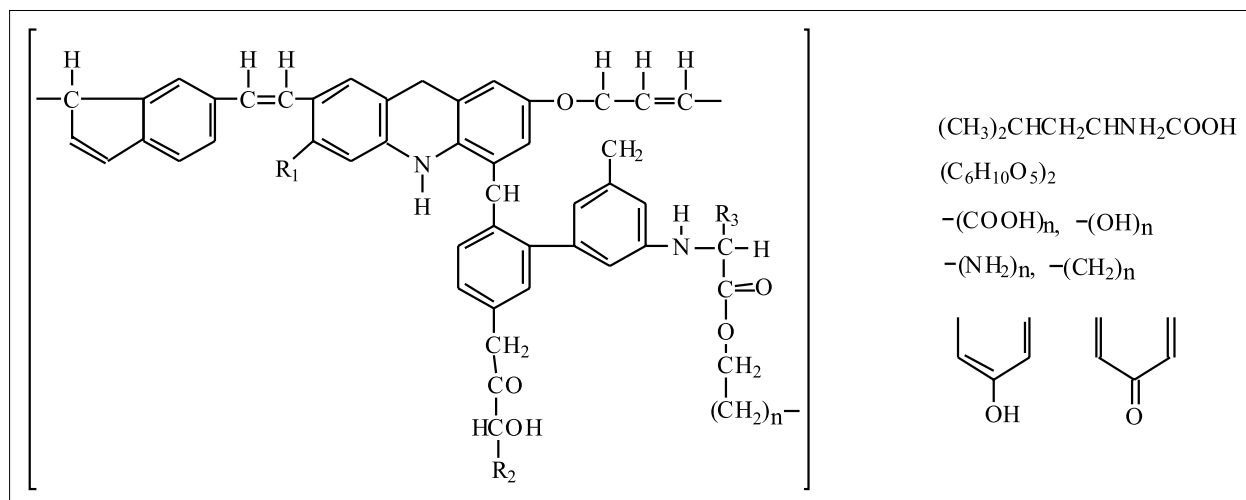


Рис. 1. Структурная единица гуминовых кислот [1].

В данном случае речь идёт об узнавании и связывании ионов тех металлов, которые были использованы в качестве трафаретных или шаблонных ионов при синтезе макрокомплекса. Такой подход был использован для селективного связывания ионов стронция в районах, загрязнённых вследствие аварии на Чернобыльской АЭС, настроенными полимерными сорбентами на основе сополимеров диакрилата стронция со стиролом, метилметакрилатом, акриловой кислотой и сшивающего агента – диметакрилового эфира этиленгликоля и др. [4]. Такие сополимеры обладают значительной скоростью сорбции (равновесие устанавливается в течение нескольких минут) и сорбционной ёмкостью (0,5-3,0 мг-экв Sr/г). Фактор селективности (отношение количества сорбированного «собственного» иона к количеству «чужого» иона) составляет 1:20-1:27.

В настоящем исследовании представлены данные по получению металлокомплексных ионитов на основе гуминовых кислот (ГК), селективных для связывания целевых металлов – Cu(II), Ni(II) и Co(II), которые были использованы в качестве темплатов. В качестве функционального сополимера «настроенных» сорбентов на основе ГК был выбран м-аминофенол (АФ), обладающий свойствами слабого основания и усиливающий катионообменные свойства ГК.

Экспериментальная часть

Согласно данным электронно-микроскопических исследований солей ГК – гуматов калия (месторождения Кызыл-Кия), гуминовые вещества представляют собой рыхлые неоднородные ассоциаты с хорошо развитой

пористой, фрактальной структурой в виде глобул [5] (рис. 2) или агрегатов, образованных посредством водородных связей и химических сил. Ассоциаты образованы за счёт комплексов или частиц в виде чешуек (хлопьев) размером около 200 нм, являющихся центрами агрегации (рис. 2а). Вследствие гибкости макромолекул отдельные мозаичные участки ассоциатов определённым образом ориентированы и посредством водородных связей образуют упорядоченные области с признаками микрогетерогенности (рис. 2б). Такие ассоциаты являются молекулярными комплексами фракций ГК, соединённых между собой донорно-акцепторной связью.

В целом такой ассоциат ГК пронизан для ионов металлов и обуславливает объёмный характер процессов ионного обмена и связывания ионов металлов. В связи с таким строением единиц молекул ГК и объёмным характером сорбции физически обоснованным следует считать дискретное расположение активных центров за счёт электростатических связей ионов металла с реакционными группами ГК в объёме макромолекулы ГК [6].

Получение комплексов ГК с соответствующими катионами металлов с последующим сшиванием их цепей позволяет зафиксировать благоприятные для связывания данных ионов конформации макромолекул. Результатом этого является (после удаления «шаблонных» ионов) рост сорбционной ёмкости, а также скорости и селективности сорбции на «настроенных» полимерных сорбентах. Принцип технологии молекулярного импринтинга сорбентов представлен на рисунке 3.

Синтезированные металлокомплексные иониты (комплексы, ГК:М:м-АФ) на основе

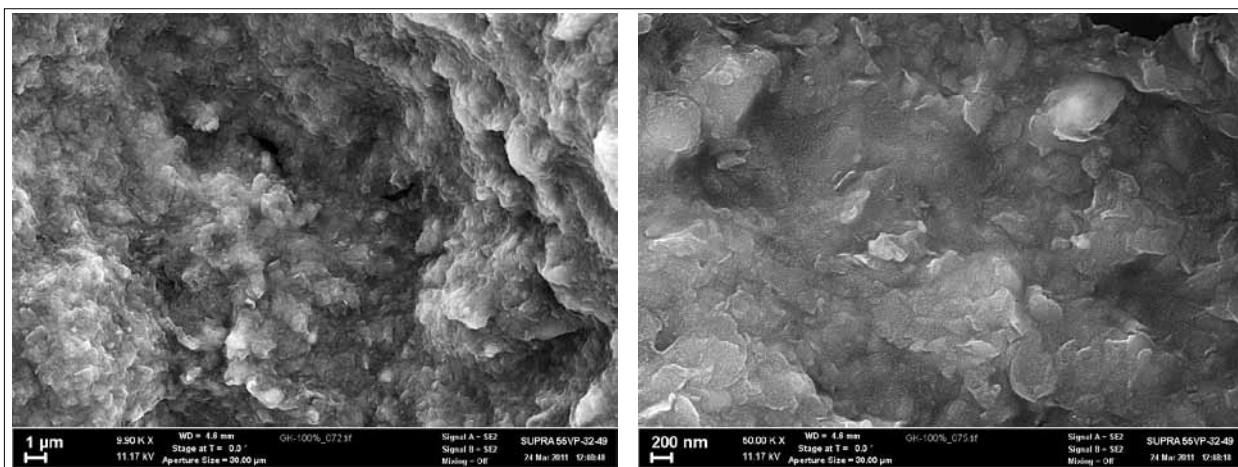


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки нативных ГК: а – увеличение 9900х, б – 50000х.

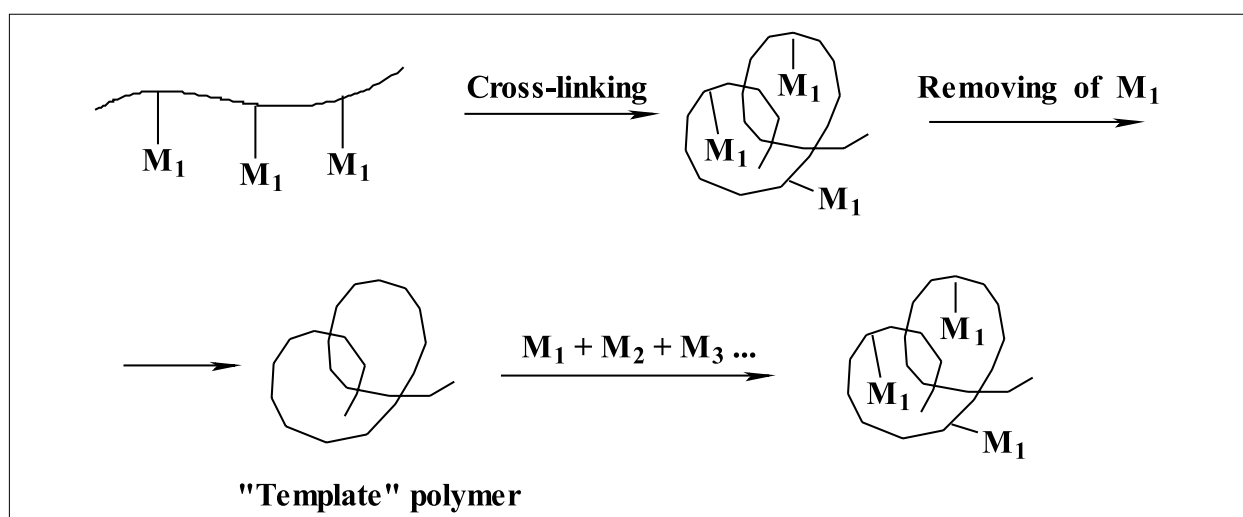


Рис. 3. Схема технологии молекулярного импринтинга сорбентов: сшивание, удаление темплатного металла, получение темплатного полимера [4].

ГК и АФ в соотношении ГК:АФ=2:1 с включением ионов металлов (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+}) согласно [7] и сшитые формальдегидом, подвергали кислотному гидролизу для получения гидролизированных («настроенных») ионитов. Для этого навески комплексов по 5 г заливали 50 мл 0,1 н раствора HCl и нагревали при 50°C в течение 5 минут. Затем осадок «настроенных» сорбентов – (М)/ГК:АФ отфильтровывали, промывали несколько раз 0,1 н раствором HCl , затем многократно – дистиллированной водой – от ионов Cl^- и высушивали при 60°C .

Для определения эффективности сорбции навески весом 1 г полученных гидролизированных ионитов, «настроенных» на определённые ионы металлов, помещали в колбы с притёртыми пробками и заливали 50 мл бинарной смеси, состоящей из равных объёмов 0,1 н растворов солей (табл. 1) и выдерживали в течение 5 суток при периодическом встря-

хивании. После установления равновесия определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе [8], суммарное содержание ионов металлов в бинарной смеси определяли трилометрическим методом, а содержание ионов меди – йодометрическим титрованием. По разности находили содержание ионов второго металла.

Спектры ^{13}C ГК и «настроенных» сорбентов на их основе регистрировали в 5-мм ЯМР-ампуле на приборе Bruker Aspect 3000 в Институте экологической химии (Helmholtz Gemeinschaft, Германия). Распределение углерода по структурным фрагментам определяли интегрированием спектра ЯМР ^{13}C по шести спектральным областям, в которых находятся группы сигналов атомов углерода со сходным химическим окружением: 0 – 48 м.д.: сигналы алифатических атомов углерода (CH_n); 48 – 100 м.д.: сигналы алифатических

Таблица 1

Состав сорбционной смеси для селективной сорбции ионов металлов

Объект анализа	Настроенный полимер	Состав бинарной смеси, 0,1 н раствор солей	
		Cu (II)	1 г (Cu)/ГК-АФ
Cu (II)	1 г (Cu)/ГК-АФ	25 мл Cu(CH ₃ COO) ₂	25 мл Ni(CH ₃ COO) ₂
Ni (II)	1 г (Ni)/ГК-АФ	25 мл Ni(CH ₃ COO) ₂	25 мл Cu(CH ₃ COO) ₂
Cu (II)	1 г (Cu)/ГК-АФ	25 мл Co(CH ₃ COO) ₂	25 мл Cu(CH ₃ COO) ₂

атомов углерода, связанных простой связью с гетероатомом (кислородом или азотом), в основном принадлежащие фрагментам карбогидратов (C_{alk}O); 100 – 145 м.д.: сигналы C– и H-замещённых ароматических атомов углерода (C_{ar}); 145 – 167 м.д.: сигналы O-замещённых ароматических атомов углерода (C_{ar}O); 167 – 185 м.д.: сигналы атомов углерода карбоксильных, сложноэфирных и амидных групп (COO); 185 – 220 м.д.: сигналы атомов углерода кетонных и хинонных групп (C=O).

Результаты и их обсуждение

Анализ полученных образцов «настроенных» ионитов методом ¹³C ЯМР спектроскопии показал наличие, образование и количественные изменения набора структурных фрагментов в образцах исследуемых препаратов. ¹³C ЯМР спектры гуминовых кислот и ионитов характеризуются широкими полосами поглощения, обусловленными перекрыванием большого количества сигналов. Максимумы интенсивности характерны для области незамещённых алифатических фрагментов (HC), в «карбогидратной» (НСО-фрагменты) и в ароматической (Ar) области спектра (табл. 2).

Особенно интенсивные сильно перекрывающиеся пики наблюдаются в области, характеризующей наличие в структуре гуминовых кислот окислённого бурого угля замещённого ароматического каркаса, содержащего функциональные группы кислотного характера и

незначительное количество алифатической периферии.

В таблице 2 представлено распределение углерода по структурным фрагментам (% от общего содержания углерода) в препаратах гуминовых кислот и ионитов на основе результатов ¹³C ЯМР спектроскопии.

Как видно из данных таблицы 2, при синтезе ионитов уменьшается доля ароматических структур и содержание кислородсодержащих групп в результате донорно-акцепторного присоединения азотсодержащего соединения, где увеличивается поглощение, что подтверждает введение в структуру азота и ArOH, т.е. *m*-аминофенола. Одновременно с этим увеличивается поглощение в области 47-90 м.д. за счёт сшивания структуры формальдегидом с образованием мостиковых связей: -CH₂-, -CH₃-, -CH₂O-, -CH₃O-. В гидролизованных ионитах происходит распад связей с темплатом, что повышает относительную долю ароматических структур. Также протекает частичная деструкция связи -C=N с освобождением карбонильных групп.

Согласно [9] при образовании комплексов с соединениями, содержащими аминогруппы и кислотные остатки, упрочняется связь кислотного остатка с ионами металла (темплата). Степень упрочнения связи зависит от типа темплата. В ряду однотипных соединений разных металлов степень упрочнения связи металл – COOH уменьшается с увеличением радиуса иона металла в ряду Co²⁺ < Ni²⁺ < Cu²⁺. Прочность связи ион металл – азот амина в

Таблица 2

Распределение углерода по структурным фрагментам (% от общего содержания углерода) в исследуемых препаратах

Препарат	CO	COO-H,R	ArO,N	ArH	O-C-O	AlkO	Alk-H,R
	220-187	187-167	167-145	145-108	108-90	90-47	47-0
ГК-Cu-АФ	2,36	17,89	11,98	44,4	6,58	8,61	8,44
(Cu)/ГК-АФ	5,96	14,68	11,28	52,48	3,99	6,15	5,51
ГК-Ni-АФ	2,29	16,35	11,02	47,46	5,08	11,02	6,78
(Ni)/ГК-АФ	4,53	18,32	12,69	56,03	2,54	3,17	2,72
ГК-Co-АФ	5,27	13,91	13,45	48,00	3,64	7,55	8,18
(Co)/ГК-АФ	3,96	15,86	11,20	55,50	3,96	5,75	3,77

Примечание: ГК-Cu-АФ, ГК-Ni-АФ и ГК-Co-АФ – металлокомплексные иониты и соответствующие «гидролизованные» иониты: (Cu)/ГК-АФ, (Ni)/ГК-АФ и (Co)/ГК-АФ

Сорбция настроенных ионитов (М)/ГК-АФ в бинарных растворах солей

Образец	Бинарный раствор ацетатов металлов	$C_{Me^{*}}$, мг-экв/г	Содержание сорбированных ионов металла						f^{**}
			мг-экв/г			моль/г, 10^3			
			Cu	Ni	Co	Cu	Ni	Co	
(Cu)/ГК-АФ	Cu(II) + Ni	3,32	3,32	0,21	-	1,66	0,11	-	15,81
	Cu(II) + Co		3,32	0,19	-	1,66	0,09	-	17,47
(Ni)/ГК-АФ	Ni + Cu(II)	2,64	0,40	1,66	-	0,20	1,32	-	4,15
(Co)/ГК-АФ	Co + Cu(II)	2,62	0,40	-	2,62	0,20	-	1,31	6,55

Примечание: $C_{Me^{*}}$ – исходная концентрация темплатных ионов металла в ионите; f^{**} – фактор селективности, отношение количества сорбированных «собственных» ионов к количеству «чужих» ионов.

том же процессе изменяется с изменением радиуса ионов металлов в обратном направлении ($Cu^{2+} < Ni^{2+} < Co^{2+}$).

Количество сорбированных ионов металла гидролизованными («настроенными») ионитами из 0,1 н растворов уксуснокислых солей (табл. 1) за 96 часов соответствовало исходной концентрации ионов металла в металлокомплексном ионите до гидролиза. Как видно из данных таблицы 3, из бинарных смесей уксуснокислых солей «настроенные» иониты избирательно сорбируют ионы металла, содержащиеся до кислотного гидролиза, т.е. темплатный металл.

При этом сшитые сополимеры на основе ГК и *m*-аминофенола обладают высокой сорбционной ёмкостью, фактор селективности составляет 1:15–1:17 для «настроенных» на ионы меди (II) сополимеров.

Заключение

Методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии показано образование сшитых структур сополимеров на основе ГК и *m*-аминофенола. Результаты оценки сорбционного потенциала гидролизованных «настроенных» ионитов показали высокую селективность к целевым металлам, т.е. избирательную сорбцию из бинарных соединений определённых ионов металла. Содержание связанных металлов и прочность химических связей в комплексных соединениях ГК зависит от условий реакций синтеза, ионного радиуса металла, комплексобразующей способности. Настроенные сорбенты на основе гуминовых кислот для связывания тяжёлых металлов в целях ремедиации техногенных сред отвечают всем требованиям, предъявляемым к новым поколениям сорбционных материалов, используемых для аналитических целей, т.е. обладают высокой селективностью,

нетоксичностью и биосовместимостью. Синтезированные металлокомплексные иониты на основе наноразмерных макромолекул гуминовых кислот с использованием технологии темплатного синтеза можно рассматривать в качестве синтетических рецепторов, принцип действия которых основан на эффекте молекулярного распознавания.

Литература

1. Орлов Д.С. Гуминовые кислоты и общая теория гумификации. М.: МГУ, 1990. 325 с.
2. Лисичкин Г. В., Крутяков Ю. А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 10. С. 998–1017.
3. Кабанов В.А., Эфендиев А.А., Оруджев Д.Д. Комплексообразующие полимерные сорбенты, настроенные на сорбируемый ион // Высокомолекулярные соединения. 1979. Т. 21. № 3. С. 589–595.
4. Помогайло А.Д., Архипов Н.П., Мешалкина Т.С., Джардималиева Г. И., Бочкин А.М., Бравая Н.М., Бакунов Н.А. О селективном связывании стронция «настроенными» полимерными сорбентами // Доклады Академии наук. 1994. Т. 335. № 6. С. 749–752.
5. Жоробекова Ш.Ж. Макромолекулярные свойства гуминовых кислот. Фрунзе: Илим, 1987. 196 с.
6. Лиштван И. И., Круглицкий Н. Н., Третинник В. Ю. Физико-химическая механика гуминовых веществ. Минск: Наука и техника, 1976. 264 с.
7. Касымова Э.Дж., Королева Р.П., Кыдралиева К.А., Жоробекова Ш. Ж. Селективная сорбция тяжёлых металлов сшитыми производными гуминовых кислот // Известия НАН КР. 2010. № 3. С. 119–122.
8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
9. Рябов И.Н. Комплексы никеля (II) и меди (II) с гуминовыми кислотами и их производными // Журнал прикладной химии. 2008. Т. 81. Вып. 1. С. 75–77.
10. Marty J. D. Molecular Imprinting: State of the Art and Perspectives. // Adv Polym Sci. 2005. V. 172. P. 1–35.