

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
имени М.В. Ломоносова

---

Химический факультет

На правах рукописи

**Карпюк Леонид Александрович**

**АЛКОКСИСИЛИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ:  
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

02.00.03 – Органическая химия  
03.00.16 – Экология

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научные руководители:  
доктор химических наук, профессор  
Перминова И.В.  
кандидат химических наук  
Пономаренко С.А.

Москва-2008

## Содержание

Введение .....	5
1. Обзор литературы .....	8
1.1. Общая характеристика гуминовых веществ .....	8
1.1.1. Элементный состав гуминовых веществ .....	10
1.1.2. Функционально-групповой состав гуминовых веществ .....	12
1.1.3. Характеристика структуры гуминовых веществ .....	14
1.1.4. Молекулярно-массовый состав гуминовых веществ .....	16
1.2. Методы химической модификации гуминовых веществ .....	18
1.3. Связывающие свойства гуминовых веществ и их применение в природоохранных технологиях .....	23
1.3.1. Взаимодействие гуминовых веществ с металлами .....	23
1.3.2. Взаимодействие гуминовых веществ с органическими экотоксикантами .....	27
1.3.3. Проницаемые реакционные барьеры и использование гуминовых материалов для очистки грунтовых вод .....	29
1.4. Иммобилизация гуминовых веществ на различных минеральных фазах и сорбционные свойства гуминовых пленок .....	31
1.4.1. Взаимодействие гуминовых веществ с минеральными и органоминеральными комплексами .....	31
1.4.2. Иммобилизация гуминовых веществ на модифицированных силикагелях ..	34
1.4.3. Иммобилизация гуминовых веществ в минеральной матрице .....	42
1.5. Функциональные органосиланы .....	43
2. Результаты и их обсуждение .....	56
2.1. Выделение и характеристика препаратов гуминовых веществ .....	56
2.1.1. Элементный состав исходных гуминовых веществ .....	56
2.1.2. Функциональный состав исходных гуминовых веществ .....	57
2.1.3. Молекулярно-массовые характеристики исходных гуминовых веществ .....	58
2.1.4. ИК-спектроскопическое исследование препаратов гуминовых веществ .....	59
2.1.5. <sup>13</sup> C ЯМР спектроскопическое исследование исходных гуминовых веществ .....	61
2.2. Иммобилизация гуминовых веществ на модифицированных силикагелях .....	63
2.2.1. Синтез и характеристика модифицированных силикагелей .....	64
2.2.2. Иммобилизация гуминовых веществ на модифицированных силикагелях ..	66
2.3. Алкоксисилилирование модельных соединений гуминовых веществ .....	69

2.3.1. Синтез алкоксисилильных производных модельных соединений гуминовых веществ .....	69
2.3.2. Строение и состав алкоксисилильных производных ароматических оксикислот.....	70
2.4. Получение и характеристика алкоксисилильных производных гуминовых веществ .....	77
2.4.1. Модификация гуминовых веществ с использованием 3-аминопропилтриметоксисилана .....	80
2.4.1.1. Изучение влияния мольного соотношения реагентов на свойства модифицированных гуминовых веществ .....	80
2.4.1.2. Оптимизация условий проведения реакции модификации гуминовых веществ с помощью APTS.....	95
2.4.1.3. Влияние растворителя на протекание реакции модификации гуминовых веществ с использованием APTS.....	100
2.4.2. Модификация гуминовых веществ с использованием 3-глицидоксипропилтриметоксисилана.....	101
2.4.3. Модификация гуминовых веществ с использованием 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов.....	106
2.5. Изучение сорбционной способности алкоксисилильных производных гуминовых веществ на минеральных поверхностях.....	115
2.5.1. Иммобилизация алкоксисилильных производных гуминовых веществ на силикагеле в безводной среде .....	115
2.5.2. Иммобилизация алкоксисилильных производных гуминовых веществ на силикагеле из водной среды.....	118
2.6. Оценка перспективности применения алкоксисилильных производных гуминовых веществ в природоохранных технологиях.....	126
2.6.1. Изучение сорбции липополисахарида на иммобилизованных на силикагеле алкоксисилильных производных гуминовых веществ .....	126
2.6.2. Оценка сорбционной способности алкоксисилильных производных гуминовых веществ, иммобилизованных на силикагеле, по отношению к актинидам.....	128
3. Экспериментальная часть .....	133
3.1. Реактивы и оборудование.....	133
3.1.1. Реактивы.....	133
3.1.2. Оборудование .....	135

3.2. Техника экспериментов .....	136
3.2.1. Выделение гуминовых веществ .....	136
3.2.2. Осушка растворителей.....	139
3.2.3. Методики модификации силикагеля 3-аминопропилтриметоксисиланом и 3-изоцианатопропилтриметоксисиланом.....	139
3.2.4. Методика иммобилизации гуминовых веществ на модифицированных силикагелях .....	140
3.2.5. Методика модификации ароматических оксикислот функциональными органосиланами .....	141
3.2.6. Методика модификации гуминовых веществ с помощью 3-аминопропилтриметоксисилана .....	142
3.2.7. Методика проведения реакции ДМФА с APTS .....	144
3.2.8. Методика прокаливания APTS-модифицированных препаратов гуминовых веществ .....	144
3.2.9. Методика модификации гуминовых веществ с помощью 3-глицидоксипропилтриметоксисилана.....	144
3.2.10. Методика модификации гуминовых веществ с помощью 3-изоцианатопропилтриметоксисилана и 3-изоцианатопропилтриэтоксисилана	145
3.2.11. Методика иммобилизации модифицированных гуминовых веществ на силикагеле в безводной среде .....	145
3.2.12. Методики исследования состава, строения и свойств нативных, модифицированных и иммобилизованных препаратов гуминовых веществ .....	146
Выводы .....	155
Список цитируемой литературы .....	157
Выражение признательности .....	176
Приложения .....	177

## Введение

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой обширный и реакционноспособный класс природных соединений, входящих в состав органического вещества почв, природных вод и твердых горючих ископаемых. Наличие в молекулах ГВ широкого спектра функциональных групп, таких как карбоксильные, гидроксильные и др. в сочетании с присутствием ароматических фрагментов обуславливает их способность вступать во взаимодействия с различными типами экотоксикантов, такими как металлы, радионуклиды и органические соединения, тем самым снижая их токсическое воздействие на живые организмы и экосистемы.

В силу данных свойств ГВ играют важную роль в процессах миграции тяжелых металлов, радионуклидов и органических экотоксикантов, контролируя их геохимические потоки в окружающей среде. Это указывает на принципиальную возможность использования ГВ в качестве сорбентов для заполнения проницаемых реакционных барьеров (ПРБ), применяемых для очистки грунтовых вод. Однако установка ПРБ требует проведения дорогостоящих вскрышных работ для помещения твердых сорбентов (порошков или гранул) в грунт. Оригинальным решением данной проблемы, существенно удешевляющим реализацию технологии ПРБ, является разработка водорастворимых реагентов, способных образовывать прочные связи с поверхностями твердых фаз, в частности, кремнийсодержащих пород. Известно, что такими свойствами обладают алкоксисилильные производные, способные гидролизироваться в водной среде с образованием силанольных групп, которые в свою очередь по реакции конденсации могут образовывать силоксановые связи с кремнийсодержащими минералами, на поверхности которых находятся гидроксильные группы.

Поэтому для получения препаратов на основе ГВ, способных сорбироваться на минеральных кремнийсодержащих поверхностях (например, песке) в водной фазе, было предложено вводить в гуминовый каркас алкоксисилильные группы путем модификации кислотных групп гуминовых веществ с помощью различных функциональных органосиланов. Ожидалось, что полученные алкоксисилильные производные ГВ будут самопроизвольно сорбироваться на поверхностях кремнийсодержащих пород, что позволит их использовать для установки ПРБ путем

закачки растворов данных гуминовых реагентов в грунт через системы скважин, избегая вскрышных работ.

Данное обстоятельство определило важность и актуальность разработки методов синтеза алкоксисилильных производных ГВ, способных самопроизвольно иммобилизоваться на кремнийсодержащих минеральных поверхностях в условиях водных сред. На момент выполнения данной диссертационной работы упоминания о методах синтеза таких производных в литературе отсутствовали. Все существующие методы иммобилизации ГВ на минеральных матрицах с образованием ковалентной связи проводились только в среде безводных органических растворителей при высоких температурах. Очевидно, что такие методы не могут быть использованы для установки гуминовых ПРБ в загрязненных водоносных горизонтах. Указанные проблемы определили постановку целей и задач настоящей работы.

**Цель работы:** получить алкоксисилильные производные гуминовых веществ способные сорбироваться на кремнийсодержащих минеральных поверхностях в водной среде, и исследовать связывающие свойства иммобилизованных гуминовых веществ по отношению к различным типам экотоксикантов во взаимосвязи со строением и сорбционной способностью полученных производных.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- разработать селективные методы введения алкоксисилильных фрагментов в структуру ГВ путем модификации различных функциональных групп гуминовых макромолекул для получения производных с заданной реакционной способностью;
- оптимизировать методики синтеза алкоксисилильных производных как по величине сорбционной и связывающей способности полученных соединений, так и по критериям «зеленой химии», предусматривающим минимизацию токсичности синтеза и получаемых интермедиатов;
- установить строение производных, полученных при модификации ГВ различными функциональными органосиланами;
- количественно охарактеризовать сорбционные свойства производных, полученных путем модификации ГВ различными функциональными

органосиланами, по отношению к силикагелю, выступающему в качестве модели кремнийсодержащих минеральных поверхностей;

- количественно охарактеризовать способность иммобилизованных алкоксисилильных производных ГВ связывать различные типы экотоксикантов;
- установить взаимосвязь между строением, сорбционными и связывающими свойствами алкоксисилильных производных ГВ.

# 1. Обзор литературы

## 1.1. Общая характеристика гуминовых веществ

Гуминовые вещества (ГВ) – это сложные смеси устойчивых к биодеструкции высокомолекулярных темно-окрашенных органических соединений природного происхождения, образующихся при разложении растительных и животных остатков под действием микроорганизмов и абиотических факторов среды. Гуминовые вещества составляют от 60 до 80% органического вещества водных и почвенных сред [1-6].

В основе процесса химического и биологического разложения растений и животных остатков лежит отбор устойчивых к биодеградации структур и соединение их в макромолекулы. В отличие от синтеза биополимеров, протекающего по заданному генетическому коду, процесс образования гуминовых веществ подчиняется статистическим принципам [7-9]. По этой причине ГВ представляют собой смесь макромолекул переменного состава и нерегулярного строения [10, 11].

Общепринятая классификация ГВ [9, 10, 12] основана на различии в их растворимости в кислотах и щелочах. Согласно этой классификации ГВ подразделяют на три основные составляющие: гумин – неизвлекаемый остаток, нерастворимый ни в щелочах, ни в кислотах; гуминовые кислоты (ГК) – фракция ГВ, растворимая в щелочах и нерастворимая в кислотах; фульвокислоты (ФК) – фракция ГВ, растворимая в щелочах и кислотах.

Макромолекулы гуминовых веществ состоят из “каркасной” (негидролизуемой) и периферической (гидролизуемой) части [2, 3, 10, 11]. Каркасная часть представлена высокозамещенными ароматическими фрагментами, соединенными алкильными, эфирными и др. мостиками. Преобладающими заместителями являются кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильные, фенольные и спиртовые гидроксильные, карбонильные и метоксильные [2, 9, 13, 14]. Периферийная часть представлена углеводно-протеиновым комплексом, ковалентно связанным с каркасной частью. Так, по данным [15] до 30% от массы ГВ представляют собой углеводные фрагменты. Кроме того, в периферийную часть входят зольные компоненты – силикаты, алюмосиликаты, оксиды железа и т.п., связанные с органической матрицей кислородными мостиками [2, 16].

Для более наглядной характеристики структуры ГВ часто прибегают к следующему приему: объединяя структурные фрагменты ГВ между собой, умозрительно связывают их в среднюю молекулу, свойства которой определяются соотношением структурных фрагментов [17]. Существует целый ряд структурных формул средних молекул ГВ [2], при построении которых авторы прибегали к различным процедурам. На рис.1.1 приведена одна из них [18], которая, на наш взгляд, наиболее наглядно демонстрирует стохастический характер структуры ГВ.

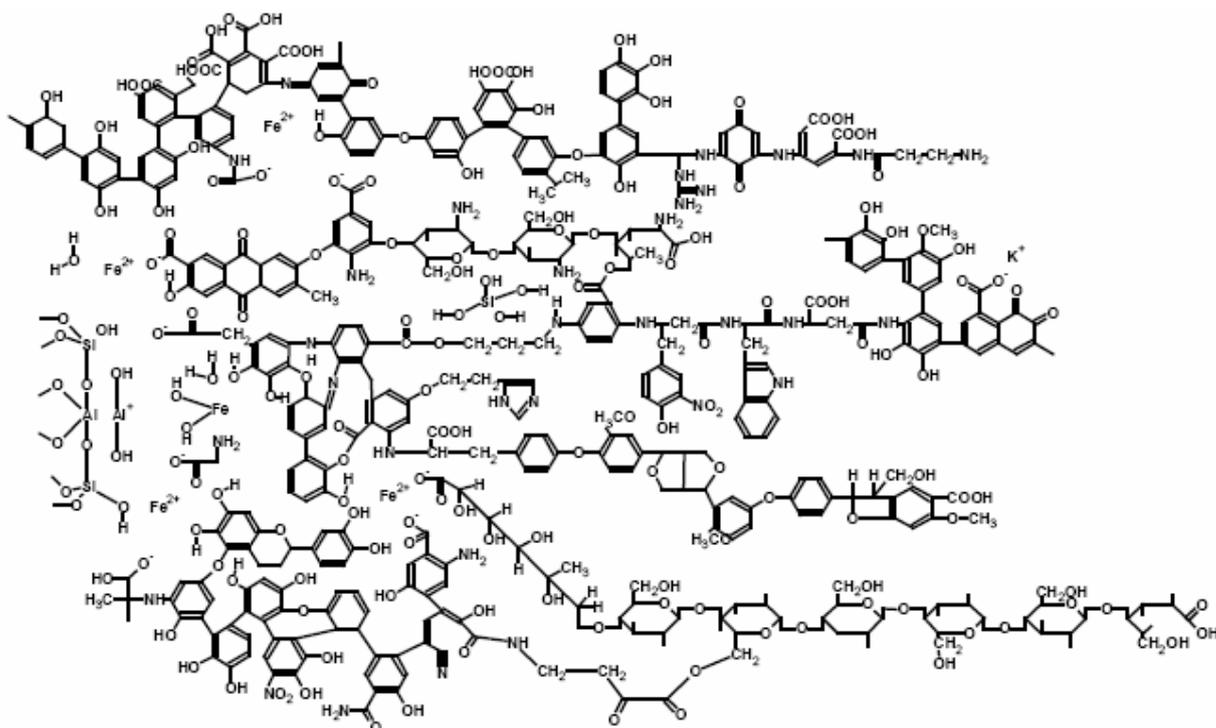


Рис. 1.1. Гипотетическая структура гуминовых веществ почвы [18]

Представление структуры ГВ средней молекулой является наиболее близким к классическому описанию органических веществ посредством структурных формул. Оно позволяет продемонстрировать основные химические свойства ГВ, такие как кислотность, хелатирующая способность, окислительно-восстановительные и  $\pi$ -акцепторные свойства, а также полиэлектролитную природу ГВ. Однако такое представление не лишено недостатков. Во-первых, оно сводит все многообразие молекулярных структур ГВ к единственной - средней. Во-вторых, корректность формулы во многом зависит от принципа объединения структурных фрагментов, которых придерживался ее автор. Например, недостатком структуры, приведенной на рис. 1.1, является завышенное количество азотсодержащих функциональных групп.

Структура ГВ обуславливает их способность к широкому спектру химических взаимодействий, что определяет многообразие их функций в окружающей среде. Так, ГВ выполняют функции депо питательных веществ и микроэлементов, способствуют

их транспорту в растения, участвуют в структурировании почвы [2], повышают ее катионо-обменную и буферную емкость. Кроме того, в настоящее время все большее значение приобретает защитная функция ГВ, а именно, их способность взаимодействовать с различными типами загрязняющих веществ, снижая их подвижность и токсичность для живых организмов [7-11].

### 1.1.1. Элементный состав гуминовых веществ

Основными элементами, образующими молекулы ГВ, являются углерод, водород и кислород. Азот и сера содержатся на уровне 1-5% [1-3], обязательной составной частью являются микроэлементы [19] и вода [2].

Брутто-формулу ГВ можно записать в общем виде следующим образом:



где М – ионы металлов,

x, y, z, p, q, l, m, n – стехиометрические коэффициенты.

Средний элементный состав органической части ГВ различного происхождения приведен в табл. 1.1 [20], являющейся результатом статистической обработки данных по элементному составу 650 препаратов ГВ, опубликованных в более чем 400 литературных источниках.

Как видно из табл. 1.1, содержание углерода в ГВ различного происхождения варьируется от 50 до 60 %, кислорода – от 30 до 40 %.

Атомные соотношения Н/С и О/С позволяют оценить такие параметры структуры, как содержание ненасыщенных фрагментов и кислородсодержащих функциональных групп. Так, при соотношении Н/С < 1 можно говорить о преобладании в структуре ГВ ароматических фрагментов. Если же это отношение  $1 < Н/С < 1,4$ , то структура ГВ носит преимущественно алифатический характер [10]. В целом, для ГК характерны более низкие значения атомного соотношения Н/С, чем для ФК, что указывает на их большую ненасыщенность. Данный показатель убывает в ряду: морские донные отложения > пресные воды > торфа ≈ почвы. ФК характеризуются более низким содержанием углерода и более высоким – кислорода. Это предполагает большую степень замещения ароматического каркаса ФК кислородсодержащими функциональными группами. Максимальное содержание кислорода характерно для ФК пресных вод.

Таблица 1.1

Средний элементный состав гуминовых веществ различного происхождения (в расчете на беззольную навеску, n – число препаратов, ± стандартное отклонение) [20]

Препарат	Содержание элементов, % (масс)					Атомные отношения	
	C	H	O <sup>(1)</sup>	N	S	O/C	H/C
ГК почв (n=215)	55.4±3.8	4.8±1.0	36.0±3.7	3.6±1.3	0.8±0.1 (n=67)	0.50±0.09	1.04±0.25
ФК почв (n=127)	45.3±5.4	5.0±1.0	46.2±5.2	2.6±1.3	1.3±0.5 (n=45)	0.78±0.16	1.35±0.34
ГК торфа (n=23)	57.1±2.5	5.0±0.8	35.2±2.7	2.8±1.0 (n=21)	0.4±0.2 (n=12)	0.47±0.06	1.04±0.17
ФК торфа (n=12)	54.2±4.3	5.3±1.1	37.8±3.7	2.0±0.5	0.8±0.2 (n=11)	0.53±0.09	1.20±0.33
ГК вод (n=56)	51.2±3	4.7±0.6	40.4±3.8	2.6±1.6	1.1±0.3 (n=13)	0.6±0.08	1.12±0.17
ФК вод (n=63)	46.7±4.3	4.2±0.7	45.9±5.1	2.3±1.07	1.2±0.7 (n=14)	0.75±0.14	1.10±0.13
ГК морских д.о. <sup>(2)</sup> (n=95)	56.3±6.6	5.8±1.4	31.7±7.8	3.8±1.5	3.1±1.4 (n=66)	0.45±0.18	1.23±0.23
ФК морских д.о. (n=12)	45.0±4.0	5.9±0.9	45.1±6.0	4.1±2.3	0.8±0.6 (n=11)	0.77±0.17	1.56±0.13

<sup>(1)</sup>подавляющее большинство данных по содержанию кислорода получено по разности;

<sup>(2)</sup>д.о. – донные отложения.

Как показано в работах [21, 22] различия в структурах и элементном составе ГВ разных природных сред непосредственно связаны с источниками гумусообразования в этих системах. Так, в торфах, почвах и пресных водах основными предшественниками ГВ являются продукты разложения лигнина, полифенолы и производные фенолов, синтезируемые микроорганизмами, то есть вещества, обогащенные ароматическими структурами [23]. ГВ морских вод и донных отложений образуются, преимущественно, из остатков водорослей и планктона, главными компонентами которых являются липиды, полисахариды и пигменты - соединения алифатического и алициклического характера [16, 24].

Известно также, что элементный состав ГВ одинакового происхождения может варьировать в зависимости от конкретного источника: различного типа почв [20], вод [4] и т.д.

Таким образом, определение элементного состава является одним из ключевых этапов при анализе структуры ГВ [25, 26].

### 1.1.2. Функционально-групповой состав гуминовых веществ

Наличие большого количества функциональных групп в составе как ароматического каркаса, так и алифатической периферии, обеспечивает высокую комплексообразующую способность ГВ и их способность участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. Благодаря этому ГВ оказывают значительное влияние на поведение тяжелых металлов и органических загрязняющих веществ в почвенных и водных системах.

В настоящее время в гуминовых веществах обнаружено более десяти различных типов функциональных групп: карбоксильные, фенольные и спиртовые гидроксильные, карбонильные, хинонные, метоксильные, сложноэфирные, енольные, amino-, амидо- и имидогруппы, сульфо-, тиольные и дисульфидные группы [9]. Поскольку суммарное содержание серы и азота в ГВ обычно не превышает 5%, можно считать, что химическое поведение гуминовых веществ определяется, в основном, кислородсодержащими функциональными группами.

Содержание функциональных групп в ГВ, как и в других нестехиометрических соединениях, выражают в миллимолях или миллиэквивалентах на единицу массы, обычно - на грамм (ммоль/г или мэкв/г) [14].

Согласно литературным данным [12, 27, 28], содержание функциональных групп в ГВ варьируется в зависимости от источника происхождения. Препараты водного происхождения, как правило, характеризуются повышенным содержанием карбоксильных групп [29]. Однако более отчетливо прослеживается уже отмеченная тенденция: независимо от источника происхождения, ФК характеризуются более высоким содержанием карбоксильных групп, чем ГК.

***Кислородсодержащие группы.*** Кислород входит как в каркасную, так и периферийную части молекулярного ансамбля ГВ, составляя от 20 до 35 % масс. В ароматической части он находится преимущественно в составе карбоксильных и гидроксильных групп, в периферийной части – в углеводных фрагментах [30]. Обобщенные сведения о распределении кислорода по различным функциональным группам в ГВ приведены в табл. 1.2.

Таблица 1.2

Распределение кислорода между функциональными группами в ГВ почв  
по данным [2, 8,20]

Общее содержание кислорода, %	COOH	C <sub>Ar</sub> OH	C <sub>Alk</sub> OH	C=O	Учтенный кислород, %
	% кислорода				
<i>Почвенные гуминовые кислоты</i>					
37.2	24	33	10	8	75
36.8	26	25	15	7	74
35.4	18	38	13	4	73
<i>Почвенные фульвокислоты</i>					
47.3	58	19	12	6	95
44.8	65	12	13	9	99
47.7	61	9	16	4	90

Как видно из табл. 1.2, около 75% кислорода в ГК и около 95% – в ФК распределено между четырьмя основными типами функциональных групп: карбоксильными, фенольными и спиртовыми гидроксильными, и карбонильными, причем вклад этих групп в общее содержание кислорода различен для ГК и ФК. Вышеперечисленные функциональные группы (в первую очередь, карбоксильные и фенольные), вносят определяющий вклад в комплексообразующую способность гуминовых веществ по отношению к тяжелым металлам.

**Азотсодержащие группы.** Содержание азота в ГВ составляет 1-5% (табл. 1.1). Часть азота (40-60% [10, 31]) входит в состав каркасной части. Остальной азот находится в составе периферической части. По данным, опубликованном в обзоре [32], азот периферической части распределяется следующим образом: 20-45% входит в состав аминокислотных остатков, 2-8% – в состав аминсахаров, 8-15% присутствует в виде солей аммония, до 20% – в виде неустановленных фрагментов. При этом азот каркасной части ГВ находится в составе следующих групп: NH<sub>2</sub>-группы, связанные с ароматическими кольцами; -NH- и =N- группы в открытых цепях; индольные, пиррольные и пиридиновые кольца; мостиковые NR-группы, связывающие хинонные кольца; аминокислоты, связанные с ароматическими ядрами через атом азота.

Из приведенных фрагментов алифатические амины, аминокислоты и гетероциклы способны образовывать комплексные соединения с металлами. Таким

образом, указанные группы, наряду с кислородсодержащими, могут влиять на реакционную способность ГВ по отношению к металлам.

**Серосодержащие группы.** Согласно публикации, посвященной данной проблеме [22], распределение серы в торфяных гуминовых веществах можно представить следующим образом (в % от общей серы): 8-12% – лабильные сульфонатные группы, 3-6% – аминокислоты, 4-19% – эфиры серной кислоты, 54-70% – тиолы, S-гетероциклы, стабильные сульфонаты, 3-23% – алифатические сульфиды.

**Хинонные и семихинонные фрагменты.** Методом ЭПР показано, что содержание неспаренных электронов в ГВ составляет  $(0.1-40) \cdot 10^{16}$  спин/г [33]. Присутствие данных групп обуславливает возможность протекания реакций с участием ГВ по свободнорадикальному механизму, в частности, восстановление ионов металлов и декарбоксилирование отдельных фрагментов ГВ. Окислительно-восстановительные переходы хинонных, семихинонных и гидрохинонных фрагментов определяют окислительно-восстановительные свойства гуминовых веществ [34].

Таким образом, наличие большого числа функциональных групп, таких как –NH<sub>2</sub>, –OH, –COOH, –CONH<sub>2</sub>, –SH позволяет рассматривать ГВ как высокореакционные вещества, способные реагировать с широким классом химических соединений. С другой стороны, это открывает большие возможности для химической модификации гуминовых веществ, часть из которых будет реализована в представленной работе.

### 1.1.3. Характеристика структуры гуминовых веществ

Гуминовые вещества являются природными полимерами переменного состава и нерегулярной структуры [2]. Для описания характеристик такого объекта, используется предположение, что вещество нерегулярного строения состоит из ограниченного числа более мелких фрагментов. Это позволяет охарактеризовать структуру объекта через его фрагментный состав.

Одним из основных методов исследования структуры органических соединений является спектроскопия ЯМР.

Типичный <sup>13</sup>C ЯМР спектр гуминовых веществ приведен на рис 1.2. Как видно из рисунка, полидисперсность и химическая гетерогенность гуминовых веществ приводит к тому, что их <sup>13</sup>C ЯМР спектры не содержат разрешенных индивидуальных пиков, представляя собой суперпозицию большого числа сигналов.

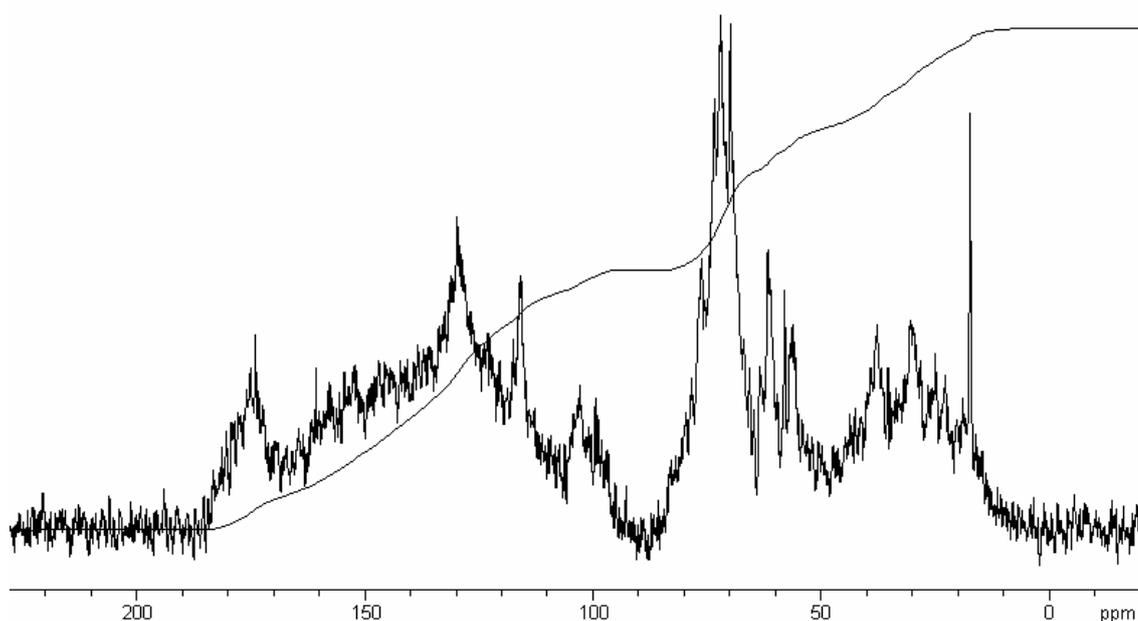


Рис. 1.2. Типичный  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр ГВ почв [35]

Общим подходом к интерпретации получаемых  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров немодифицированных гуминовых веществ является разбиение на спектральные диапазоны, соответствующие сигналам атомов углерода со сходным химическим окружением (табл. 1.3).

**Таблица 1.3**

Основные диапазоны сигналов в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре гуминовых веществ [36]

Диапазон химических сдвигов	Типы атомов углерода
5-48 м.д.	алифатические С- и Н-замещенные атомы углерода ( $\text{C}_{\text{Alk}}$ );
48-90 м.д.	алифатические атомы углерода, связанные простой связью с гетероатомом (кислородом или азотом), в основном карбогидратного типа ( $\text{C}_{\text{Alk-O}}$ );
90-108 м.д.	ацетальные атомы углерода, связанные простыми связями с двумя атомами кислорода ( $\text{C}_{\text{O-Alk-O}}$ );
108-145 м.д.	ароматические С- и Н-замещенные атомы углерода ( $\text{C}_{\text{Ar-H,C}}$ );
145-165 м.д.	ароматические О-замещенные атомы углерода ( $\text{C}_{\text{Ar-O}}$ );
165-187 м.д.	атомы углерода карбоксильных групп и их производных ( $\text{C}_{\text{COOH(R)}}$ );
187-220 м.д.	атомы углерода кетонных и хинонных групп ( $\text{C}_{\text{C=O}}$ ).

В ряде работ было выполнено сопоставление фрагментного состава гуминовых веществ различного происхождения. Так, на основании сопоставления результатов  $^{13}\text{C}$  ЯМР исследования структуры препаратов ФК дерново-подзолистых почв и природных вод показано, что последние характеризуются более высоким содержанием алифатических фрагментов, в то время как фрагментный состав ГК этих природных сред довольно близок [37, 38].

Также проводилось сопоставление гуминовых веществ торфа и дерново-подзолистых почв. Показано, что ГВ торфа характеризуются более высоким содержанием ароматических и углеводных фрагментов, нежели ГВ почв, а содержание карбоксильных и алкильных групп в случае гуминовых веществ торфа несколько ниже [39, 40].

Сравнительное исследование структуры ГК бурых углей, ФК и ГК дерново-подзолистых почв показало, что содержание  $\text{COOH}$  групп в ГК угля ниже, чем в ФК почв, однако выше, нежели в ГК почв [38, 41]. По сравнению с ГК почв ГК угля характеризуются значительно более высокой ароматичностью, и очень низким содержанием углеводных структур.

Таким образом, данные по количественному исследованию структурных фрагментов гуминовых веществ свидетельствуют о том, что все гуминовые вещества независимо от источника происхождения обладают сходным набором основных структурных фрагментов. При этом количественное соотношение структурных фрагментов может варьировать в зависимости от источника.

#### **1.1.4. Молекулярно-массовый состав гуминовых веществ**

Молекулярная масса (ММ) – фундаментальная характеристика любого химического вещества, в том числе и гуминовых веществ. Молекулярные массы ГВ по разным данным составляют от 700 до 200000 Дальтон (Да) [10, 42, 43]. От размеров и конфигурации частиц ГК и ФК зависят их растворимость, способность к миграции, возможность поглощения микроорганизмами и высшими растениями [2]. Так же молекулярная масса ГВ в некоторой степени определяет их способность к связыванию ионов различных металлов. В работе [44] рассмотрена способность ГВ к связыванию кадмия. Отмечено, что фракция гуминовых веществ с молекулярной массой 1000-10000 Да связывает основную часть ионов кадмия. Авторами [44] было

установлено, что именно в этой фракции энергия связи ГВ и металла на порядок выше, чем во фракциях с меньшей или большей молекулярной массой.

Известно, что ММ закономерно изменяется для гуминовых веществ разного происхождения (данные приведены в табл. 1.4) [22, 45]. Согласно существующим литературным данным, гуминовые вещества можно расположить в следующий ряд по возрастанию их ММ: ФК природных вод < ФК почв < ГК почв.

**Таблица 1.4**

Молекулярные массы гуминовых веществ различного происхождения [43]

<b>Образцы</b>	<b>Диапазон <math>M_w</math>, кДа</b>
водные ФК	0.3-17
водные ГК и ГВ	1-30
угольные ГК	4-7
торфяные ГК	4-22
дерново-подзолистые ФК	1-5
дерново-подзолистые ГК	100-700
почвенные	100-200

Наиболее распространенным методом определения молекулярно-массового распределения гуминовых веществ является гель-проникающая (эксклюзионная) хроматография (ГПХ). Сущность метода эксклюзионной хроматографии заключается в пространственном разделении молекул различных размеров с помощью пористых гелей. Молекулы, размеры которых малы по сравнению с порами геля, свободно диффундируют во всем объеме геля, а крупные молекулы в поры не проникают и остаются во внешнем объеме растворителя. Фракционирование осуществляют в колонке, заполненной макропористым сорбентом, пространство между гранулами и поры геля заполнены растворителем. Колонку калибруют по веществам с известными молекулярными массами. В качестве образцов сравнения для гуминовых веществ используют полидекстраны, полиакрилаты, полистиролсульфонаты [45].

В силу полиэлектролитного характера гуминовых веществ, в процессе их ГПХ-фракционирования возникают неэксклюзионные эффекты: сверхэксклюзии и специфической сорбции [45, 46-48]. Эффект сверхэксклюзии обусловлен электростатическим отталкиванием между полианионами гуминовых веществ и частично отрицательно заряженными участками гидрофильного геля, что ведет к уменьшению объемов удерживания и завышенным значениям ММ [45]. Специфическая сорбция возникает в результате образования гидрофобных или

водородных связей между аналитом и матрицей геля. Как следствие, объем элюирования аналита возрастает, что приводит к занижению определяемого значения ММ [45, 47]. При изучении низкомолекулярных аналогов гуминовых веществ было установлено, что для всех ароматических оксикислот характерна высокая специфическая сорбция, а для всех карбоновых ароматических и алифатических кислот - эффект сверхэксклюзии [45, 48, 49]. Так как гуминовые вещества включают в себя как ионогенные функциональные группы, гидрофильные углеводные фрагменты, так и гидрофобные ароматические и алкильные фрагменты, то их поведение обусловлено комплексом описанных выше эффектов.

Для частичного подавления неэксклюзионных эффектов в элюент вводят модифицирующие агенты, например, фоновые электролиты, изменяющие ионную силу, спирты, уменьшающие диэлектрическую проницаемость элюента, и др.

\* \* \*

Имеющиеся литературные данные по составу и строению гуминовых веществ показывают, что содержащиеся в них структурные фрагменты (карбоксила, фенольные гидроксилы, различные серу- и азотсодержащие группы) позволяют ожидать, что ГВ обладают высоким сродством к различным органическим экотоксикантам и к ионам металлов. Кроме того, обширный набор функциональных групп открывает широкие возможности для химической модификации ГВ. Как будет показано в следующей главе, большинство существующих методов модификации гуминовых веществ направлено на изучение структуры ГВ, нежели на придание им желаемых химических свойств. Это во многом определяет новизну представленной работы, цель которой состояла в получении производных ГВ с заданными свойствами.

## **1.2. Методы химической модификации гуминовых веществ**

Наличие большого количества различных функциональных групп в структуре гуминовых веществ обуславливает возможность их модификации целым рядом различных реагентов. Так, в литературе описаны методы метилирования гуминовых веществ, которые в основном используются для изучения их строения по аналогии с анализом других карбоксил- и гидроксилсодержащих природных и синтетических соединений: углеводов [50, 51], жирных кислот [52], лигнинов [53]. При этом для

модификации ГВ используют метилирующие агенты, традиционные для анализа углеводов и жирных кислот: диазометан [54-60], метилиодид в присутствии окиси серебра [54, 58, 59, 61, 62], метанол в присутствии HCl или BF<sub>3</sub> [27, 63] и диметилсульфат [14, 54, 64-66]. Варьируя методы метилирования и последующей обработки производного, определяют содержание карбоксильных, фенольных и спиртовых групп в структуре ГВ [14].

Диазометан обладает большими преимуществами перед другими реагентами. Реакция метилирования протекает при комнатной температуре, можно использовать различные растворители, включая воду. При использовании диазометана в эфирном растворе происходит метилирование как фенольных гидроксильных, так и карбоксильных групп. Как правило, спиртовые группы диазометаном не метилируются [28].

С помощью метилйодида в присутствии оксида серебра удается прометилировать гидроксильные и фенольные группы гуминовых веществ [59]. При метилировании метанолом реакция идет по карбоксильным группам ГВ [67]. Метилирование с помощью диметилсульфата приводит к модификации фенольных и спиртовых групп [54].

Ацетилирование гуминовых веществ также проводят с целью определения количества функциональных групп. В качестве ацилирующего агента используют уксусный ангидрид в пиридине, который реагирует с гидроксильными группами всех типов. Исключения составляют третичные спирты и пространственно затрудненные фенолы (тризамещенные и более) [68, 69].

Для анализа строения ГВ проводят их триметилсилилирование с последующей регистрацией и обработкой <sup>29</sup>Si ЯМР-спектров [70-74]. Согласно данным [72, 75, 76] реакция триметилсилилирования ГВ приводит к замещению силильной группой протонов в различных функциональных группах (-OH, =NH, -NH<sub>2</sub>, -SH, -COOH). Это приводит к дезинтегрированию ГВ на составные фрагменты, которые удерживались вместе за счет водородных связей и других ковалентных взаимодействий [77, 78]. Такая фрагментация ГВ на составные части путем силилирования позволяет регистрировать ЯМР спектры с более высоким разрешением пиков [72].

До процесса силилирования все ГВ должны быть тщательно осушены, так как даже небольшое количество воды будет препятствовать прохождению реакции.

Реакцию проводят в сухом хлороформе с постепенным добавлением триметилхлорсилана. Также в реакционную среду вносят гранулы NaOH для нейтрализации выделяющейся соляной кислоты [72].

В работах [70, 71] в качестве силилирующего агента использовали гексаметилдисилазан. Его преимущество в качестве силилирующего агента заключается в том, что в процессе реакции выделяется аммиак, который самопроизвольно удаляется из реакционной среды в виде газа.

Одним из ближайших аналогов ГВ является лигнин - природный полимер, входящий в состав почти всех наземных растений. В работе [79] описан процесс электрохимического силилирования лигнина триметилхлорсиланом в неводных апротонных средах. Установлено, что силилирование лигнина происходит по механизму электрохимического инициирования катион-радикала хлорсилана с последующим химическим взаимодействием с молекулой лигнина по радикальному механизму. В условиях электрохимической генерации силильного катион-радикала силилирование протекает в основном по гидроксильным группам, в первую очередь, по алифатическим гидроксилам.

Для увеличения количества кислородсодержащих групп в структуре ГВ используют различные методы окисления ГВ. Продуктами окислительной деструкции гуминовых веществ являются ароматические соединения с различным числом заместителей (COOH-, OH-, OMe-, CHO- группы и др.), а также алифатические кислоты, дикислоты, спирты с длинной цепи C<sub>1</sub>-C<sub>15</sub> [56].

Наиболее подходящим методом для обогащения ГВ кислородсодержащими группами без значительного разрушения молекул является озонирование гуминовых веществ. Озонирование гуминовых веществ проводят озонированным воздухом, содержащим 2,5 об.% озона [56, 80]. В результате модификации таким способом получают продукты, содержащие от 10 до 30 атомов углерода — в основном ароматические соединения с карбоксильными группами [56, 81].

Помимо озонирования направленное обогащение структуры ГВ гидроксильными группами можно осуществить методами гидроксилирования, которые заключаются в окислении фенольных фрагментов ГВ до хинонов с последующим их восстановлением до гидрохинонов (рис. 1.3 (а)). [82]. Фенольные фрагменты ГВ окисляют солью Фреми, персульфатом калия или пероксидом

водорода в присутствии катионов железа (II). Восстанавливают полученные хиноидные фрагменты до гидрохинонов сульфитом натрия.

Кроме того, в нашей группе реализован процесс получения сополимеров ГВ с гидрохиноном [82] методом фенолформальдегидной конденсации (рис. 1.3 (б)). Реакцию катализируют щавелевой кислотой. Данная модификация также позволяет увеличить количество фенольных групп в структуре ГВ.

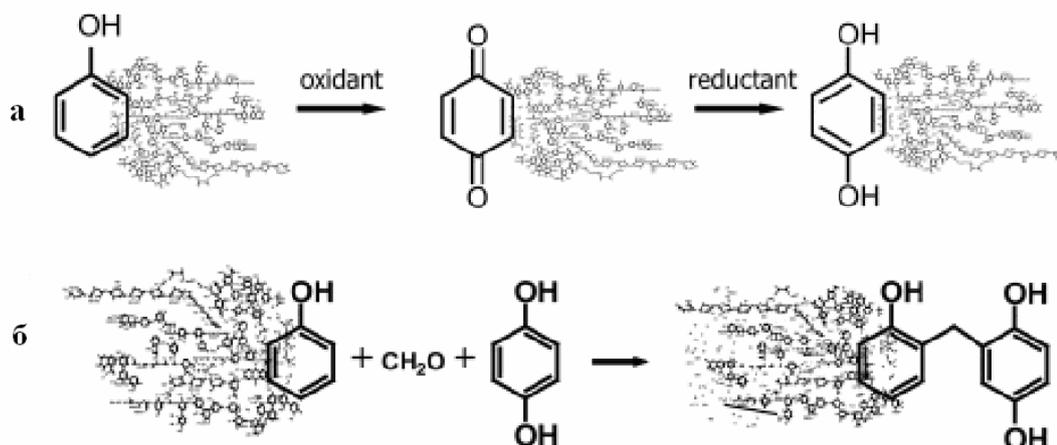


Рис.1.3. Схема модификации ГВ: а – гидроксилирование ГВ; б – сополиконденсация ГВ с гидрохиноном [82]

Для улучшения катионо-обменных свойств гуминовых веществ проводят их сульфирование. Сульфогуминовые вещества имеют более низкий порог агрегации по сравнению с немодифицированными ГВ, обладают достаточно высокой биологической активностью и адсорбирующими свойствами [83].

Традиционно наиболее часто в качестве сульфорирующего агента используется серная кислота различной концентрации [84]. В целом условия сульфирования варьируются: избыток кислоты может быть от 3:1 до 5:1, температура реакции около 50-60<sup>0</sup>С, время сульфирования 3-6 часов. В процессе сульфирования происходит деалкилирование и значительное окисление ГВ. Из ИК-спектроскопического исследования следует уменьшение алифатических и нафтеновых фрагментов при сульфировании. Резкое уменьшение содержания углерода объясняется окислительным распадом периферийной части. Атомы водорода за счет реакции рекомбинации и диспропорционирования частично остаются в составе кислородных и других групп сульфогуминовых веществ. Содержание азота почти не изменяется [84].

Гуминовые вещества состоят как из гидрофобных, так и из гидрофильных участков. Наличие большого количества карбоксильных и гидроксильных групп в структуре ГВ является причиной того, что в водных растворах гуминовые вещества отрицательно заряжены [85]. По этой причине гуминовые вещества могут легко взаимодействовать с положительно заряженными группами других органических соединений. В литературе описаны взаимодействия ГВ с различными аминированными поверхностями [86-92]. В кислой среде протонированная аминогруппа реагирует с карбоксильными и фенольными группами ГВ с образованием органических комплексов [87]. В результате взаимодействия карбоксильных и аминогрупп происходит образование солей  $\text{COO}^- \text{--} \text{NH}_3^+$ , которые устойчивы лишь при низких значениях pH [92].

Для образования ковалентных связей между ГВ и аминами реакции модификации проводят в органических растворителях. Так, при нагревании ГВ с аминированным силикагелем в ДМФА происходит образование амидных связей в результате взаимодействия карбоксильных групп ГВ с аминогруппами подложки [92]. Кроме того, карбонильные группы ГВ тоже вступают в реакцию с аминами с образованием оснований Шиффа [91].

В литературе описано взаимодействие ГВ с эпоксидами [93]. Реакцию раскрытия эпоксидного цикла катализируют щелочью. Преимуществом применения щелочного катализа является то, что в щелочной среде гуминовые вещества находятся в растворенной форме. Эпоксидный цикл раскрывается под воздействием фенольных групп гуминовых веществ рис.1.4.

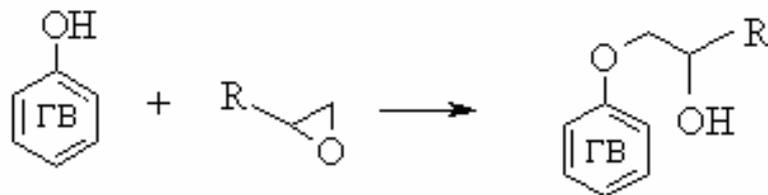


Рис.1.4. Раскрытие эпоксидного цикла под действием фенольных групп ГВ [93]

Количество аминогрупп в структуре гуминовых веществ не так велико, как карбоксильных и гидроксильных. Тем не менее, имеются работы по проведению модификации ГВ по аминогруппам с использованием альдегидов [94-96]. В работе [94] с целью определения количества аминогрупп в структуре ГВ проводят

модификацию с использованием кротонового альдегида. Реакция проходит гетерофазно с использованием большого избытка альдегида. В результате происходит образование основания Шиффа между аминогруппами ГВ и кротоновым альдегидом.

В работах [95, 96] описана модификация ГВ по аминогруппам глутаровым альдегидом, которая также приводит к образованию оснований Шиффа.

\* \* \*

Из приведенных данных следует, что основная часть работ по химической модификации ГВ направлена на изучение структуры ГВ. В то же время важнейшей задачей является получение производных с заданными химическими свойствами, что определяет научную новизну цели, поставленной в данной работе.

### **1.3. Связывающие свойства гуминовых веществ и их применение в природоохранных технологиях**

#### **1.3.1. Взаимодействие гуминовых веществ с металлами**

Функциональный состав ГВ определяет их способность к связыванию ионов различных металлов ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Cd}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$ ,  $\text{Hg}^{+2}$ ,  $\text{Pb}^{+2}$  и др.) [1-5, 9-12, 97, 98]. Наибольший интерес с точки зрения экологии вызывает взаимодействие ГВ с радионуклидами и тяжелыми металлами (ТМ), являющимися одним из опаснейших классов загрязняющих веществ. Образование комплексов с гуминовыми веществами переводит ТМ и радионуклиды в низкотоксичную малоподвижную форму.

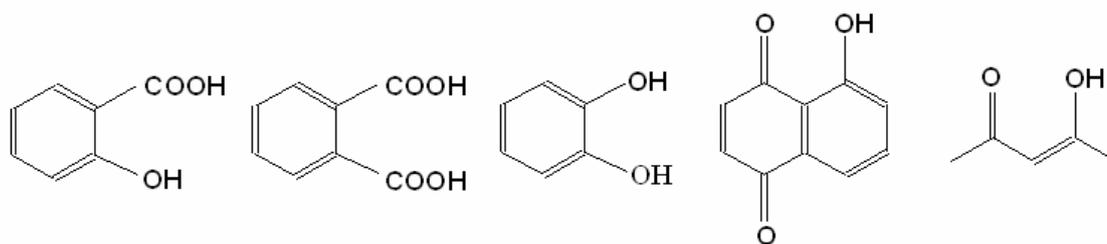
Весь спектр взаимодействий ГВ с металлами по характеру связи ГВ-металл в образующихся соединениях можно разделить на три основных типа [1, 3, 12, 99]:

- 1) Образование соединений солевого типа с ионной связью между анионом ГВ и катионом металла (гуматы и фульваты щелочных щелочноземельных металлов).
- 2) Образование соединений с преимущественно ковалентным характером связи ГВ-металл. По данному типу ГВ связываются с поливалентными катионами (Al, Fe, Si), входящими в структуру глинистых частиц.
- 3) Образование комплексных соединений с координационной связью ГВ-металл. Данный тип связывания с ГВ характерен для переходных металлов.

В большинстве соединений связь носит смешанный характер с преобладанием того или иного типа в зависимости от природы катиона [2].

Единого взгляда на природу комплексообразующих центров ГВ до сих пор не существует [12]. Это связано со сложностью качественной и количественной интерпретации данных тех методов, которые применимы для исследований ГВ и дают информацию о типе образующихся комплексов.

Однако, основываясь на исследованиях функционального состава ГВ, а также ИК- и ЭПР-спектров комплексов тяжелых металлов с ГВ, полагают, что за взаимодействие гуминовых веществ с ТМ и радионуклидами ответственны следующие структурные фрагменты [12]:



Считается также возможным участие в данном процессе групп, содержащих гетероциклический или аминный азот [2, 9, 12]. Однако, ввиду низкого процентного содержания азота, этот тип связывания не может играть существенной роли.

Согласно данным работ [12, 30, 100], в металло-гуматном взаимодействии определяющую роль играют карбоксильные группы, входящие в состав двух основных типов связывающих центров: салицилатных и фталатных. В то же время в работах [101, 102] указывается на существенный вклад группировок типа пирокатехина.

Рассмотренные связывающие центры характерны для ГВ терригенного происхождения с высоким содержанием ароматических структур. Для ГВ аквагенного происхождения, отличающихся преобладанием в углеродном скелете алифатических фрагментов, взаимодействие ГВ с металлами определяется, в основном, карбоксилат-ионами, эфирными группами, и комбинациями различных групп [23, 24]. Следовательно, доля хелатных взаимодействий для аквагенных ГВ существенно меньше, что, возможно, и является причиной более низкой устойчивости их комплексов [24].

Гуминовые вещества оказывают влияние на токсичность ТМ в почвенном растворе, переводя их в низкотоксичную закомплексованную форму. Согласно данным [103, 104] около 90% меди и 70% кадмия дезактивируются в присутствии природных концентраций ГВ. Следует отметить, что особенно сильное

детоксицирующее действие проявляют низкомолекулярные ФК, характеризующиеся более высоким содержанием функциональных групп.

Детоксицирующее действие ГВ по отношению к ТМ обусловлено и сорбцией металлов на твердых гуминовых веществах [103]. В работе [105] было показано, что сорбционная способность ГВ гораздо выше таковой для минеральных компонентов почвы. Поэтому при одинаковом валовом содержании ТМ из минеральных почв растения поглощают больше тяжелых металлов, чем из богатых органическим веществом [1]. В работе [10] приводится ряд сорбируемости катионов металлов гуминовыми веществами:  $Fe^{+3} > Al^{+3} > Cu^{+2} \gg Zn^{+2} > Co^{+2} \gg Mn^{+2}$ . Отмечено, что полученный ряд совпадает с рядом по произведениям растворимости соответствующих гидроксидов: чем ниже произведение растворимости, тем большее количество металла сорбируется на ГВ. В то же время, авторами [106, 107] было установлено, что миграционная способность фульватов Mn в почве в 1,5-3 раза выше, чем ионных форм, а вымывающее действие ФК в 3-5 раз эффективнее по сравнению с дистиллированной водой.

Таким образом, ГВ участвуют в регулировании соотношения подвижных (доступных растениям) и неподвижных (недоступных растениям) форм тяжелых металлов, воздействуя тем самым на процессы биоаккумуляции и токсические эффекты радионуклидов и ТМ [4, 5].

Наличие в ГВ гидрохиноновых групп, а также других фрагментов, несущих неспаренные электроны, обуславливает их способность вступать в окислительно-восстановительные реакции. ГВ способны выступать в роли, как окислителя, так и восстановителя. Они окисляют элементы в низких степенях окисления (Cu(I), Sn(II)) [100] и восстанавливают элементы из высоких степеней окисления – Fe(III), Mn(IV), V(V), Hg(II), Pu(V, VI), U(VI), Cr(VI), I<sub>2</sub> и др. [100, 101, 108 - 118].

Значения формального электродного потенциала ( ${}^F E_H^{\circ}$ ) для ГВ, приводимые в разных литературных источниках, находятся в широком интервале: от +0,328 В [119] до +0,70 В [120]. При этом абсолютные значения электродного потенциала зависят как от метода определения, так и от природы исследованных ГВ [121]. Найденные в работе [122] значения лежат в пределах 0,15-0,45 В. Однако при этом не указана величина рН, при которой получена данная оценка. В одной из последних работ [123] были определены следующие значения  ${}^F E_H^{\circ}$  для ГВ из разных природных источников:

ГК торфа – 0,794В, почвенные ГК – 0,780 В, речные ГК – 0,760 В, для ФК значение составило 0,5 В (рН 5.0).

Функциональными группами, ответственными за реакции переноса электрона с участием ГВ, являются хиноидные фрагменты, которые при одноэлектронном восстановлении образуют свободные радикалы (семихиноны) [124 - 126] (рис.1.5).

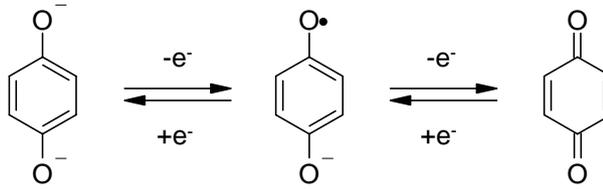


Рис.1.5. Схема восстановления хиноидных фрагментов в свободные радикалы

Авторы работы [112] обнаружили прямую зависимость между концентрацией свободных радикалов в ГВ и количеством восстанавливаемого ими Fe(III), используя спектроскопию ЭПР. Помимо хиноидных фрагментов и комплексов переходных металлов, вклад в окислительно-восстановительную емкость могут вносить и фенольные фрагменты, которые могут окисляться до феноксильных радикалов. Такое предположение было выдвинуто в работе [113] в результате сопоставления зависимостей окислительно-восстановительной емкости от рН, полученных для фенола и природных ГВ. В работе [126] было показано, что повышенной редокс-активностью обладали фракционированные ГВ, обогащенные фенольными фрагментами, и не найдено значимой корреляции между редокс-активностью ГВ и содержанием переходных металлов в них.

Сочетание окислительно-восстановительных и комплексообразующих свойств ГВ очень важно с геохимической точки зрения. Как было показано, гуминовые вещества определяют формы существования металлов с переменной валентностью (Cr, Np, Pu и др.) в окружающей среде, влияют на их миграцию и биодоступность. Оксо-формы этих металлов обладают максимальной подвижностью и токсичностью. ГВ могут восстанавливать тяжелые металлы из высоких степеней окисления, присутствующие в анионной форме, переводя их в катионную форму, которая затем прочно связывается с ГВ за счет комплексообразования [108].

### 1.3.2. Взаимодействие гуминовых веществ с органическими экотоксикантами

Помимо металлов и радионуклидов гуминовые вещества обладают способностью связывать различные типы органических экотоксикантов. Изучение связывающих свойств ГВ по отношению к органическим экотоксикантам представляет большой интерес для разработки новых детоксицирующих агентов на основе гуминовых веществ, использование которых не сопряжено с опасностью вторичного загрязнения.

Способность гуминовых веществ нивелировать отрицательное действие целого ряда экотоксикантов, включая полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ), полихлорированные бифенилы (ПХБ) и пестициды различных классов, показана многими авторами [36, 94, 127-136]. В качестве непосредственной причины наблюдаемого снижения эффективности действия токсикантов в присутствии гуминовых веществ большинством авторов высказывается гипотеза о химическом связывании токсикантов гуминовыми веществами [5, 131, 132, 137-140]. Экологические последствия такого связывания – изменение форм существования экотоксикантов и их миграционной способности [141], уменьшение биодоступности [131] и токсичности [8]. Последнее обстоятельство весьма важно и связано с тем, что максимальной активностью обладает свободная форма токсиканта. Связанное вещество свою токсичность теряет. На этом основании ГВ рассматривают как природные детоксиكانты.

В настоящее время общепринятым является положение о недоступности комплекса токсикант-гуминовые вещества, что объясняется невозможностью проникновения в живые организмы молекул столь большого размера. Данное предположение подтверждается работами по снижению биоаккумуляции ПАУ водными организмами в присутствии гуминовых веществ [131, 142, 143]. Авторами была продемонстрирована прямая взаимосвязь между реакционной способностью гуминовых веществ по отношению к исследованным ПАУ и их детоксицирующей способностью.

Единого мнения о механизме взаимодействия гуминовых веществ с органическими соединениями не существует. В качестве основных механизмов рассматривают физическую сорбцию за счет Ван-дер-Ваальсовых и гидрофобных

взаимодействий [144-147], хемосорбцию за счет ионного обмена [148], водородное связывание [149], лигандный обмен и донорно-акцепторное взаимодействие [144].

Однако в случае таких нереакционноспособных экотоксикантов, как полихлорбифенилы, по-видимому, целесообразно рассматривать некие процессы дехлорирования как первичные этапы вовлечения этих веществ в химические взаимодействия с последующей и/или параллельной реакцией окисления - гидроксирования и, наконец, окончательными процессами микробиологической деструкции образующихся метаболитов [149]. Можно предположить, что активации процессов разложения экотоксикантов в почве происходит путем концентрирования последних на гуминовых веществах, на которых микробиологическая фауна наиболее активна [150].

Наряду с загрязнением химическими экотоксикантами, в последнее время обострилась проблема микробиологической чистоты окружающей среды, связанная с загрязнением грам-отрицательными бактериями. Для этих микроорганизмов характерна высокая скорость размножения практически во всех природных водоемах [151]. Клеточная стенка грам-отрицательных бактерий состоит из пептидогликанового слоя, связанного с двойным фосфолипидным слоем, содержащим липополисахарид (ЛПС), называемый эндотоксином [152]. Эндотоксин является высокотоксичным веществом, подавляющим иммунную систему человека, и обуславливающим ряд патологических состояний от желудочно-кишечных расстройств до респираторных заболеваний и лихорадок [153]. Часто при изменении внешних условий бактерии погибают, а ЛПС высвобождается из клеточных стенок и поступает в окружающую среду и в организм человека [153, 154]. Весьма актуальной задачей является разработка эффективного способа связывания ЛПС, в частности, с помощью сорбции на гуминовых веществах.

Таким образом, гуминовые вещества могут выступать в качестве природных связывающих агентов, что делает их перспективными препаратами для рекультивации территорий, загрязненных тяжелыми металлами и органическими веществами [155, 156], в том числе ПАУ [157] и нефтепродуктами [158]. Весьма интересной представляется и оценка возможности использования ГВ для связывания токсиканта биогенного происхождения – эндотоксина.

В следующем разделе показана практическая возможность применения гуминовых материалов в природоохранных технологиях на примере очистки загрязненных грунтовых вод с помощью проницаемых реакционных барьеров (ПРБ).

### 1.3.3. Проницаемые реакционные барьеры и использование гуминовых материалов для очистки грунтовых вод

Загрязнение грунтовых вод тяжелыми металлами и органическими токсикантами является актуальной проблемой наших дней. Причинами загрязнения являются промышленная и бытовая деятельность человека, сопровождающаяся производством большого количества неорганических и органических отходов, и интенсивное земледелие, предусматривающее широкое применение пестицидов. Основными источниками загрязнения грунтовых вод являются сбросы сточных вод в природные водоемы, инфильтраты с полигонов твердых бытовых отходов и автозаправочных станций, сливные стоки с городских территорий, утечки с мест захоронения радиоактивных отходов, ирригационные воды с сельскохозяйственных угодий. Наличие тяжелых металлов, радионуклидов и органических загрязняющих веществ в грунтовых водах составляет прямую угрозу здоровью человека [159].

Проницаемые реакционные барьеры (ПРБ) [160-163] являются инновационной технологией для очистки грунтовых вод (рис.1.6).



Рис.1.6. Схема проницаемого реакционного барьера

ПРБ представляют собой заменяемые или постоянные инженерные конструкции, которые устанавливаются поперечно направлению движения грунтовых вод [162]. ПРБ удаляют растворенные в грунтовой воде экотоксиканты за счет их

иммобилизации на барьере или за счет их перевода в менее активную или нетоксичную форму. ПРБ наполняют различными реакционными материалами, в числе которых используют металлические или металл-содержащие катализаторы для разложения органических летучих растворителей, хелатирующие или ионообменные смолы для удаления ионов металлов, питательные и кислород-выделяющие агенты для усиления роста микроорганизмов, и другие. В настоящее время наиболее используемыми материалами для наполнения ПРБ являются гуминовые вещества, элементарное (ноль-валентное) железо, торф и смешанные оксиды железа [162]. Преимущество ГВ заключается в том, что они представляют собой природные соединения, чрезвычайно устойчивые в условиях водоносных горизонтов (время их жизни достигает нескольких тысяч лет [2]) и не подвергаются биодеструкции. Особо следует отметить дешевизну и обширность запасов гуминовых материалов, к которым относятся торф, бурый уголь, горючие сланцы, компосты и др. Наличие различных функциональных групп в структуре ГВ позволяет им связывать ионы тяжелых металлов и радионуклиды, а наличие ароматического каркаса делает возможным сорбцию органических соединений на гуминовых веществах за счет гидрофобных взаимодействий [162, 164].

Использование ПРБ для очистки грунтовых вод не требует высоких энергозатрат. ПРБ простоты в содержании и техническом обслуживании. Самой дорогостоящей стадией установки проницаемых реакционных барьеров является проведение вскрышных работ для установки пластин с сорбентами в грунт [163].

\* \* \*

Таким образом, высокая связывающая способность позволяет предположить возможность использования ГВ для рекультивации территорий, загрязненных тяжелыми металлами и органическими токсикантами, включая токсиканты биогенного происхождения типа ЛПС. Однако использование гуминовых веществ в качестве сорбентов затруднено тем, что коммерческие препараты ГВ, выпускаемые в виде солей щелочных металлов (гуматы калия и натрия), характеризуются высокой водорастворимостью и не обладают способностью образовывать адгезионные пленки на поверхности грунтов. Как следствие, использование таких препаратов в качестве гуминовых реагентов для установки ПРБ не только бы не замедлило, а увеличило

миграцию токсикантов в загрязненных горизонтах, что было показано на примере радионуклидов в работе [165]. Поэтому для введения гуминовых веществ в практику технологии ПРБ весьма актуальной задачей является получение гуминовых препаратов, способных иммобилизоваться на поверхности минеральных фаз. Для решения поставленной задачи необходимо было ознакомиться с подходами к иммобилизации гуминовых веществ, которые описаны в открытой и патентной литературе.

#### **1.4. Иммобилизация гуминовых веществ на различных минеральных фазах и сорбционные свойства гуминовых пленок**

##### **1.4.1. Взаимодействие гуминовых веществ с минеральными и органоминеральными комплексами**

Гуминовые вещества активно взаимодействуют с минеральными компонентами почвы, представленными в основном глинами, оксидами и гидроксидами металлов и кремния. Образование органоминеральных соединений - характерная и неотъемлемая черта почвообразования [2]. Исследования ряда авторов [166-168] показали, что растворенные гуминовые вещества могут быть иммобилизованы минеральными поверхностями (синтетические минералы оксидов и гидроксидов железа, гипбсит, кремнийсодержащие минералы, каолинит и др.)

Иммобилизация ГВ на поверхности минералов может быть описана изотермой Лэнгмюра:

$$S = \frac{K \times C \times b}{1 + K \times C} \quad (1.1)$$

где S - количество адсорбированных гуминовых веществ (г/кг); C - равновесная концентрация гуминовых веществ в растворе (г/л); b - максимальная адсорбция (г/кг); K – константа сорбции (л/г).

По данным различных авторов [169-173] максимальная адсорбция гуминовых веществ составляет десятки-сотни грамм на килограмм минерала табл.1.5.

В качестве основного механизма взаимодействия минералов подкласса гидроксидов (гетит, гипбсит, лепидокрокит и др.) с гуминовыми веществами был предложен анионный обмен: анионы гуминовых веществ (карбоксильные группы) замещают ОН-группы на поверхности минерала [170, 174]. Также возможно участие

координированных ОН-групп в лигандном обмене [174]. Однако адсорбция гуминовых веществ по данному механизму должна являться легко обратимой, а образующиеся минерал-органические соединения легко разрушаться при увеличении рН выше 8. В то же время, невозможность полной экстракции гуминовых веществ из почв говорит о том, что связывание гуминовых веществ минералами может протекать по иным механизмам.

Таблица 1.5

Максимальная адсорбция (г/кг) ГВ на почвенных минералах

Минерал	Адсорбция(б)	Минерал	Адсорбция(б)
<b>ФК почвы</b>		<b>ГК почвы</b>	
бентонит <sup>(1)</sup>	12,5 г ОС/кг	бентонит <sup>(1)</sup>	15,0 г ОС/кг
Са-бентонит <sup>(1)</sup>	158,0 г ОС/кг	Са-бентонит <sup>(1)</sup>	184,0 г ОС/кг
гетит <sup>(2)</sup>	45,1 г ОС/кг	гетит <sup>(2)</sup>	45,9 г ОС/кг
Na-гетит <sup>(2)</sup>	87,0 г/кг	лепидокрокит <sup>(2)</sup>	49,2 г ОС/кг
лепидокрокит <sup>(2)</sup>	48,9 г ОС/кг	гиббсит <sup>(2)</sup>	34,8 г ОС/кг
гиббсит <sup>(2)</sup>	34,2 г ОС/кг	Na-каолинит <sup>(1)</sup>	7,0 г ОС/кг
Na-гиббсит <sup>(2)</sup>	150,0 г/кг	<b>ГК торфа</b>	
Na-монтмориллонит <sup>(1)</sup>	1100 г/кг	бентонит <sup>(1)</sup>	12,5 г ОС/кг
имоголит <sup>(1)</sup>	590,0 г/кг	<b>ГК угля</b>	
		гематит <sup>(3)</sup>	78,0 г/кг

(1) - минералы подкласса гидроксидов

(2) - глинистые минералы подкласса слоистых алюмосиликатов

(3) - минерал подкласса простых оксидов

Для взаимодействия ГВ с глинистыми минералами предложено несколько механизмов. Ряд исследователей [169] полагают, что органическое вещество может адсорбироваться по механизму неионного гидрофобного связывания. В работе [166] выдвинуто предположение, что адсорбция гуминовых веществ на глинах происходит путем образования связей через поливалентные металлы на поверхности минерала. Подобное взаимодействие может осуществляться как по механизму "лигандного обмена", так и путем анионного обмена. Последний механизм преобладает при адсорбции ФК и ГК на положительно заряженных сколах каолинита [167].

В работе [175] приводятся следующие механизмы адсорбции гуминовых веществ на минеральных поверхностях:

– электростатическое притяжение;

- специфическая адсорбция путем лигандного обмена с протонированными поверхностными ОН-группами;
- образование катионных мостиков;
- образование водных мостиков в присутствии на поверхности минерала гидратированных катионов;
- гидрофобное взаимодействие.

В результате адсорбции ГВ на почвенных минералах происходит образование органоминеральных коллоидов, при этом конформационное состояние гуминовых веществ существенно изменяется. Так, в работе [9] при изучении комплексов фульвокислот с монтмориллонитом методом ИК-спектроскопии показали, что в комплексе фульвокислоты существуют главным образом в недиссоциированной или слабо диссоциированной формах, что приводит к гидрофобизации глинистой поверхности [176]. В результате адсорбционная емкость образующегося органоминерального комплекса по отношению к гидрофобным органическим веществам значительно превышает суммарную адсорбционную емкость исходных компонентов (глинистого минерала и гуминовых веществ) [177].

Иммобилизованные на минералах гуминовые вещества могут использоваться в качестве сорбентов для связывания различных экотоксикантов. Так, в работах [171, 178-184] описаны методы иммобилизации гуминовых веществ на гематите и каолините с целью получения сорбентов для связывания тяжелых металлов. Однако во всех описанных случаях при высоких значениях рН часть гуминовых веществ десорбировалась. При этом высвобожденные гуминовые вещества содержали большое количество токсиканта.

Во многих работах в качестве минеральной подложки для иммобилизации ГВ используют силикагель, который может быть рассмотрен как модель песка с большой поверхностью. Один из методов иммобилизации ГВ на силикагеле описан в патенте [185] и основан на связывании ГВ с поверхностью силикагеля через образование металлических мостиков. В качестве металла использовали трехвалентное железо. Недостатком этого метода является тот факт, что в полученных сорбентах карбоксильные группы, необходимые для связывания экотоксикантов, образуют связи с минеральной матрицей. Вследствие этого существенно уменьшается

сорбционная емкость системы по отношению к экотоксикантам. Кроме того, данные препараты очень чувствительны к изменениям редокс-потенциала системы.

Таким образом, иммобилизация гуминовых веществ на поверхности минералов за счет гидрофобных и ионных связей приводит к получению лабильных покрытий, подверженных воздействию таких факторов среды как pH и редокс-потенциал. Это определяют малую перспективность применения таких покрытий для сорбции экотоксикантов.

#### **1.4.2. Иммобилизация гуминовых веществ на модифицированных силикагелях**

Одним из наиболее распространенных способов получения органического покрытия на поверхности минеральной подложки является обработка органосиланами [186]. Среди большого количества неорганических подложек силикагель занимает особое положение, так как его поверхность может быть модифицирована различными органическими соединениями, содержащими требуемые функциональные группы [187]. Силанольные группы на поверхности силикагеля могут вступать в реакции с органосиланами общей формулы  $(RO)_3SiY$ , где Y – это органическая структура с различными функциональностями [186]. При этом образуется прочная силоксановая связь [188]. Такие реакции позволяют получать материалы с универсальными поверхностями, состоящими как из органической, так и неорганической компонент. Преимуществами таких материалов по сравнению с функционализированными полимерами являются термическая стабильность, механическая прочность, доступность реакционных центров, нерастворимость в воде и органических растворителях [189].

Иммобилизация гуминовых веществ на модифицированных органосиланами силикагелях приводит к получению нового класса нерастворимых кремниево-гуминовых сорбентов, способных связывать различные типы экотоксикантов [90].

Для иммобилизации гуминовых веществ чаще других используют аминированные силикагели [90-92]. Для получения таких силикагелей, как правило, используют 3-аминопропилтриалкоксисиланы [60, 92-96].

Наличие аминогруппы обуславливает высокую реакционную способность 3-аминопропилтриметоксисилана (APTS). Благодаря электронно-обогащенному атому азота, аминогруппы могут образовывать водородные связи с гидроксильными группами или с аминами [190, 191]. По этой причине APTS легко сорбируется на

поверхности силикагеля за счет образования водородных связей с силанольными группами. После адсорбции аминогруппа катализирует конденсацию метоксисилильных групп APTS с силанольными группами силикагеля.

Процесс модификации силикагеля с помощью APTS включает в себя две стадии: химическая гетерофазная реакция, приводящая к сорбции APTS на силикагеле, и последующее прокалывание, сопровождающееся конденсацией молекул APTS на силикагеле. Необходимым условием проведения реакции является отсутствие воды во избежание процесса гидролитической поликонденсации APTS [92, 192-195] (рис.1.7). Поэтому для модификации используют сухие растворители. Поверхность силикагеля обычно покрыта полимолекулярным слоем физически адсорбированной воды, которая препятствует модификации. Поэтому, стандартная процедура, предшествующая модификации поверхности силикагеля органосиланами состоит в удалении физически адсорбированной воды [188].

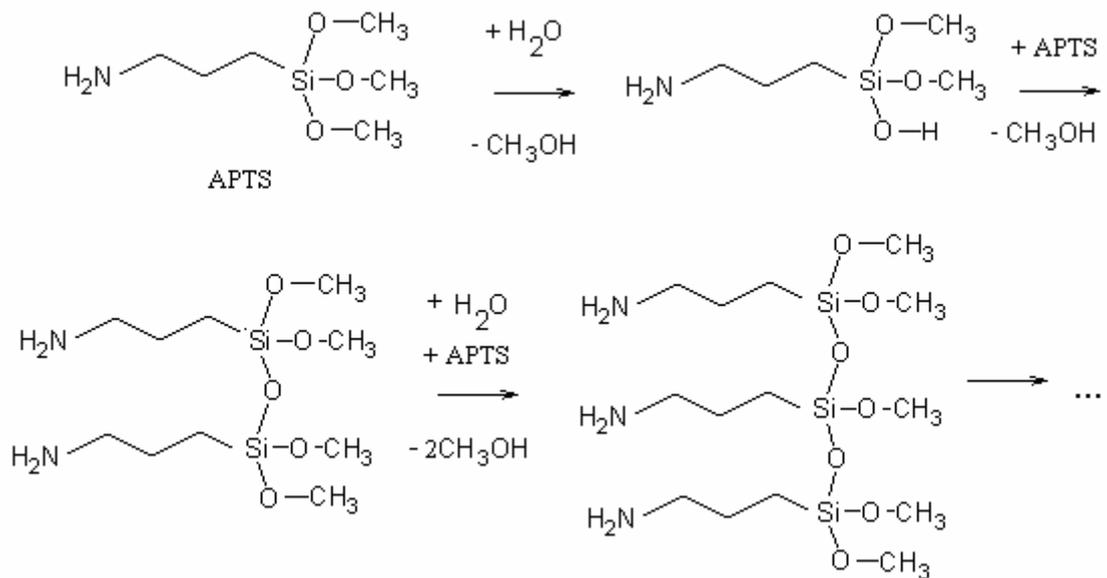


Рис.1.7. Гидролитическая поликонденсация APTS в водной среде [196]

В процессе реакции модификации поверхности силикагеля с помощью APTS происходят три типа взаимодействия APTS с силикагелем (рис.1.8): а) образование водородной связи между аминогруппой и гидроксильной группой на поверхности силикагеля; б) перенос протона с силанольной на аминогруппу с образованием ионной связи, более прочной по сравнению с водородной; в) конденсация с образованием силоксановых связей между APTS и силикагелем.

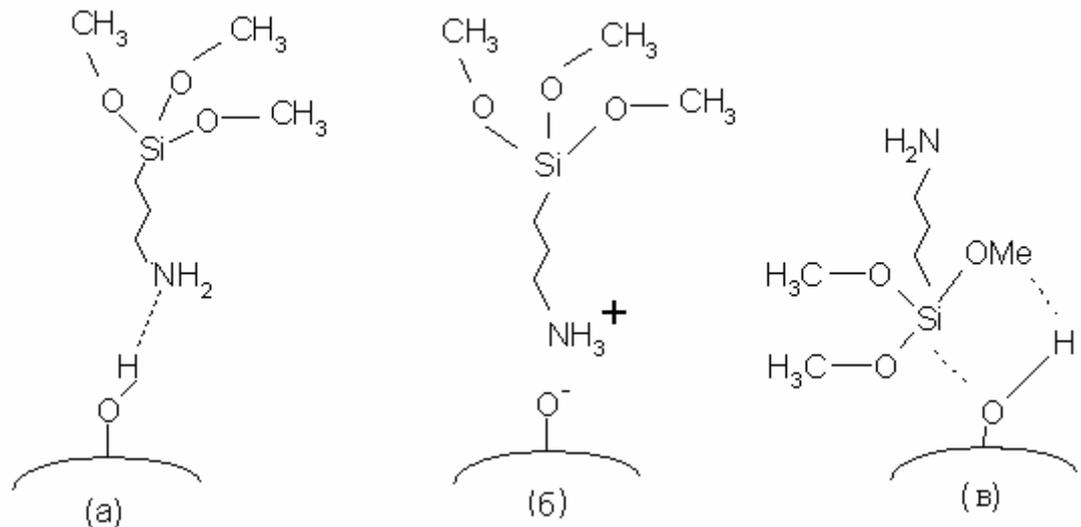


Рис.1.8. Различные этапы взаимодействия APTS с силикагелем. (а) образование водородных связей; (б) перенос протона; (в) конденсация [57]

Образование силоксановых связей между APTS и силикагелем происходит на стадии прокаливания. Время, необходимое для полного протекания этой реакции при нагревании до 120°C, составляет 3 часа [192]. В процессе прокаливании связи между гидроксильными группами силикагеля и аминогруппами APTS рвутся, а молекулы APTS переворачиваются аминогруппой наружу (рис. 1.9).

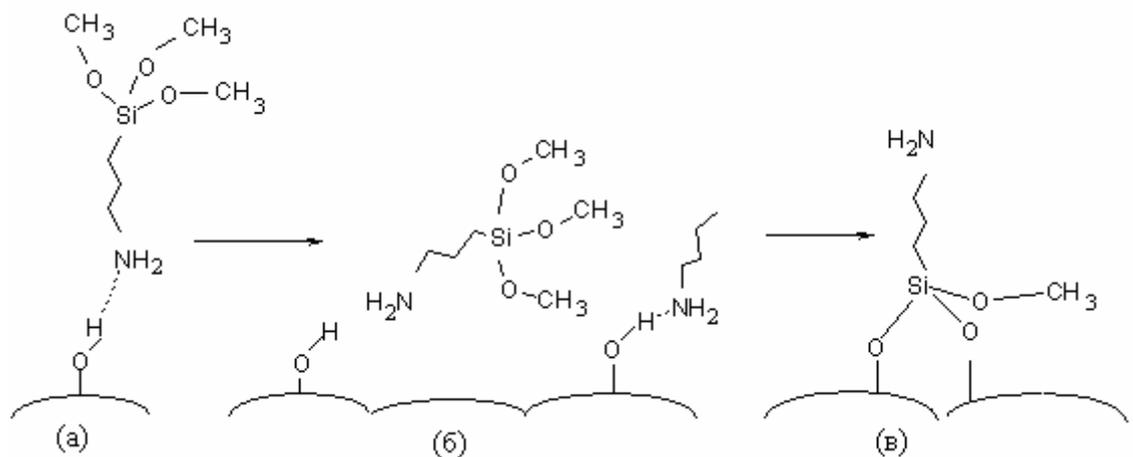


Рис.1.9. Механизм переворота APTS при нагревании: (а) сорбция; (б) переворот молекулы, сопровождающийся конденсацией; (в) конечная структура [192]

Концентрация аминогрупп на поверхности модифицированного силикагеля зависит от начального соотношения APTS:силикагель. При этом высокая концентрация APTS приводит к образованию многослойной структуры, и, как результат, к неспецифическому взаимодействию APTS с силикагелем [92].

Необходимо учитывать возможность взаимодействия аминированного силикагеля с углекислым газом. Наличие светло-желтой окраски силикагеля, модифицированного APTS (Si-APTS), свидетельствует о его загрязнении углекислым газом, что может помешать прохождению последующих реакций [197, 198]. По этой причине, реакцию с APTS желательно проводить в среде аргона.

В литературе описано несколько способов иммобилизации ГВ на аминированном силикагеле [90-92, 95]. Один из них – непосредственная адсорбция ГВ из водного раствора на поверхности amino-модифицированного силикагеля (рис. 1.10) [95]. Адсорбцию проводят в водной среде при pH 7.5-8, при этом гуминовые вещества сорбируются уже при комнатной температуре. Однако при промывании полученного силикагеля щелочным раствором (pH 10), значительная часть ГВ удаляется с поверхности. Это свидетельствует о том, что большая часть ГВ удерживается на поверхности за счет слабых взаимодействий, таких как водородные связи [92].

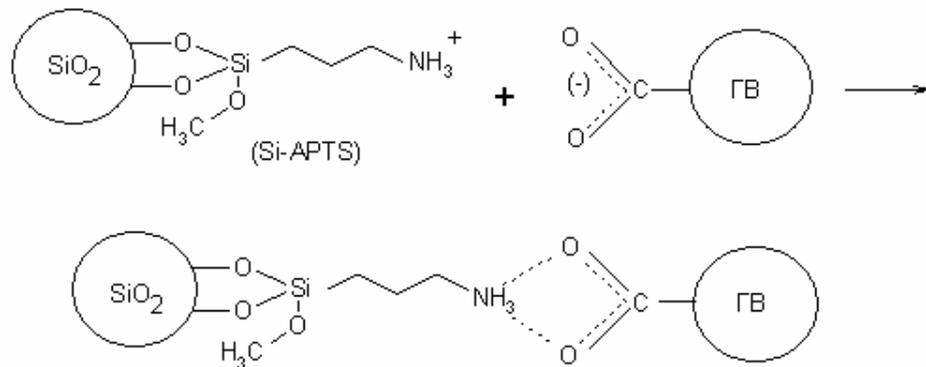


Рис.1.10. Образование ионного ассоциата ГВ с аминогруппой Si-APTS [91]

Иммобилизация ГВ на Si-APTS в присутствии *N*-(3-диметиламинопропил)-*N'*-этилкарбодимид гидрохлорида (EDS) приводит к образованию амидных связей между аминогруппами и карбоксильными группами при комнатной температуре. Этот метод (EDS) широко используется для иммобилизации ферментов [199]. Реакция проходит в водной среде при pH 10. При использовании этого метода ГВ ковалентно связываются с силикагелем, но часть ГВ удерживается за счет водородных связей [92].

При высоких температурах в безводных растворителях (например, в N,N - диметилформамиде – ДМФА), может происходить реакция между карбоксильными и аминогруппами с выделением воды (рис.1.11). Этот метод (ДМФА) дает хорошие результаты для иммобилизации ГВ. Однако и в этом случае часть ГВ удерживается за счет водородных связей [89, 92].

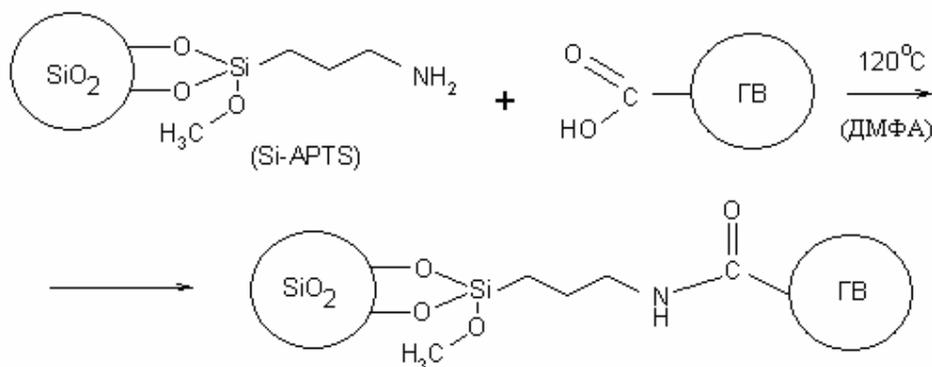


Рис.1.11. Образование амидных связей между карбоксильными группами ГВ и аминогруппами Si-APTS при нагревании в среде ДМФА [89]

В литературе описан метод модификации Si-APTS с помощью глутарового альдегида с последующей прививкой ГВ. Модификацию аминированной поверхности силикагеля глутаровым альдегидом ведут в водной среде при комнатной температуре. Полученный препарат приобретает красную окраску за счет образования оснований Шиффа между аминогруппами Si-APTS и карбонильными группами глутарового альдегида [96]. Далее проводят иммобилизацию гуминовых веществ на полученной поверхности. В процессе реакции происходит образование оснований Шиффа между карбонильными группами на поверхности модифицированного силикагеля и аминогруппами гуминовых веществ (рис. 1.12). Так как содержание аминогрупп в структуре гуминовых веществ не велико, то только часть ГВ удерживается на силикагеле за счет ковалентных связей. Большая часть сорбированных ГВ удерживается за счет водородных связей: около 75% адсорбированных ГВ легко смываются слабо щелочным раствором 1M NaCl (pH 10) [92].

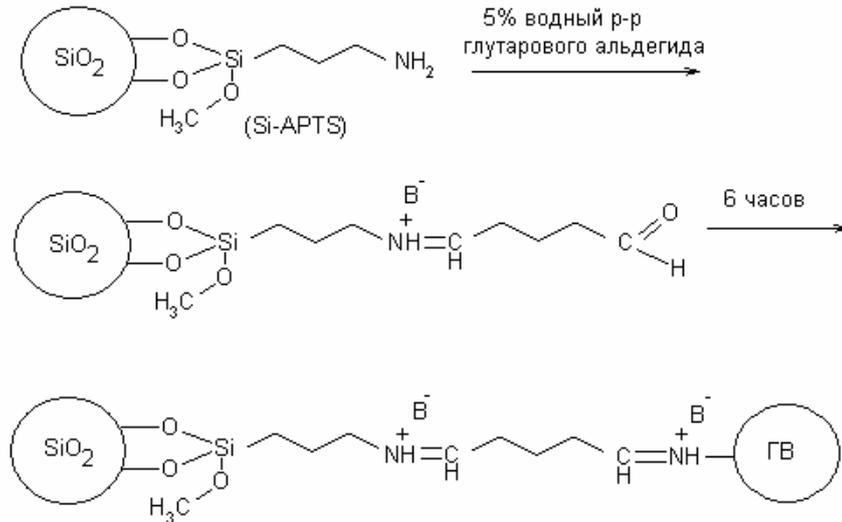


Рис.1.12. Иммунизация ГВ на аминированном силикагеле глутаральдегидным методом [96]

Корал с соавторами в обзорной работе [92] провели сопоставление всех описанных выше методов иммобилизации ГВ на аминированном силикагеле. Эффективность метода модификации оценивали по количеству гуминовых веществ, обратимо и необратимо связанных с поверхностью силикагеля (в последнем случае - химически пришитых). Для десорбции обратимо связанных ГВ модифицированный силикагель промывали слабо щелочным раствором 0.1 М NaCl (рН 10) и определяли количество ГВ в промытом силикагеле. Результаты проведенного исследования представлены в табл. 1.6.

Таблица 1.6

Количество обратимо и необратимо сорбированных ГВ для различных способов иммобилизации [92]

Метод	Адсорбция	Иммобилизация с использованием EDC	Иммобилизация в среде ДМФА	Иммобилизация с использованием глутарового альдегида
Связанное количество ГВ до промывания 0.1 М NaCl, рН 10 (мг ГВ/г SiO <sub>2</sub> )	65	107	124	60
Связанное количество ГВ после промывания 0.1 М NaCl, рН 10 (мг ГВ/г SiO <sub>2</sub> )	42	56	72	16

Приведенные результаты свидетельствуют о том, что при использовании всех методов модификации, значительная часть ГВ связывается с Si-APTS по механизму физической сорбции и смывается при высоких значениях pH. Самой высокой устойчивостью образовавшихся связей к воздействию щелочных растворов характеризуется иммобилизованные ГВ, полученные путем проведения реакции в ДМФА. Метод с использованием *N*-(3-диметиламинопропил)-*N'*-этилкарбодимид гидрохлорида также сопровождается образованием амидных связей. При использовании глутаральдегидного метода лишь небольшая часть ГВ остается ковалентно связанной с силикагелем. Этот метод является наименее предпочтительным для иммобилизации ГВ на модифицированном силикагеле - [92]. Таким образом, самым продуктивным методом иммобилизации ГВ на аминированном силикагеле является реакция в ДМФА.

Помимо аминированного силикагеля для иммобилизации гуминовых веществ используют модифицированный силикагель, содержащий на своей поверхности эпоксигруппы.

Сложность пришивки молекул ГВ к силикагелю, содержащему на поверхности эпоксидные группы, заключается в высокой реакционной способности эпоксидов по отношению к нуклеофильным агентам. Также эти группы чувствительны к присутствию воды. С другой стороны, эти свойства способствуют быстрому прохождению реакции с нуклеофильным агентом. Высокая реакционная способность приводит к легкому и быстрому раскрытию цикла под действием нуклеофилов [200, 201]. Способность гидроксильных групп гуминовых веществ реагировать в присутствии катализатора с эпоксигруппами была использована в работе [93] для иммобилизации ГВ на эпоксипропил-силикагеле.

Реакцию раскрытия эпоксидного цикла катализировали щелочью. Преимуществом применения щелочного катализа является то, что в щелочной среде гуминовые вещества находятся в растворенной форме. Схема реакции представлена на рис. 1.13.

Привитое количество ГВ к силикагелю составило 57 мг на 1 г сорбента [93]. Преимуществом этого метода иммобилизации по сравнению с описанными ранее методом иммобилизации ГВ на аминированном силикагеле является тот факт, что в реакции участвуют гидроксильные группы. Как следствие, в структуре гуминовых

веществ остаются свободные карбоксильные группы, отвечающие за связывание металлов в комплексы. Более того, при реализации данного метода не происходит введение в структуру ГВ биологически доступного азота, что делает полученные сорбенты биологически более стабильными.

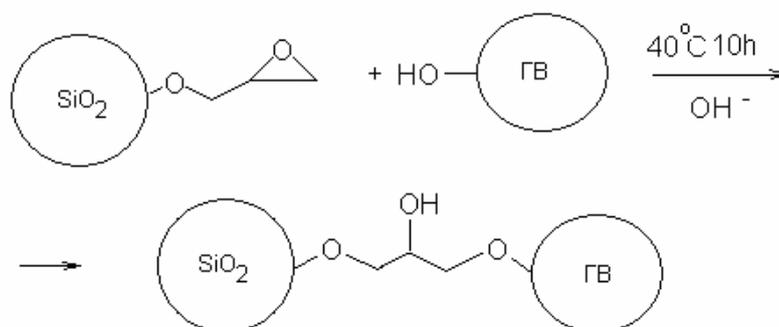


Рис.1.13. Иммобилизация ГВ на эпокси-модифицированном силикагеле [93]

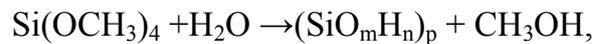
В ряде работ [89, 94, 95, 202] проведены исследования сорбции органических соединений на иммобилизованных на силикагеле гуминовых веществах. В публикации [94] показано, что иммобилизованные на силикагеле гуминовые вещества могут быть использованы для сорбции пестицидов. При этом пестициды сорбируются на гуминовых веществах за счет гидрофобных взаимодействий. По аналогичному механизму на гуминовых веществах сорбируется краситель индиго. Его сорбция достигает 0,7 ммоль на 1 г кремний-гуминового сорбента [89]. В статье [202] показано эффективное использование иммобилизованных на силикагеле гуминовых веществ для связывания различных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Сорбция ПАУ происходила по механизму гидрофобного связывания и возрастала с увеличением размера сорбируемых молекул.

Таким образом, иммобилизованные на силикагеле гуминовые вещества могут быть использованы в качестве сорбентов для связывания экотоксикантов. Однако для получения гуминовой пленки необходима предварительная функционализация силикагеля, которая может осуществляться исключительно в среде безводного органического растворителя. Это определяет полную непригодность данного метода для получения гуминовых пленок в условиях водоносных горизонтов.

### 1.4.3. Иммобилизация гуминовых веществ в минеральной матрице

Помимо вышеописанных методов иммобилизации гуминовых веществ на минеральных поверхностях в литературе описано несколько принципиально иных способов создания гибридных гуминово-минеральных материалов.

Один из них, описанный в работе [203], заключается в иммобилизации гуминовых веществ в объеме минеральной матрицы. Для этой цели используют золь-гель технологию, которая основана на превращении мономеров алкоксисиланов в стекловидный материал за счет реакций гидролиза и поликонденсации. Для включения гуминовых веществ в состав минеральной матрицы использовали тетраметоксисилан, реакция поликонденсации для которого в общем виде представлена ниже:



где значения  $m$ ,  $n$  и  $p$  зависят от условий проведения эксперимента, таких как pH, соотношение вода/силан и температура [203].

Гуминовые вещества в виде раствора вводили в реакционную смесь. При этом молекулы гуминовых веществ оказывались включенными в структуру неорганической полимерной сетки.

Авторами были проведены исследования по сорбции различных ПАУ на полученных препаратах. Оказалось, что иммобилизованные в гелевую матрицу гуминовые вещества сохраняют свои исходные связывающие свойства и могут связывать экотоксиканты через поры в гелевой сетке [203, 204].

В работе [88] описан метод получения пленок, состоящих из слоев гуминовых веществ, чередующихся со слоями полиаллиламингидрохлорида (ПАХ). При этом между карбоксильными группами гуминовых веществ и аминогруппами ПАХ устанавливаются донорно-акцепторные взаимодействия. Полученные пленки проявляли электрическую активность, что позволило использовать эти препараты в качестве детекторов на наличие пестицидов в растворах с концентрацией менее  $10^{-9}$  моль/л.

Также в литературе описаны способы иммобилизации гуминовых веществ на полимерах. Так, в работе [86] описан способ связывания ГВ аминированными полиакрилонитриловыми волокнами. ГВ удерживаются на поверхности полимера за счет донорно-акцепторных взаимодействий. Аналогичные результаты описаны в

работе [87], где гуминовые вещества были иммобилизованы на сшитых полистиролах. Однако такие гуминовые производные оказались неустойчивыми при высоких значениях pH (>9).

Таким образом, описанные способы создания нерастворимых производных гуминовых веществ позволяют получать сорбенты для связывания экотоксикантов.

\* \* \*

Проведенный анализ литературных данных показал, что гуминовые вещества, иммобилизованные с помощью различных методов на минеральных поверхностях, сохраняют сорбционные свойства по отношению к экотоксикантам и могут быть использованы в качестве высокоэффективных сорбентов, как для металлов, так и для органических соединений. Однако описанные в литературе способы иммобилизации ГВ не применимы для создания проницаемых реакционных барьеров в загрязненных водоносных горизонтах, так как они требуют предварительной модификации минеральной поверхности в безводных органических растворителях.

В литературе отсутствуют описания работ, посвященных получению растворимых гуминовых производных, способных иммобилизоваться на немодифицированных минеральных поверхностях из водной среды. Для решения данной задачи в настоящей работе впервые предлагается провести химическую модификацию ГВ с помощью функциональных органосиланов с целью введения в структуру ГВ алкоксисилильных групп. В связи с этим в следующей главе будут рассмотрены основные свойства функциональных органосиланов, которые могут быть использованы для модификации ГВ.

### 1.5. Функциональные органосиланы

Функциональные органосиланы – это химические соединения, содержащие в своей структуре два типа функциональных групп. Типичная структура функциональных пропилалкоксисиланов может быть представлена как:



где RO – это алкоксигруппы, способные гидролизироваться, а X – органofункциональная группа, такая как амино, эпокси, изоцианато, метакрилокси и др.

Функциональные органосиланы представляют собой бесцветные жидкости, перегоняющиеся при атмосферном давлении без разложения. Они хорошо растворяются в спиртах, ароматических углеводородах, хлорированных углеводородах, кетонах и эфирах [196].

Органосиланы используются в качестве связующего агента между неорганическими субстратами (стекло, минералы, металлы) и органическими веществами (полимерами, макромолекулами). Таким образом, с помощью органосиланов можно связывать два вещества разного происхождения. При этом образующаяся связь прочна, устойчива в широком интервале рН и при температурах до 300-350°C и не разрушается под воздействием воды [188, 195, 196, 205].

Методы связывания неорганических субстратов и органических веществ с использованием функциональных органосиланов делятся на две группы: «иммобилизация» и «сборка на поверхности». Первый из них заключается в получении целевого продукта путем ковалентного закрепления на поверхности носителя заранее синтезированного модификатора из органического вещества и функционального органосилана. Основным достоинством этого метода являются простота и возможность создания на поверхности значительной концентрации нанесенного вещества. Главное ограничение состоит в том, что во многих случаях синтез требуемых модификаторов сложен, а иногда вообще невозможен.

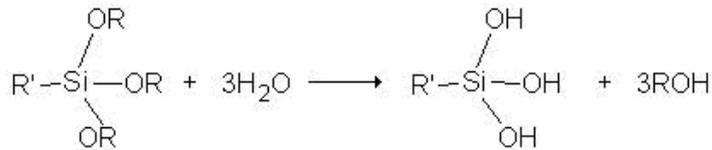
Метод сборки на поверхности заключается в том, что относительно простые химические соединения, привитые тем или иным способом к поверхности, подвергаются дальнейшим последовательным превращениям [205].

Возможность ковалентного закрепления органических соединений на кремний-содержащих минеральных поверхностях, в частности, на силикагеле, преимущественно обусловлена наличием на его поверхности силанольных групп Si-OH. Менее реакционноспособны силоксановые группы Si-O-Si, которые, однако, также могут вступать во взаимодействие с молекулами модификаторов. Поверхность кремнезема геометрически и энергетически неоднородна, то есть равномерного распределения на поверхности носителя привитых молекул добиться нельзя [206].

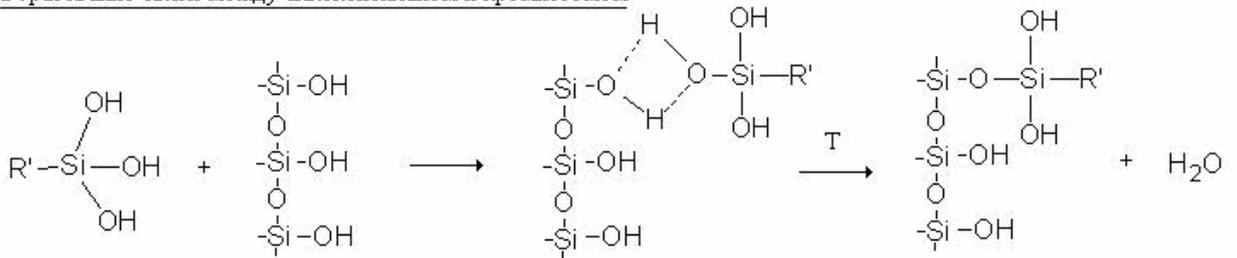
Модификация поверхности кремнеземов с помощью алкоксисиланов в водной среде проходит в две стадии. Первая стадия заключается в гидролизе алкоксисилильных групп с образованием силанольных групп. Далее, силанольные

группы модификатора реагируют с гидроксильными группами на поверхности кремнезема, высвобождая воду, с образованием якорной связи Si-O-Si-C (рис.1.14). Недостатком метода модификации поверхности кремнезёмов органосиланами в водной среде является возможность протекания побочного процесса полимеризации функциональных органосиланов [206].

1 Гидролиз алкоксисиланов



2 Образование связи между алкоксисиланом и кремнезёмом



3 Формирование полисилоксана на поверхности кремнезёма

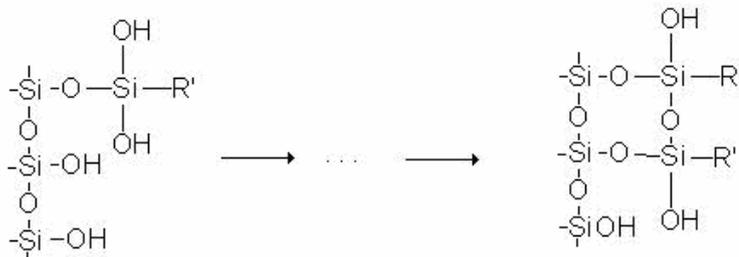


Рис.1.14. Схема модификации поверхности кремнезёмов с помощью функциональных органосиланов в водной среде: 1- гидролиз алкоксисиланов; 2 – образование связи между алкоксисиланом и кремнезёмом; 3 – формирование полисилоксана на поверхности кремнезёма

Скорость процесса иммобилизации органосиланов на кремнеземе из водного раствора зависит от скорости гидролиза алкоксисилильных групп, которая в свою очередь зависит от таких факторов, как структура, размер и число органических радикалов, связанных с атомом кремния. Наибольшее влияние на скорость гидролиза оказывает наличие объемных, а также разветвленных радикалов; очевидно, при гидролизе замещенных эфиров такого типа существенную роль играет пространственный фактор. Помимо размера органического радикала на скорость

гидролиза влияет размер алкоксигруппы. Скорость гидролиза алкоксигрупп уменьшается в ряду  $\text{OCH}_3 > \text{OC}_2\text{H}_5 > \text{OC}_3\text{H}_7$  и т.д. [196].

Существует множество различных функциональных органосиланов. Функциональные группы в органосиланах могут быть реакционноспособными, инертными, гидрофобными, гидрофильными, с различной термической устойчивостью. В зависимости от того, какое органическое соединение будет иммобилизовано на кремнеземе, выбирают функциональность органосилана.

Основные типы функциональностей, используемых для модификации кремнезёмов в промышленности и формулы соответствующих органотриалкоксисиланов приведены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

Основные органотриалкоксисиланы, используемые в промышленности

Функциональность	Химическое название	Формула
Винил	Винилтриалкоксисилан	
Метакрилокси	3-метакрилоксипропил-триалкоксисилан	
Эпокси	3-глицидоксипропил-триалкоксисилан	
Амино	3-аминопропилтриалкоксисилан	
Сера	Бис-(триалкоксисилилпропил)тетрасульфид	
	3-меркаптопропилтриалкоксисилан	
Изоцианато	3-изоцианато-пропилтриалкоксисилан	

Основными функциональными группами в составе гуминовых веществ являются карбоксильные, гидроксильные, карбонильные и аминогруппы. Для иммобилизации гуминовых веществ используют силикагели, содержащие функциональные группы, способные вступать в реакцию с основными функциональными группами ГВ. Чаще всего для этих целей используют силикагели, модифицированные 3-аминопропилтриметоксисиланом (APTS) [92, 95, 96], и эпоксимодифицированные силикагели [93]. Из представленных в таблице 1.7 функциональных органосиланов для иммобилизации гуминовых веществ помимо 3-аминопропилтриалкоксисилана (APTS) и 3-глицидоксипропилтриалкоксисилана (GPTS) может быть использован 3-изоцианатопропилтриалкоксисилан.

**3-аминопропилтриметоксисилан** представляет собой бесцветную жидкость с температурой кипения 92°C [196]. Наличие аминогруппы обуславливает высокую реакционную способность APTS. Отличительной чертой аминов является их основной характер, обусловленный неподеленной парой электронов на атоме азота. Первичные и вторичные амины образуют с карбоновыми кислотами соли, которые в результате пиролиза дают амиды (рис.1.15) [207]. Взаимодействие аминогрупп с карбоксилсодержащими соединениями может быть осуществлено как из органических растворителей, так и из воды [188].

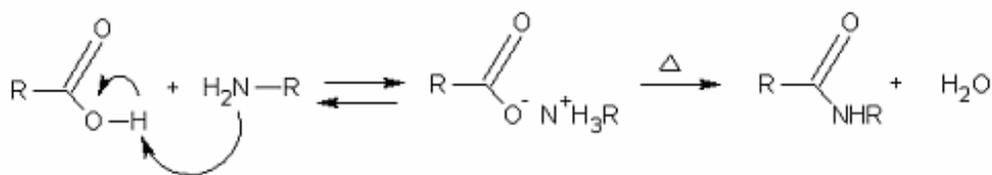


Рис. 1.15. Образование аммониевой соли из амина и карбоновой кислоты с последующим отщеплением воды с образованием амида

Амиды не образуются при взаимодействии карбоновых кислот с аминами по реакции нуклеофильного замещения из-за того, что перенос протона от кислоты (RCOOH) к основанию (NH<sub>2</sub>R) происходит гораздо быстрее, чем нуклеофильная атака карбонильной группы амином (рис.1.16). После переноса протона отрицательный заряд карбоксилат-иона препятствует атаке любого нуклеофила [208].

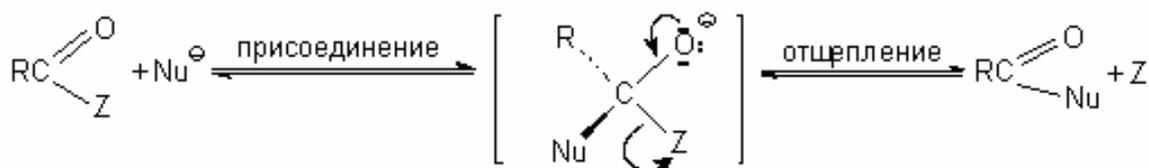


Рис.1.16. Реакция нуклеофильного замещения у карбонильного  $sp^2$ -гибридного атома углерода

Неподеленная пара азота в амидах способствует сопряжению с  $C=O$  группой и, как следствие, стабилизации молекулы. Это приводит к высокой свободной энергии активации, и, следовательно, к низкой реакционной способности амидов, что является главной причиной высокой термодинамической стабильности амидов и их природных аналогов - пептидов и белков [209].

Помимо карбоксильной группы, амины могут реагировать с карбонильной группой, образуя двойную углерод-азотную связь. Эти реакции следует рассматривать как нуклеофильное присоединение по карбонильной группе.

Как можно видеть из последовательности превращений на рис 1.17 (а) для этой реакции характерны две стадии. На первой стадии амин присоединяется по карбонильной группе и образуется нестойкий аддукт, на второй – этот аддукт отщепляет воду [210, 211]. Продукт реакции этого типа называется имином или основанием Шиффа. Механизм реакции образования основания Шиффа представлен на рис. 1.17 (б).

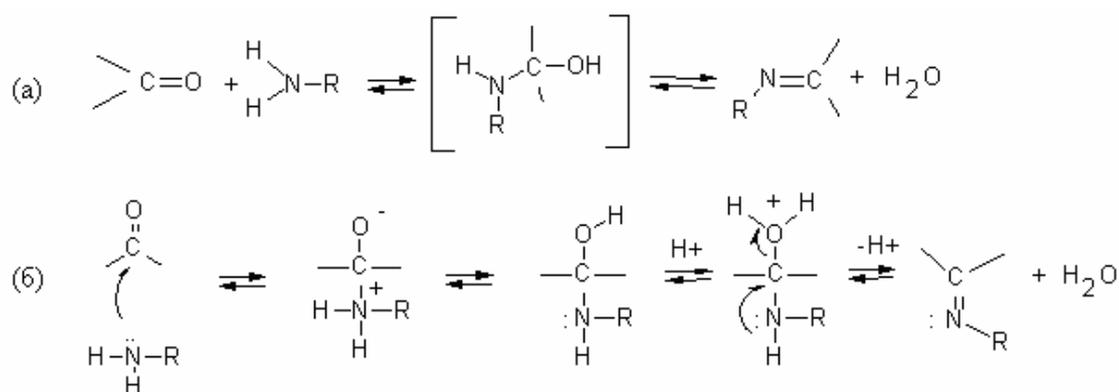


Рис.1.17. (а) – последовательность превращений при реакции аминов с карбонильными группами; (б) - механизм реакции образования основания Шиффа [208]

В результате присоединения первичного амина к карбонильному атому углерода образуется дипольный тетраэдрический интермедиат, который стабилизируется в результате переноса протона от азота к кислороду с образованием нейтрального полу-аминаля (карбиноламина). Карбиноламин далее протонируется по атому кислорода. Отщепление воды от протонированной формы приводит к иминиевому катиону, который стабилизируется в результате отщепления протона в конечный продукт – имин [210].

Конденсацию карбонильных соединений с аминами проводят, как правило, в присутствии электрофильного катализатора, чаще всего – протона. Подробное изучение механизма процесса обнаружило сильную зависимость скорости образования имина от рН среды. Скорость реакции резко снижается в области высоких ( $> 9$ ) и низких ( $< 1$ ) значений рН, достигая максимума обычно в интервале рН  $\sim 3-5$ , т.е. в области слабой кислотности. Эту зависимость можно объяснить, если рассмотреть влияние рН на каждую стадию процесса. Кислота необходима для протонирования карбиноламина и дальнейшего его превращения в иминиевый катион. Поэтому эта стадия полностью подавляется в области высоких значений рН. С другой стороны, в области низких рН  $< 1$ , амин протонируется с образованием соли аммония, которая не способна присоединиться по карбонильной группе, так как лишена свойств нуклеофильного агента. Интервал рН в диапазоне от 3 до 5 обычно является разумным компромиссом между этими двумя противоположными тенденциями, причем для каждого азотистого нуклеофила существует свой оптимальный диапазон значений рН, при котором скорость реакции максимальна [210].

**3-глицидоксипропилтриметоксисилан** – бесцветная жидкость с температурой кипения  $122^{\circ}\text{C}$ . Эпоксиды (оксираны) относятся к числу соединений, обладающих высокой реакционной способностью, которая проявляется в реакциях раскрытия трехчленного цикла под действием самых разнообразных нуклеофильных реагентов: гидроксид- и алкоксид-ионов, аминов, реактивов Гриньяра, гидрид-иона, диалкилкупратов и др. Раскрытие трехчленного цикла под действием этих нуклеофильных агентов происходит по  $S_N2$ -механизму строго стереоспецифично с обращением конфигурации [208, 212].

В нейтральных или щелочных условиях всегда идет реакция типа  $S_N2$ , о чем свидетельствует как кинетика раскрытия цикла, так и стереоспецифичность процесса (рис.1.18). Для щелочного гидролиза эпоксидов наилучшим растворителем является диметилсульфоксид [210, 213].

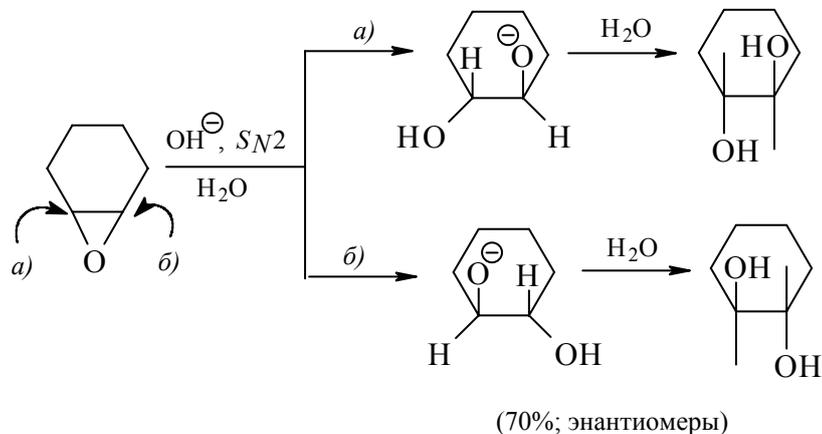


Рис.1.18. Раскрытие эпоксидного цикла в щелочной среде

Направление раскрытия оксиранового цикла полностью соответствует требованиям, характерным для процессов бимолекулярного нуклеофильного замещения. При наличии в оксирановом цикле алкильного или арильного заместителя атака нуклеофильного агента направляется преимущественно по незамещенному, пространственно более доступному атому углерода [208].

Механизм гидролиза и алкоголиза оксиранов может полностью измениться при проведении реакции в кислой среде или в присутствии электрофильного катализатора. На быстрой и обратимой первой стадии происходит протонирование оксирана по атому кислорода с образованием оксониевого катиона. На второй, медленной, стадии протонированная форма подвергается нуклеофильной атаке водой, спиртом или галогенид-ионом (рис.1.19). Протонирование оксирана ускоряет раскрытие кольца при взаимодействии с нуклеофильным агентом по  $S_N2$ -механизму.

В качестве электрофильного катализатора процесса раскрытия эпоксидного цикла может быть использован оксид алюминия [211, 214, 215].

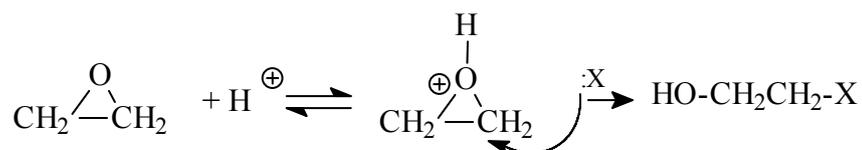


Рис.1.19. Механизм раскрытия эпоксидного цикла в кислой среде

В зависимости от строения оксирана, механизм расщепления трехчленного цикла может изменяться от  $S_N2$  к  $S_N1$ . Если в результате раскрытия цикла образуется относительно устойчивый третичный карбокатион, катализируемый кислотой сольволиз оксирана протекает по  $S_N1$ -механизму (рис.1.20).

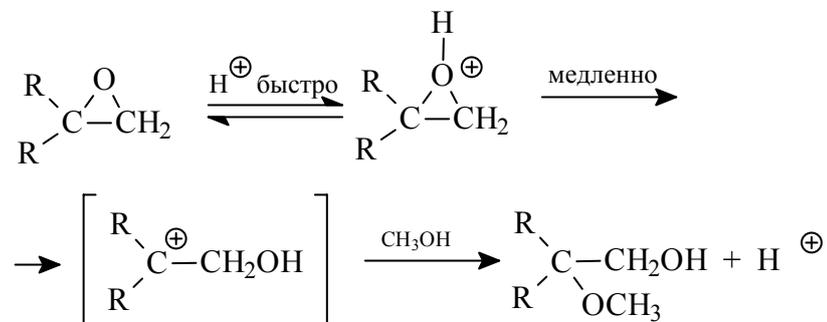


Рис.1.20. Механизм раскрытия эпоксидного цикла через стадию образования карбокатиона ( $S_N1$ )

Направление раскрытия цикла оксирана при  $S_N1$ -механизме полностью противоположно тому, которое наблюдается при  $S_N2$ -механизме. Если реализуется  $S_N1$ -механизм, нуклеофильная атака направляется по наиболее замещенному атому углерода. При конкуренции  $S_N2$ - и  $S_N1$ -механизмов раскрытие цикла не отличается высокой региоселективностью и приводит к образованию смеси двух изомерных продуктов сольволитического расщепления оксирана [209, 216].

Функциональные эпокси группы проявляют высокую реакционную способность при взаимодействии с нуклеофилами. Кроме того, эти группы очень чувствительны к присутствию воды, которая может катализировать процесс полимеризации эпокси групп [48, 200].

**3-изоцианатопропилтриметоксисилан** и **3-изоцианатопропилтриэтоксисилан** представляют собой бесцветные жидкости с температурами кипения 210 и 238°C, соответственно.

Изоцианаты – высоко реакционноспособные токсичные соединения, проявляющие электрофильные свойства. Изоцианаты содержат группу  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  с высокой степенью ненасыщенности и легко вступают во взаимодействие с большим количеством соединений; они могут также реагировать друг с другом. Изоцианаты являются слабыми основаниями, поэтому могут протонироваться по атому кислорода. Наиболее характерными реакциями для изоцианатов являются нуклеофильное

присоединения по связи N=C [210, 217, 218]. В реакциях с соединениями, содержащими активный водород, атом водорода присоединяется к азоту изоцианатной группы, а оставшийся радикал – к углероду карбонильной группы. Реакции, в которых активный водород не принимает участия, также обычно протекают с раскрытием двойной связи N=C [219].

Изоцианаты могут вступать в реакцию со спиртами и фенолами, образуя уретаны, которые называют также карбаматами (рис. 1.21(а)). Реакция уретанообразования экзотермична, однако, для её запуска системе требуется дополнительная энергия, поэтому синтезы, связанные с ней, ведутся при повышенной температуре. Амины реагируют с изоцианатами аналогично спиртам, образуя замещенные мочевины (рис.1.21(б)) [219, 220]. При отсутствии значительных стерических препятствий реакционная способность аминов обычно возрастает с увеличением их основности [221, 222].

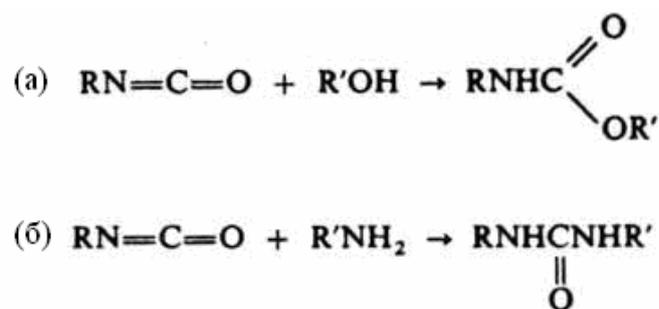


Рис.1.21. Взаимодействие изоцианатов с: а – спиртами, б – аминами

В литературе в настоящее время нет однозначного мнения о путях протекания некаталитической реакции изоцианатов со спиртами. Наряду с двухстадийным механизмом рассматривается и одностадийный путь взаимодействия (рис.1.22) [223].

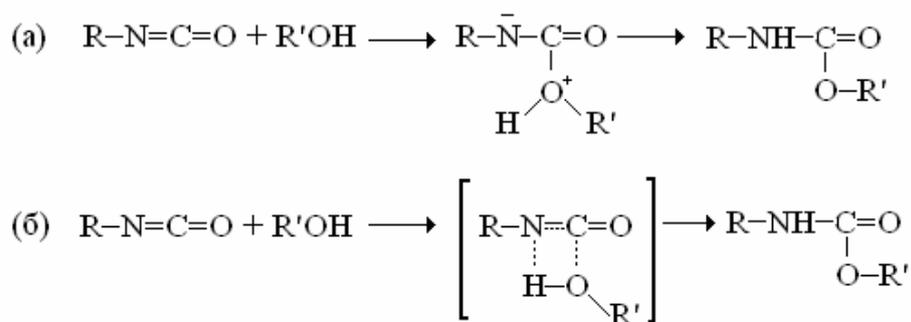


Рис.1.22. Механизмы взаимодействия изоцианатов со спиртами: (а) – двухстадийный, (б) – одностадийный

Изоцианатогруппа чувствительна к присутствию воды. При взаимодействии изоцианата с водой образуется соответствующая карбаминная кислота, которая распадается с выделением  $\text{CO}_2$  и амина. Последний реагирует с изоцианатом, образуя замещенные мочевины (рис.1.23). В щелочной среде реакция заканчивается на стадии образования амина, в кислой образуется аммониевая соль [224, 225].

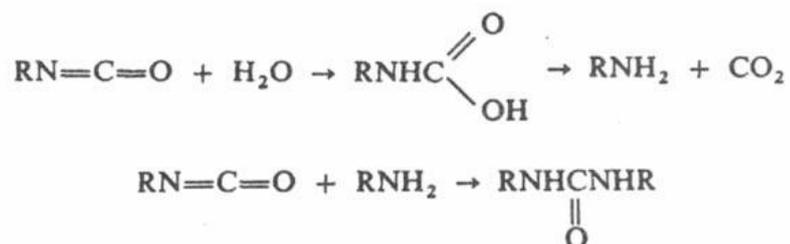


Рис.1.23. Взаимодействие изоцианата с водой

С карбоновыми кислотами изоцианаты образуют смешанные ангидриды, которые могут распадаться с образованием симметричного ангидрида и амина (рис.1.24).

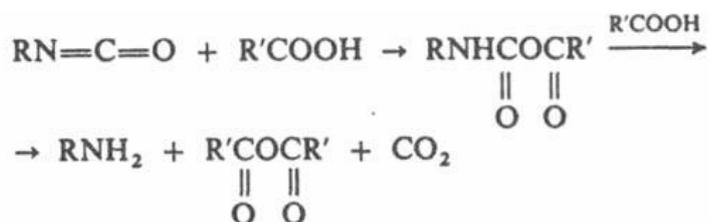


Рис.1.24. Взаимодействие изоцианатов с карбоновыми кислотами

Карбоксильные группы менее реакционноспособны по отношению к изоцианатам, чем гидроксильные. Реакция взаимодействия кислот с изоцианатами катализируется третичными аминами, а также соединениями металлов [219].

В присутствии соединений основного характера изоцианаты могут полимеризоваться, однако полимерные изоцианаты термически нестойки и при нагревании диссоциируют до мономеров [48].

\* \* \*

Представленные литературные данные показывают, что органосиланы с такими функциональными группами как амино-, эпокси- и изоцианато- могут быть

использованы для химической модификации гуминовых веществ с целью введения алкоксисилильных групп в структуру ГВ.

---

Гуминовые макромолекулы содержат широкий спектр функциональных групп, среди которых преобладают кислородсодержащие карбоксильные и гидроксильные группы. Это определяет связывающие свойства ГВ по отношению к различным типам органических и неорганических загрязняющих веществ и позволяет рассматривать ГВ как перспективные сорбенты для очистки загрязненных сред. При этом основным препятствием для использования ГВ в природоохранных технологиях является их высокая миграционная способность, связанная с водорастворимостью коммерческих гуминовых продуктов – гуматов, представляющих собой соли щелочных металлов гуминовых кислот. В то же время существующие методы иммобилизации гуминовых веществ на минеральных фазах с образованием сорбирующих гуминовых пленок требуют проведения реакции в безводных органических растворителях, что исключает возможность их применения в условиях поверхностных водоемов или водоносных горизонтов. В связи с изложенным в представленной работе была поставлена задача синтезировать высокоадгезионные водорастворимые производные ГВ, способные иммобилизоваться на минеральных поверхностях с образованием адгезионных пленок. Известно, что такими свойствами обладают соединения, содержащие алкоксисилильные группы. Они способны гидролизаться в водной среде с образованием силанольных групп, которые, в свою очередь, по реакции конденсации образуют прочные силоксановые связи с кремнийсодержащими минералами, на поверхности которых находятся гидроксильные группы.

Поэтому для получения препаратов на основе ГВ, способных сорбироваться на минеральных кремнийсодержащих поверхностях (например, песке) в водной фазе, было предложено вводить в гуминовый каркас алкоксисилильные группы путем модификации кислотных групп с помощью различных функциональных органосиланов. Ожидалось, что полученные алкоксисилильные производные ГВ будут самопроизвольно сорбироваться на поверхностях кремнийсодержащих пород, что позволит их использовать для установки ПРБ путем закачки растворов данных гуминовых реагентов в грунт через системы скважин, избегая вскрышных работ.

Установленный гуминовый ПРБ будет сорбировать растворенные металлы и органические токсиканты из загрязненных грунтовых вод.

## **2. Результаты и их обсуждение**

### **2.1. Выделение и характеристика препаратов гуминовых веществ**

Объектами настоящего исследования являлись гуминовые вещества (ГВ) различного происхождения. Препараты выделяли из основных природных источников этих веществ – угля, природных вод и торфа. Угольные ГВ получали обессоливанием двух коммерческих препаратов: гумата калия Powhumus (Humintech, Германия) и гумата натрия «Сахалинский гумат» (Биомир2000, Россия). Для выделения из природных вод и торфа использовали воду реки Истра (Московская область) и низинный торф из Тверской области, соответственно.

Препараты ГВ выделяли по стандартным методикам в препаративных количествах. При этом автором данной диссертационной работы были самостоятельно выделены препараты гуминовых веществ угля и нефракционированный препарат ГВ природных вод. Кроме того, в выборку был включен образец торфяных гуминовых веществ, предоставленный лабораторией ФОХ химического факультета МГУ.

Методики выделения ГВ из угля и речной воды представлены в экспериментальной части. Выделенные препараты угля получили шифры СНР-Pow-05 (далее - СНР) и СНС-НА-07 (далее - СНС). Выделенные ГВ вод получили шифр АНФ-IsX2-05 (далее - АНФ).

Содержание гуминовых веществ в торфе составляет порядка 55% в расчете на сухое вещество и достигает 73% от органического вещества торфа [226, 227]. ГВ извлекают из торфа 0,5М щелочными растворами, из которых они выпадают в осадок после подкисления до рН 1-2. Именно таким методом были получены ГВ торфа РНА-T10L-98 (далее - РНА), использованные в нашей работе.

#### **2.1.1. Элементный состав исходных гуминовых веществ**

Для характеристики элементного состава в каждом образце ГВ определяли содержание элементов С, Н, N, Si и его зольность, используя методы количественного полумикроанализа. Представленные в работе результаты элементного анализа даны без корректировки на зольность. Результаты приведены в табл. 2.1.

### Элементный состав исходных препаратов ГВ

Препарат	Элементный состав, %				Зольность, %	Н/С	С/Н
	С	Н	N	Si			
СНР	52,8	3,85	1,11	2,11	10,6	0,88	55
СНС	51,4	3,42	1,94	0,89	6,0	0,79	31
РНА	52,4	4,69	3,35	0	1,6	1,07	18
АНФ	50,6	4,43	2,43	1,26	0,5	1,05	24

Высокая зольность препаратов ГВ, выделенных из угля, обусловлена наличием в них элементов, прочно связанных с ГВ и не отделяющихся в ходе использованных нами процедур выделения. Основными зольными компонентами гуминовых веществ являются Si, K, Na, Ca, Fe [228].

Низкое атомное соотношение Н/С, найденное для препаратов СНР и СНС, говорит о высоком содержании ароматических структур в указанных препаратах, что характерно для ГВ угля [229]. Значения Н/С для препаратов РНА и АНФ значительно выше, что свидетельствует о высоком вкладе алифатических фрагментов в их структуру [2].

#### 2.1.2. Функциональный состав исходных гуминовых веществ

Фенольные гидроксилы и карбоксильные группы являются основными функциональными группами в молекулах гуминовых веществ, и их содержание представляет собой важную характеристику состава и реакционной способности препаратов ГВ. Одними из наиболее распространенных методов определения общего содержания кислотных групп ( $\Sigma \text{ArOH} + \text{COOH}$ ) и содержания карбоксильных групп, являются, соответственно, баритовый и Са-ацетатный титриметрические методы, основанные на взаимодействии кислотных групп ГВ с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  либо  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  [230]. Количество фенольных гидроксильных групп вычисляют как разность между общей и карбоксильной кислотностью (детали в эксп. части).

Результаты титриметрического анализа представлены в табл. 2.2.

Полученные результаты для гуминового препарата СНР являются типичными для ГВ угля [229]. В то же время препарат СНС, выделенный из Сахалинского гумата, характеризовался аномально высоким содержанием фенольных групп, в два раза

превышая этот показатель для другого угольного препарата СНР, выделенного из немецкого препарата «Powhumus».

Таблица 2.2

Содержание кислотных групп в исследуемых препаратах ГВ  
(ммоль/г) (n = 3, P = 0,95)

Препарат	$(\Sigma \text{ArOH} + \text{COOH})$		-COOH		Ar-OH <sup>(3)</sup>
	$C_{\text{cp}} \pm \Delta C$ <sup>(1)</sup>	$\varepsilon$ <sup>(2)</sup>	$C_{\text{cp}} \pm \Delta C$	$\varepsilon$	
СНР	5,6±0,1	2	3,5±0,1	3	2,1
СНС	9,3±0,8	9	4,1±0,4	10	5,2
РНА	5,7±0,4	7	4,2±0,1	2	1,5
АНФ	6,5±0,1	2	5,4±0,1	2	1,1

<sup>(1)</sup>  $\Delta C$  – доверительный интервал (ммоль/г).

<sup>(2)</sup>  $\varepsilon$  – относительная погрешность (%).

<sup>(3)</sup> – значения фенольной кислотности рассчитывали по разности общей и карбоксильной кислотности.

Повышенное содержание карбоксильных групп типично для гуминовых веществ водного происхождения. Это отражает их большую окисленность и определяет высокую растворимость в водных средах [11].

Для торфяного препарата явной взаимосвязи между содержанием кислотных групп и источником происхождения препарата не прослеживается.

### 2.1.3. Молекулярно-массовые характеристики исходных гуминовых веществ

Средние молекулярные массы выделенных препаратов ГВ определяли гель-хроматографически с калибровкой по полистиролсульфонатам (детали в эксп. части). Гель-хроматограммы характеризовались мономодальным распределением, что согласуется с результатами предыдущих исследований [43, 226], и свидетельствует о корректном подборе условий проведения гель-хроматографического анализа. Для определения полноты выхода исследуемых веществ с колонки был проведен анализ в бесколоночном варианте.

Из полученных кривых элюирования и калибровочной кривой, построенной по полистиролсульфонатам, для каждого препарата рассчитывали молекулярно-массовое распределение (ММР) и средние молекулярные массы. Типичная кривая ММР для гуминовых веществ приведена на рис. 2.1.

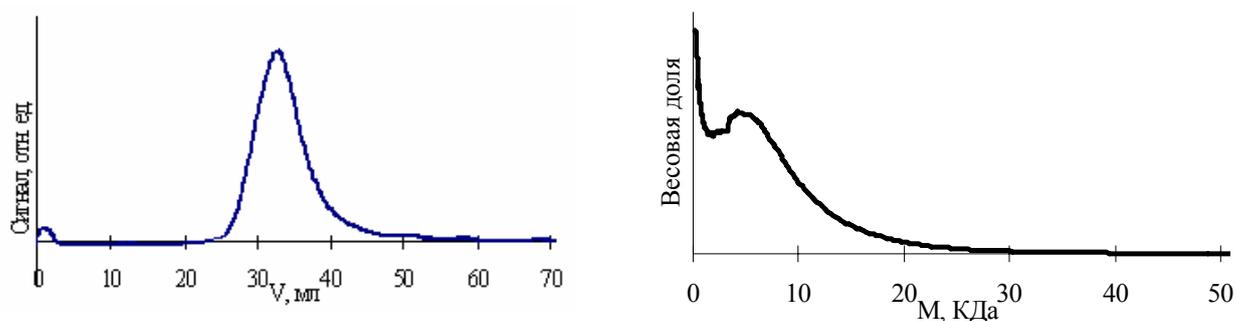


Рис. 2.1. Типичная гель-хроматограмма и кривая молекулярно-массового распределения препарата гуминовых веществ (на примере препарата СНР). Гель Тоурер1, фосфатный буфер (рН=6,8), УФ детектор,  $\lambda=254$  нм

Молекулярно-массовые характеристики препаратов исходных ГВ приведены в табл. 2.3.

**Таблица 2.3**

Среднечисленные ( $M_n$ ), средневесовые ( $M_w$ ) и пиковые ( $M_{peak}$ ) молекулярные массы, полидисперсность и полнота выхода с колонки препаратов исходных ГВ

Препарат	$M_n$ , (кДа)	$M_w$ , (КДа)	$M_{peak}$ , (кДа)	Полидисперсность	Полнота выхода, %
СНР	1,8	6,0	5,9	2,1	45
СНС	4,2	9,3	7,6	2,3	60
РНА	3,5	11,1	9,3	3,2	40
АНФ	3,7	5,5	5,2	1,5	71

Как видно из таблицы, препараты значительно различаются по молекулярным массам. Наименьшими средневесовыми молекулярными массами характеризовались ГВ пресных вод (АНФ); максимальными – ГВ торфа (РНА). Полученные закономерности хорошо согласуются с опубликованными в литературе [226].

#### 2.1.4. ИК-спектроскопическое исследование препаратов гуминовых веществ

ИК-спектроскопия является весьма информативным методом исследования строения индивидуальных органических соединений. Однако ее применение для анализа ГВ затрудняется существенным перекрытием полос поглощения функциональных групп из-за гетерогенности их химического окружения [2]. Как следствие, спектральная информация, извлекаемая из ИК-спектров ГВ, обычно ограничивается идентификацией основных функциональных групп, хотя современная

ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием позволяет делать также количественные оценки.

ИК-спектры исходных гуминовых веществ представлены на рис. 2.2.

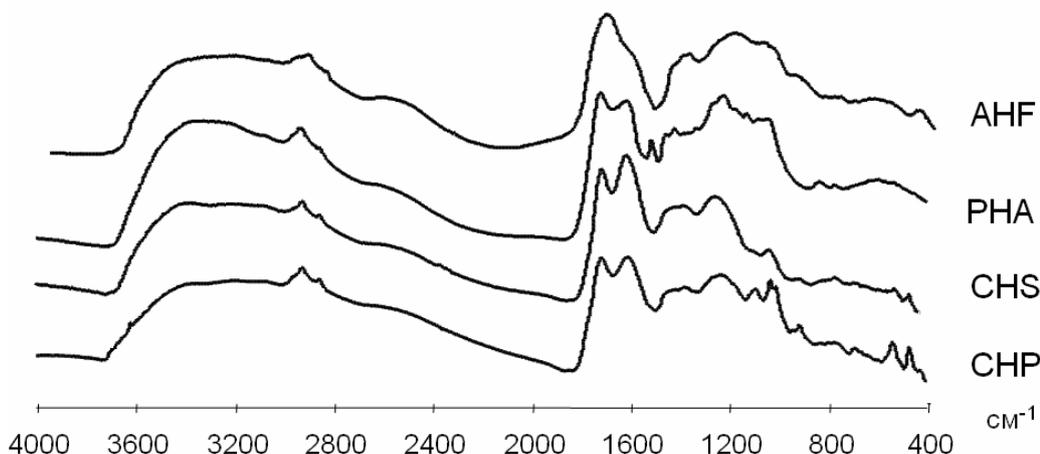


Рис.2.2. ИК-спектры исходных препаратов ГВ

Общий вид полученных ИК-спектров ГВ характерен для приводимых в литературе [2]. Важнейшие полосы поглощения ГВ приведены в табл. 2.4.

Наличие в спектрах полосы колебаний связей C=C ароматического кольца (около  $1610\text{ см}^{-1}$ ) свидетельствует о присутствии ароматической каркасной части в ГВ. Полосы при  $2950\text{ см}^{-1}$  относятся к колебаниям групп C-H в алифатических фрагментах гуминовых веществ.

Полоса при  $1710\text{ см}^{-1}$  относится к колебаниям связей C=O (в карбоксильных и карбонильных группах), полоса в области  $1250\text{ см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям C-O фенольных и карбоксильных групп, полосы в области  $1050\text{-}1150\text{ см}^{-1}$  соответствуют колебаниям связи C-O спиртовых групп. Наличие этих полос указывает на присутствие различных кислородсодержащих функциональных групп в ГВ.

Интенсивность полосы при  $1250\text{ см}^{-1}$  на спектре угольного препарата CHS выше, чем для другого угольного препарата CHP, что свидетельствует о большем содержании фенольных групп в CHS. Полоса карбоксильных групп ( $1710\text{ см}^{-1}$ ) на спектре водного препарата ANF интенсивнее, чем на спектрах других препаратов. Повышенное содержание карбоксильных групп типично для гуминовых веществ водного происхождения. Результаты ИК-спектроскопического анализа согласуются с результатами функционального анализа, описанными ранее.

Важнейшие полосы поглощения в ИК-спектрах ГВ [2]

Частоты поглощения, см <sup>-1</sup> (интенсивность)	Группа
3600 (ср.*, сл.)	несвязанные –ОН
3500-3300 (сильн.)	–ОН, связанные межмолекулярными водородными связями
3200 (сл.)	–NH
2950 и 2860 (ср. и сл.)	–CH <sub>2</sub> , –CH <sub>3</sub>
2600 (сл.)	–ОН карбоксилов в димерах карбоновых кислот
1725-1700(сильн.)	–C=O в –COOH, частично другие –C=O и сложные эфиры
1650 (пер.)	амид I
1625-1600 (сильн.)	–C=C-, –COO <sup>-</sup> , амид I и гигроскопическая вода
1610 (ср.)	–C=C– (аром.)
1590-1580 и 1400-1390	–COO <sup>-</sup>
1540 (пер.)	амид II
1510-1500 (сл.)	–C=C– (аром.)
1460-1440 (ср., сл.)	–CH, –CH <sub>2</sub>
1450-1430 и 870-875	Карбонат
1400-1390 (ср.)	–CH, –COO <sup>-</sup> , –ОН
1410-1340 и 860-800	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1250-1225	C-O в фенольных и карбоксильных группах
1150 (пер.)	трет-ОН
1100	втор-ОН
1050	перв-ОН
1130-1080 и 680-610	Сульфаты
1100-950	Фосфаты
1080-1050 (пер.)	Полисахариды
900-860 (сл.)	–CH (аром.)
860-730 (сл.)	–CH (аром.)
730-720 (сл.)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> , n>3

\*пер. – переменная интенсивность, сильн. – сильная интенсивность, сл. – слабая интенсивность, ср. – средняя интенсивность.

### 2.1.5. <sup>13</sup>C ЯМР спектроскопическое исследование исходных гуминовых веществ

Для исследования распределения углерода между различными структурными фрагментами все выделенные препараты ГВ были изучены методом спектроскопии ЯМР на ядрах <sup>13</sup>C. Условия регистрации спектров приведены в экспериментальной части. Для регистрации спектров использовали условия количественной

спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$ , описанные в работе [35]. Подробное описание условий - в экспериментальной части.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  выделенных ГВ представлены на рис. 2.3.

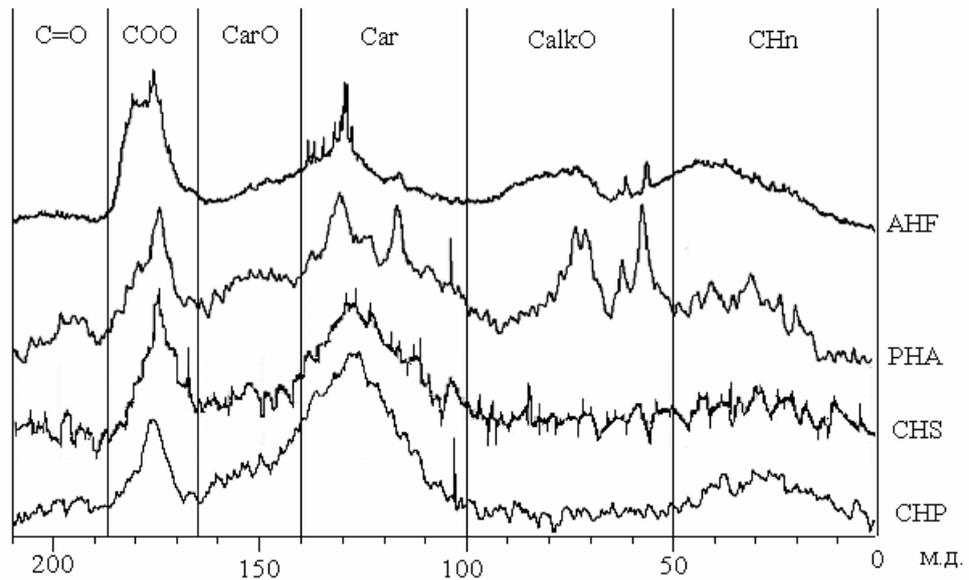


Рис.2.3.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры исходных ГВ

По данным спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  в составе гуминовых макромолекул были выделены следующие основные типы углерода в зависимости от его химического окружения [36]:

220-185 м.д. - карбонильный углерод ( $\text{C}_{\text{C=O}}$ );

185-165 м.д. - карбоксильный углерод ( $\text{C}_{\text{COOH}}$ );

165-140 м.д. - ароматический углерод, связанный с кислородом ( $\text{C}_{\text{ArO}}$ );

140-100 м.д. - незамещенный или C-замещенный ароматический углерод ( $\text{C}_{\text{Ar}}$ );

100-50 м.д. - алифатический углерод, связанный с кислородом ( $\text{C}_{\text{AlkO}}$ );

50 - 3 м.д. - углерод алкильных групп ( $\text{C}_{\text{Alk}}$ ).

В табл. 2.5 приведено распределение углерода по структурным фрагментам в ГВ, полученное путем интегрирования  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектров по областям, в которых находятся группы сигналов атомов углерода со сходным химическим окружением. На основании полученных данных рассчитывали общее содержание алифатических ( $\Sigma\text{C}_{\text{Alk}} = \text{C}_{\text{Alk-O}} + \text{C}_{\text{Alk}}$ ) и ароматических ( $\Sigma\text{C}_{\text{Ar}} = \text{C}_{\text{Ar-O}} + \text{C}_{\text{Ar}}$ ) фрагментов. Кроме этого, было вычислено также отношение  $\Sigma\text{C}_{\text{Ar}}/\Sigma\text{C}_{\text{Alk}}$ , характеризующее степень ароматичности гуминовых веществ [35]. Результаты приведены в табл. 2.5.

Таблица 2.5

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

Препарат	C=O	COO	C <sub>Ar</sub> O	C <sub>Ar</sub>	C <sub>Alk</sub> O	C <sub>Alk</sub>	ΣC <sub>Ar</sub>	ΣC <sub>Alk</sub>	ΣC <sub>Ar</sub> /ΣC <sub>Alk</sub>
СНР	0,6	14	8	46	7	23	54	30	1,80
СНС	5,4	13,1	11,8	47,1	7,2	15,4	58,9	22,6	2,61
РНА	4,0	16,1	8,1	25	24,1	22,7	33,1	46,8	0,71
АНФ	2	22	11	24	15	26	35	41	0,85

Как видно из табл. 2.5, максимальное содержание ароматических фрагментов было обнаружено в препаратах ГВ углей, минимальное - в ГВ природных вод и ГВ торфа. Наибольшее содержание карбоксильных групп и их производных наблюдали в препаратах ГВ вод.

Торфяной препарат, в отличие от остальных, содержал заметно повышенное количество алифатического углерода, связанного с кислородом, за счет пониженного содержания ароматического углерода. Полученные данные о строении исследуемых препаратов ГВ различного природного происхождения хорошо согласуются с результатами других авторов [2, 35, 36].

\* \* \*

Полученные результаты исследования выделенных препаратов ГВ методами элементного анализа, титриметрии, ИК- и ЯМР спектроскопии хорошо согласуются с представлениями о химической природе ГВ как о рандомизованных полимерах ароматических оксиполикарбоновых кислот. Установленное наличие большого количества кислородсодержащих групп в составе гуминовых макромолекул позволяет проводить иммобилизацию ГВ на модифицированных силикагелях или химическую модификацию ГВ с целью придания им новых свойств.

## 2.2. Иммобилизация гуминовых веществ на модифицированных силикагелях

В качестве первого этапа исследования было решено воспроизвести иммобилизацию ГВ на силикагеле традиционным способом – путем модификации силикагеля с помощью органосиланов с различной функциональностью и последующей обработкой его гуминовыми препаратами [92]. Данную процедуру

осуществляли с использованием ГВ угля (СНР и СНS) и торфа (РНА). Для модификации силикагеля использовали 3-аминопропилтриметоксисилан (АРТС) и 3-изоцианато-пропилтриметоксисилан (ІРТМС). Схема модификации представлена на рис.2.4.

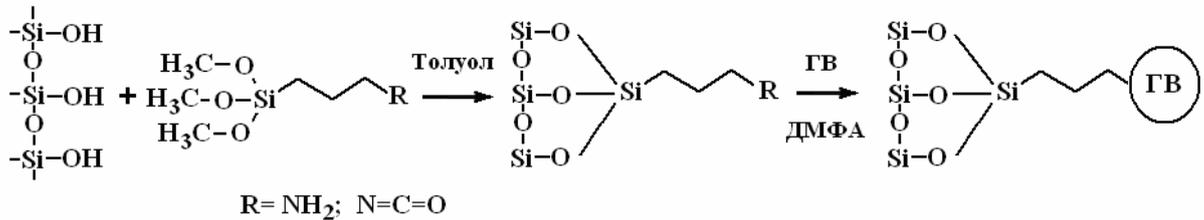


Рис.2.4. Схема модификации силикагеля с помощью функциональных органосиланов с последующей иммобилизацией гуминовых веществ

Использование двух разных органосиланов было обусловлено тем, что амины и изоцианаты взаимодействуют с различными функциональными группами гуминовых веществ. Так, силикагель, содержащий аминогруппы на поверхности, должен реагировать с карбоксильными группами гуминовых веществ, а изоцианатогруппы – преимущественно с гидроксильными. Поэтому использование модифицированных силикагелей с различной функциональностью для модификации ГВ должно приводить к кремний-гуминовым сорбентам, содержащим в составе ГВ свободные либо гидроксильные, либо карбоксильные функциональные группы, которые могут быть использованы для связывания экотоксикантов различного типа.

### 2.2.1. Синтез и характеристика модифицированных силикагелей

Модификацию поверхности силикагеля с помощью АРТС проводили по методике, описанной в работе [92]. Синтез с использованием ІРТМС проводили по методике, аналогичной для АРТС.

Поверхность используемого в работе силикагеля составляла 540 м<sup>2</sup>/г, размер частиц – 63 – 200 мкм. Содержание гидроксильных групп на поверхности силикагеля позволяет использовать его в качестве модели природных кремнеземов.

Перед проведением модификации силикагель осушали, после чего обрабатывали органосиланом, и помещали в термостатируемый вакуумный шкаф, как описано в экспериментальной части (раздел 3.2.3). Полученные препараты обозначали Si-АРТС и Si-ІРТМС (амино- и изоцианато-модифицированный силикагель, соответственно).

Из данных о процентном содержании углерода в исходных и конечных веществах рассчитывали количество молей органосилана, привитого к 1 г силикагеля (табл. 2.6). Методика расчета представлена в экспериментальной части (раздел 3.2.3). Количество алкоксисиланов, привитых к силикагелю, оказалось сопоставимым с результатами опубликованными в литературе [92].

Таблица 2.6

Элементный состав органосиланов и модифицированных силикагелей и рассчитанное количество привитых органосиланов (Q, ммоль/г)

Препарат	C, (%)	H, (%)	N, (%)	Si, (%)	Q, (ммоль/г)
APTS	40,2	9,56	7,82	15,66	-
IP-TMS	41,0	7,36	6,82	13,68	-
Si-APTS	8,4	1,45	3,26	н/о*	4,4
Si-IP-TMS	10,1	2,76	2,82	н/о	5,4

\* не определялось

Модифицированные силикагели анализировали с помощью ИК-спектроскопии. На рис. 2.5 представлены ИК спектры обоих органосиланов, исходного и модифицированных силикагелей.

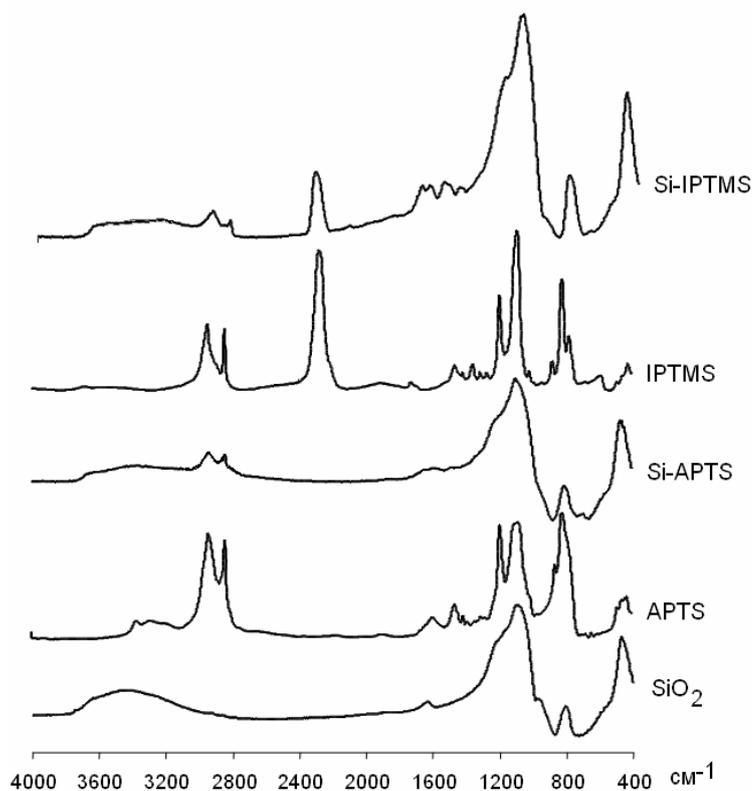


Рис.2.5. ИК-спектры исходного силикагеля, использованных для модификации органосиланов и модифицированных силикагелей

На ИК-спектре исходного силикагеля наблюдается широкая полоса в интервале от 3800-3100  $\text{см}^{-1}$ , которая относится к связанной воде. Это объясняется тем, что образец силикагеля не осушали азеотропной отгонкой перед анализом (в отличие от модифицированных силикагелей, которые осушали перед модификацией, а после хранили в эксикаторе над  $\text{P}_2\text{O}_5$ ). На препаратах модифицированных силикагелей эта полоса не наблюдается.

На спектрах модифицированных силикагелей присутствуют полосы, характерные как для исходного силикагеля, так и для функциональных органосиланов.

Полосы на спектрах препаратов APTS и IPTMS при 2950-2800  $\text{см}^{-1}$  соответствуют колебаниям связей C-H в  $-\text{CH}_2-$  группах. Эти полосы наблюдаются и на спектрах модифицированных силикагелей, что подтверждает успешное проведение реакции модификации силикагеля.

На спектре IPTMS интенсивная полоса при 2300  $\text{см}^{-1}$  относится к колебаниям изоцианатной группы. Эта же полоса присутствует на спектре препарата Si-IPTMS.

На ИК-спектрах исходного и модифицированных силикагелей полосы поглощения в области 1250-1000  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям связей Si-O-Si.

Таким образом, методом ИК-спектроскопии было показано, что модификация силикагеля с помощью функциональных органосиланов прошла успешно.

Полученные модифицированные силикагели были использованы для иммобилизации ГВ.

### **2.2.2. Иммобилизация гуминовых веществ на модифицированных силикагелях**

На аминомодифицированном силикагеле Si-APTS были иммобилизованы ГВ угля и торфа – СНР и РНА, соответственно. На изоцианатомодифицированном силикагеле Si-IPTMS иммобилизовали препарат угля СНС. Методики синтеза представлены в экспериментальной части (раздел 3.2.4). Силикагели с иммобилизованными ГВ были интенсивно окрашены в темно-коричневый цвет. Полученные препараты обозначали Si-APTS-СНР, Si-APTS-РНА и Si-IPTMS-СНС.

Иммобилизованные на силикагеле гуминовые вещества характеризовали с использованием методов элементного анализа и ИК-спектроскопии.

*Элементный анализ.* Из данных по содержанию углерода в модифицированных силикагелях, исходных ГВ и иммобилизованных на силикагеле ГВ было рассчитано

количество иммобилизованных ГВ (мг) на 1 г силикагеля. Элементный состав и рассчитанные количества иммобилизованных ГВ на модифицированных силикагелях приведены в табл. 2.7. Методика расчета иммобилизованных ГВ представлена в экспериментальной части (раздел 3.2.4).

**Таблица 2.7**

Содержание элементов (% масс.) и количество иммобилизованных ГВ в препаратах силикагеля с адгезионными гуминовыми пленками

Препарат	С, %	Н, %	Н, %	Зольность, %	Количество ГВ (мг/г SiO <sub>2</sub> )
Si-APTS-СНР	17,8	2,38	3,87	70,9	269
Si-APTS-РНА	19,4	2,17	4,21	69,6	331
Si-IPТMS-СНС	19,9	2,12	2,80	н/о*	312

\* не определялось

Количество иммобилизованных ГВ на модифицированных силикагелях, полученное в нашей работе, оказалось выше, чем у других авторов (см. табл.1.6). Это связано с тем, что используемые в нашей работе ГВ содержали большее количество кислородсодержащих функциональных групп, способных вступать в реакцию с модифицированными силикагелями, чем ГВ, используемые в других работах.

Количество иммобилизованного на Si-APTS препарата РНА оказалось выше, чем СНР. Вероятно, это связано с тем, что содержание карбоксильных групп в торфяном препарате РНА выше, чем в угольном – СНР.

Следует отметить, что количество иммобилизованных гуминовых веществ на силикагелях, модифицированных с помощью различных органосиланов, различаются не существенно (см. табл.2.7), несмотря на использование различных ГВ.

*ИК-спектроскопическое исследование.* Для исследования функционально-группового состава и строения иммобилизованных на модифицированных силикагелях ГВ использовали ИК-спектроскопию. На рис. 2.6 представлены ИК спектры ГВ, иммобилизованных на модифицированных силикагелях.

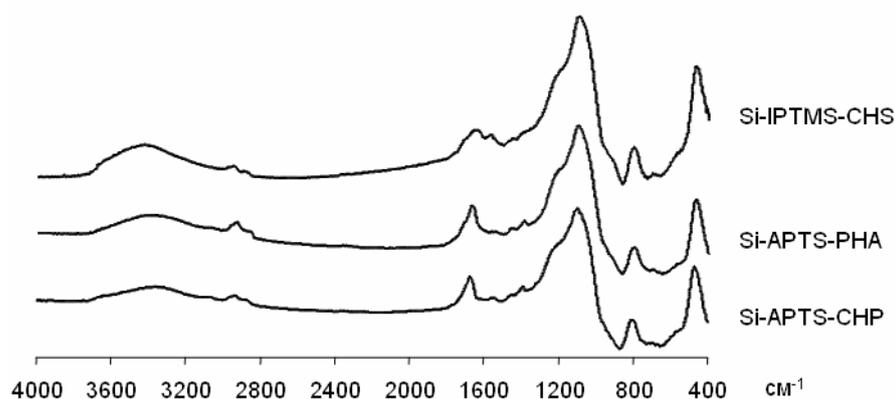


Рис.2.6. ИК-спектры иммобилизованных ГВ на модифицированных силикагелях

На представленных ИК спектрах полосы в области от 1300 до 400  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям связей Si-O-Si и Si-OH. Эти интенсивные полосы маскируют другие связи, которые могли бы наблюдаться в этой области.

На спектрах ГВ иммобилизованных на препарате Si-APTS появились полосы при 1700  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы характерны для амидных связей, которые образовались в процессе взаимодействия карбоксильных групп ГВ с аминогруппами на поверхности модифицированного силикагеля.

На спектре препарата Si-IPTMS-CHS исчезла полоса при 2300  $\text{см}^{-1}$  (изоцианатогруппа), которая присутствовала на спектре Si-IPTMS (см. рис. 2.5). При этом появилась полоса при 1690  $\text{см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к уретановым группам (-O-C(O)-N-). Образование уретана произошло в результате взаимодействия изоцианатогруппы на поверхности модифицированного силикагеля Si-IPTMS с гидроксильными группами гуминовых веществ.

Таким образом, иммобилизация ГВ на модифицированных силикагелях происходит с образованием ковалентных химических связей. Информация, полученная путем ИК-спектроскопического исследования, довольно хорошо согласуется с данными элементного анализа.

\* \* \*

На основании проведенных исследований можно сделать вывод о том, что использование традиционного способа иммобилизации гуминовых веществ на модифицированных силикагелях в среде безводного органического растворителя

позволяет химически привязать ГВ к минеральной матрице. Задача следующего этапа исследования состояла в разработке «обратного» подхода к иммобилизации гуминовых веществ на минеральной матрице путем химической модификации ГВ с помощью функциональных органосиланов и их последующей иммобилизации на неактивированном силикагеле в водной среде.

В виду сложности строения гуминовых веществ, стадия модификации ГВ с помощью функциональных органосиланов является непростой с химической точки зрения. Поэтому для понимания особенностей происходящих реакций первоначально были выполнены эксперименты по модификации структурных аналогов ГВ – ароматических оксикислот.

### 2.3. Алкоксисилилирование модельных соединений гуминовых веществ

#### 2.3.1. Синтез алкоксисилильных производных модельных соединений гуминовых веществ

В качестве модельных соединений ГВ были выбраны следующие ароматические оксикислоты: 5-гидрокси-изофталевая кислота и ванилиновая кислота. Эти вещества содержат карбоксильные и фенольные группы, которые являются основными в структуре ГВ. Для модификации с помощью APTS использовали обе ароматические оксикислоты, для IPTMS – только 5-гидрокси-изофталевую кислоту.

Во избежание гидролиза и конденсации органосиланов для проведения реакций использовали сухие органические растворители. Исходные ароматические оксикислоты тщательно осушали методом азеотропной отгонки с толуолом. Количество APTS было эквимолярно содержанию карбоксильных групп в оксикислотах, а IPTMS – эквимолярно содержанию фенольных групп. Реакции с использованием APTS проводили в ДМФА и в бутаноле, а с IPTMS – в ацетонитриле. Методики синтеза и выделения препаратов, а также количества исходных реагентов, описаны в экспериментальной части. Схемы проведенных реакций представлены на рис. 2.7.

В результате модификации были получены два APTS- и один IPTMS-модифицированных препарата: **1a** - 5-гидрокси-*N,N'*-бис[3-(триметоксисилил)пропил]изофталамид, **1b** – 4-гидрокси-3-метокси-*N*-[3-(триметоксисилил)пропил]бензамид, **1c** – *N*-[3-(триметоксисилил)пропил]-3,5-дикарбокси-

фенилкарбамат. Полученные вещества представляли собой белые порошки, растворимые в полярных органических растворителях.

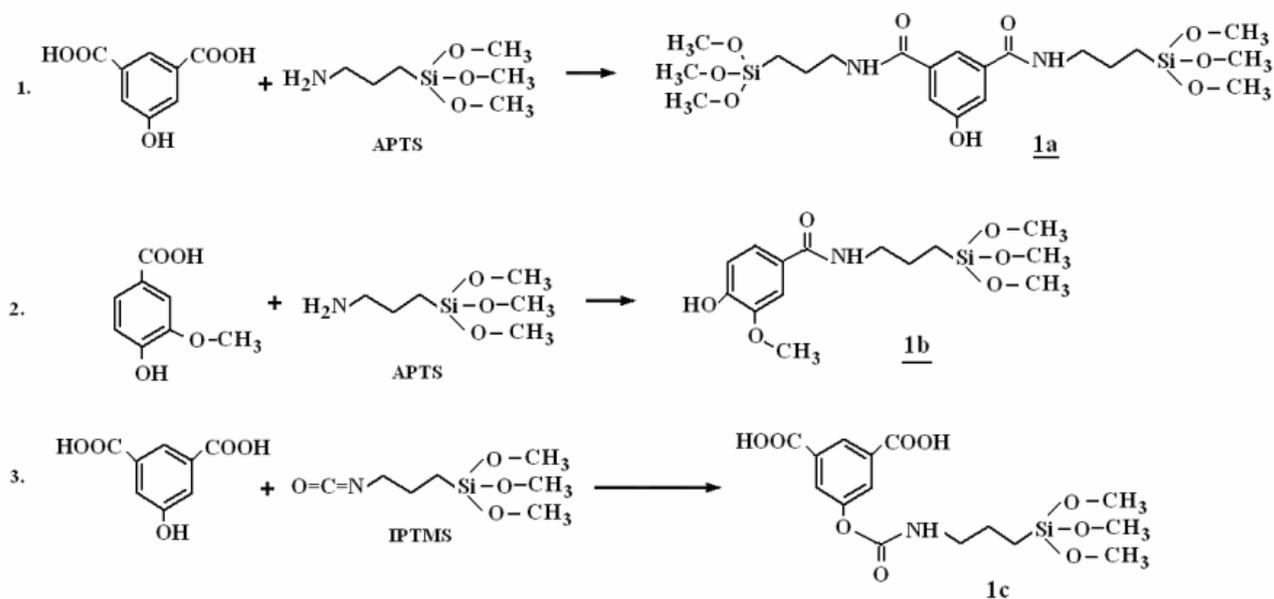


Рис.2.7. Схемы реакций алкоксисилилирования ароматических оксикислот: 1 – модификация 5-гидрокси-изофталевой кислоты с помощью APTS; 2 – модификация ванилиновой кислоты с помощью APTS; 3 – модификация 5-гидрокси-изофталевой кислоты с помощью IPTMS

### 2.3.2. Строение и состав алкоксисилильных производных ароматических оксикислот

Для всех полученных препаратов был проведен элементный анализ. Результаты элементного анализа представлены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

Элементный состав и выходы алкоксисилильных ароматических оксикислот

Препарат	Зольность, (%)	Элементный состав, (%) <sup>(1)</sup>				Выход, (%)
		С	Н	Н	Si	
1a (ДМФА) <sup>(2)</sup>	23	44,4	7,20	8,89	10,98	98
1a (бутанол)	18	54,8	9,38	4,74	8,04	50
1b (ДМФА)	16	46,2	7,59	9,72	6,98	80
1c (ацетонитрил)	18	44,0	5,09	4,32	6,94	97

<sup>(1)</sup> результаты приведены без коррекции на зольность;

<sup>(2)</sup> в скобках указан растворитель, используемый для получения препарата.

Во всех модифицированных препаратах был обнаружен кремний, что подтверждает прохождение реакции. В препарате **1a**, полученном в бутаноле, содержание кремния оказалось ниже, чем в аналогичном препарате, синтезированном

в диметилформамиде. Как будет показано ниже, это связано с тем, что бутанол вступает в конкурирующий процесс, образуя с карбоксильными группами 5-гидрокси-изофталевой кислоты сложные эфиры. В результате часть карбоксильных групп оказывается недоступной для реакции с APTS.

Модификация большинства модельных соединений ГВ прошла с высоким выходом. При этом особенно следует отметить, что модификация 5-гидроксиизофталевой кислоты с помощью APTS в ДМФА прошла с выходом 98%, в то время как выход аналогичной реакции в бутаноле был в два раза ниже – 50%. Это подтверждает протекание побочной реакции между бутанолом и 5-гидрокси-изофталевой кислотой.

Повышенное содержание азота в APTS-модифицированных образцах, равно как и отличие C(%) и H(%) от расчетных значений, вызвано наличием в препаратах остатков ДМФА, который был использован в синтезе в качестве растворителя.

Структура полученных соединений была изучена методами ЯМР- и ИК-спектроскопии.

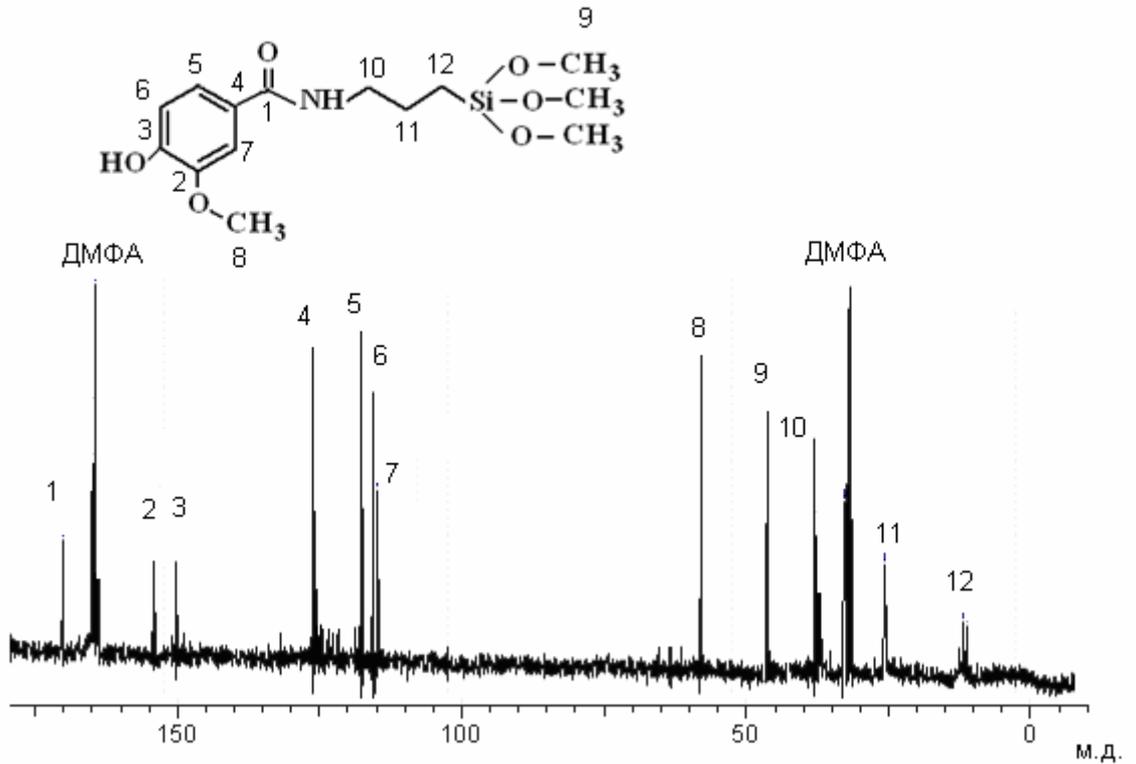
На рис. 2.8 в качестве примеров представлены  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры для препаратов **1b** и **1c**. Спектры для исходных препаратов и соединения **1a** даны в прил. 1, рис.1-3.

В  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах исследованных алкоксисилильных производных можно сделать следующие отнесения:

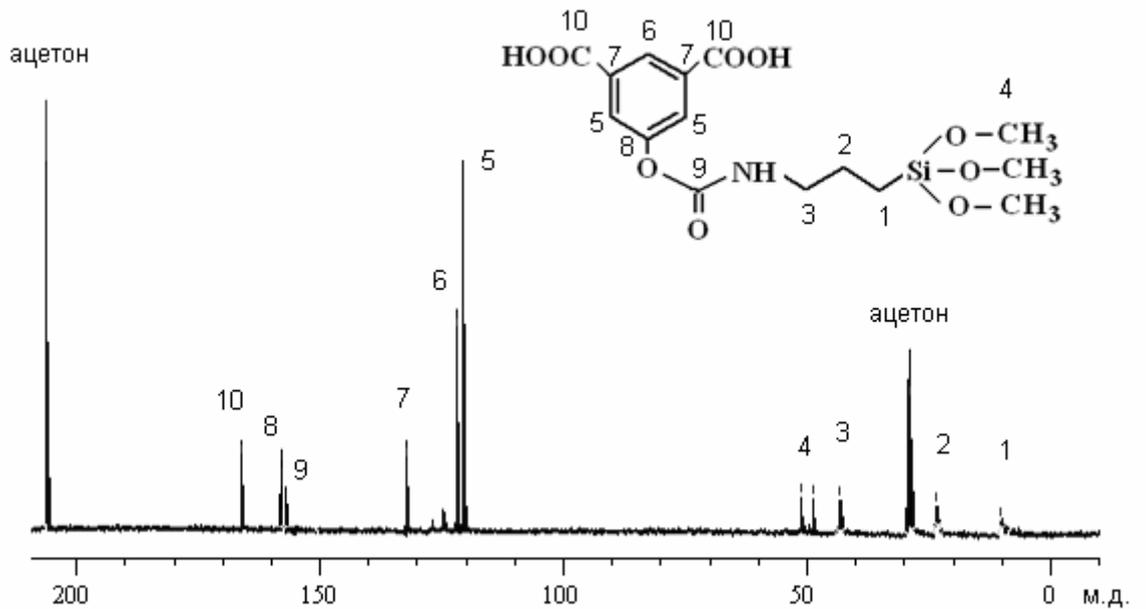
**1a<sub>(дмфа)</sub>** (MeOD,  $\delta$ , м.д.). 169.70 (CO-NH); 106-163 (Ar); 49.55 (CH<sub>3</sub>O); 42.20 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si); 22.51 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si); 7.30 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si).

**1b** (MeOD,  $\delta$ , м.д.). 169.22 (CO-NH); 112-152 (Ar); 55.58 (Ar-O-CH<sub>3</sub>); 47.33 (CH<sub>3</sub>O); 39.19 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si); 23.12 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si); 9.49 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si).

**1c** ((CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO,  $\delta$ , м.д.). 166.21 (COOH); 157.68 (OCO-NH); 120-133 (Ar); 51.13 (CH<sub>3</sub>O); 43.28 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si); 23.38 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si); 10.09 (CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si).



(a)



(б)

Рис.2.8.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры: (а) – ванилиновой кислоты, модифицированной с помощью АРТС (**1b**); (б) – 5-гидрокси-изофталевой кислоты, модифицированной с помощью IPTMS (**1c**)

На спектрах всех модифицированных ароматических оксикислот присутствовали пики в области сильного поля в интервале 7-43 м.д., относящиеся к

атомам углерода пропильной цепочки. Интенсивные пики в области 40-47 м.д. относятся к метоксигруппам при атоме кремния. На спектрах некоторых препаратов в этой области присутствуют сдвоенные пики. Причиной этого является частичный гидролиз метоксисилильных групп в процессе пробоподготовки веществ для анализа. Пики в интервале от 100 до 160 м.д. относятся к ароматическим атомам углерода.

На спектрах APTS-модифицированных препаратов в области 162-168 м.д. наблюдается пик, относящийся к атому углерода амидной связи, которая образовалась в результате взаимодействия карбоксильных групп оксикислот с аминогруппой APTS.

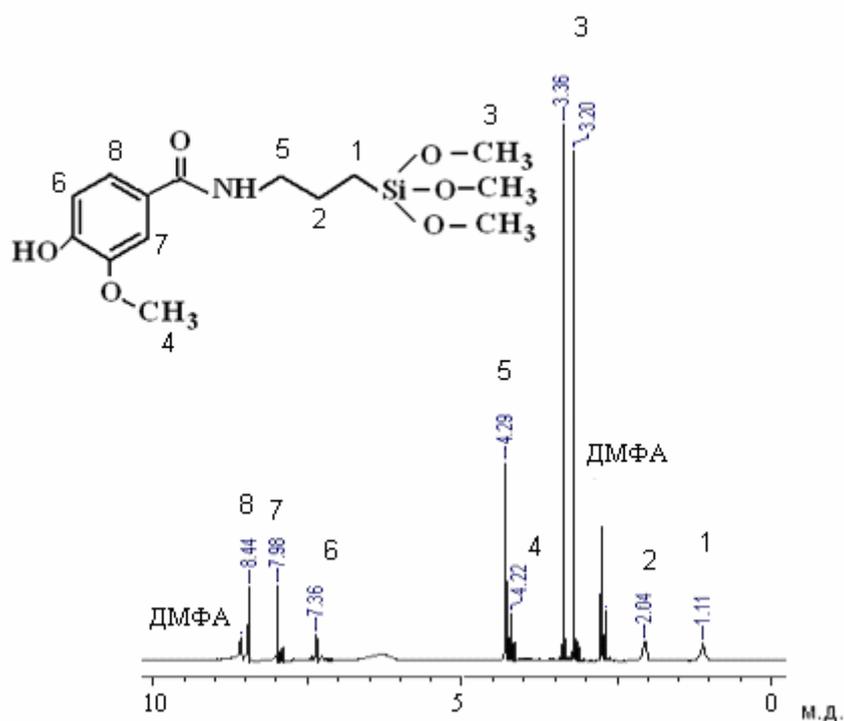
$^{13}\text{C}$ -ЯМР спектр 5-гидрокси-изофталевой кислоты, модифицированной APTS в бутаноле, представлен в прил. 1, рис. 4. Анализ спектра показал, что бутанол вступает в реакцию с карбоксильными группами 5-гидрокси-изофталевой кислоты, что приводит к образованию побочных продуктов. Более того, при действии бутанола на метоксисилильные группы APTS происходит реакция алкоголиза, в результате чего выделяется метиловый спирт, а метоксигруппы заменяются на бутокси. Таким образом, использование бутанола в качестве растворителя для процессов модификации алкоксисиланами неприемлемо, так как это приводит к большому количеству побочных продуктов и низкому выходу реакции.

На спектрах некоторых препаратов (1a и 1b) присутствуют пики, относящиеся к ДМФА (32, 164 м.д.), что свидетельствует о неполном удалении используемого для реакции растворителя из образцов.

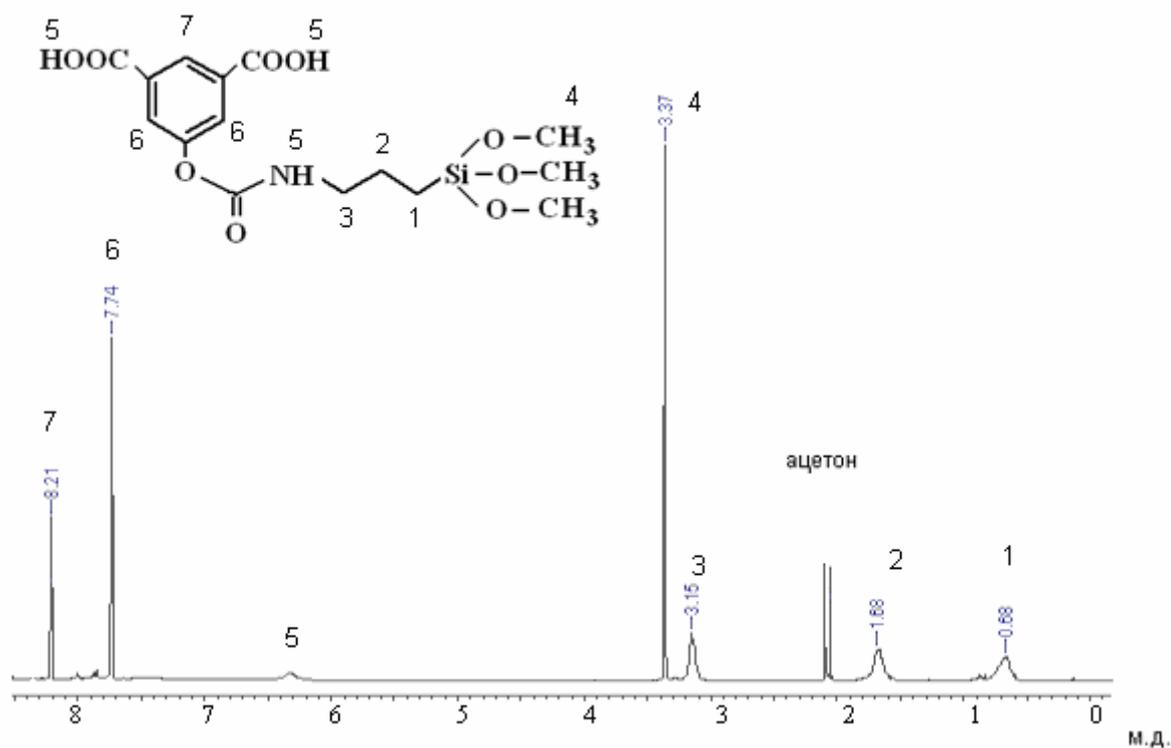
На  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре 5-гидрокси-изофталевой кислоты, модифицированной IPTMS, помимо резонансов пропильных атомов углерода и групп  $\text{CH}_3\text{O-Si}$  появился пик при 157,6 м.д., относящийся к атому углерода в уретановой группе. При этом на спектре присутствуют пики атомов углерода карбоксильных групп (166,2 м.д.). Это позволяет сделать вывод о том, что изоцианатогруппа IPTMS прореагировала с гидроксигруппой 5-гидрокси-изофталевой кислоты с образованием уретана, а карбоксильные группы остались незатронутыми.

Выводы, сделанные на основании  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектров, подтверждаются результатами расшифровки спектров  $^1\text{H}$  ЯМР.

На рис. 2.9 представлены  $^1\text{H}$  ЯМР спектры для препаратов **1b** и **1c**. Спектры для исходных препаратов и для соединения **1a** даны (в прил.2, рис. 1-4).



(a)



(б)

Рис.2.9.  $^1\text{H}$  ЯМР спектры: (а) – ванилиновой кислоты, модифицированной с помощью АРТС (**1b**); (б) – 5-гидрокси-изофталевой кислоты, модифицированной с помощью IPTMS (**1c**)

В  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрах исследованных алкоксисилильных производных можно сделать следующие отнесения:

**1a<sub>(DMFA)</sub> (MeOD,  $\delta$ , м.д.).** 0,68 (4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ ), 1,64 (4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ ), 2,72 (4H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ ), 3,37 (18H,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 4,90 (3H, OH, NH), 6,98 (1H, Ar), 7,40 (2H, Ar).

**1b (MeOD,  $\delta$ , м.д.).** 1,11 (2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ ), 2,04 (2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ ), 3,20 ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), 3,36 (9H,  $\text{OCH}_3$ ), 4,22 (3H, Ar- $\text{OCH}_3$ ), 4,29 (2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ ), 6,45 (2H, OH, NH), 7,36 (1H, Ar), 7,98 (1H, Ar), 8,44 (1H, Ar).

**1c ( $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ ,  $\delta$ , м.д.).** 0,68 (2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ ), 1,68 (2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ ), 3,15 (2H,  $\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$ ), 3,37 (9H,  $\text{OCH}_3$ ), 6,35 (3H, OH, NH), 7,74 (2H, Ar), 8,21 (1H, Ar).

На  $^1\text{H}$  ЯМР спектрах всех модифицированных оксикислот присутствуют пики протонов пропильной цепочки. Пики в области слабого поля относятся к ароматическим протонам. Частичный гидролиз  $\text{CH}_3\text{O}$  групп в процессе пробоподготовки приводит к появлению удвоенных пиков на спектрах некоторых из полученных препаратов.

Протоны при амидной и уретановой связях в модифицированных препаратах сигнализируют в виде уширенных пиков слабой интенсивности в области 6-7 м.д. При этом они накладываются на пики протонов карбоксильных и фенольных групп, которые наблюдаются в этой же области.

Таким образом, анализ ЯМР спектров алкоксисилилированных ароматических оксикислот показал, что APTS реагирует с карбоксильными группами оксикислот с образованием амидных связей, а IPTMS вступает во взаимодействие с гидроксильными группами оксикислот, образуя уретаны.

Полученные алкоксисилильные производные ароматических оксикислот были также проанализированы методом ИК-спектроскопии. Спектры исходных и модифицированных соединений представлены на рис. 2.10.

На ИК спектрах исходных оксикислот присутствуют полосы свободных гидроксильных групп ( $3540\text{ см}^{-1}$ ) и карбоксильных групп ( $1720\text{ см}^{-1}$ ). Колебания связей  $\text{-C=C-}$  ароматического кольца проявляются на спектрах в виде полос в области  $1550\text{-}1500\text{ см}^{-1}$ .

На спектрах всех модифицированных алкоксисиланами препаратов присутствуют следующие полосы:

- 1250-1000  $\text{см}^{-1}$  относятся к колебаниям связей Si-O-Si;
- 900-750  $\text{см}^{-1}$  характеризуют колебания связей Si-O;
- 1550-1500  $\text{см}^{-1}$  – колебания связей в ароматическом кольце;
- 2950-2800  $\text{см}^{-1}$  - соответствуют колебаниям групп  $-\text{CH}_2-$ .

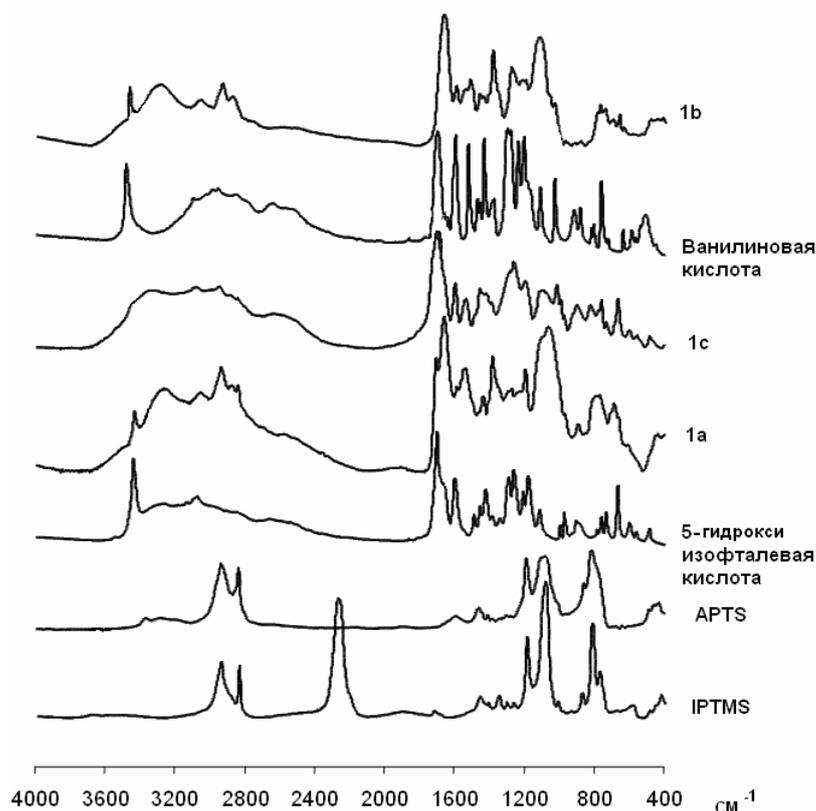


Рис.2.10. ИК-спектры исходных и модифицированных ароматических оксикислот и функциональных органосиланов

На спектрах APTS-модифицированных производных наблюдается уменьшение (в сравнении с исходными кислотами) или полное исчезновение полосы карбоксильных групп при  $1720 \text{ см}^{-1}$ . При этом появляется пик при  $1690 \text{ см}^{-1}$ , относящийся к амидным связям, образованным за счет взаимодействия карбоксильных групп кислот с аминогруппой APTS. На спектрах APTS-производных присутствуют пики свободных гидроксильных групп при  $3540 \text{ см}^{-1}$ . Это означает, что гидроксильные группы не затрагиваются при модификации оксикислот с помощью APTS.

В спектре 5-гидрокси-изофталевой кислоты, модифицированной IPTMS, не наблюдается полосы свободной изоцианатной группы ( $2250 \text{ см}^{-1}$ ), но на нем появляется полоса уретановой группы при  $1610 \text{ см}^{-1}$ . Также на спектре этого препарата отсутствует полоса свободных гидроксильных групп. Это свидетельствует о прохождении реакции между гидроксильной группой 5-ОН-изофталевой кислоты и изоцианатогруппой IPTMS. Особо следует отметить присутствие в спектре модифицированного препарата полосы карбоксильных групп при  $1720 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует об отсутствии реакции между изоцианатогруппой IPTMS и карбоксильными группами ароматических оксикислот.

В целом, данные ИК-спектроскопии подтверждают выводы о строении алкоксисилильных производных оксикислот, сделанные на основании анализа ЯМР-спектров.

\* \* \*

Таким образом, анализ алкоксисилильных производных модельных ароматических оксикислот, полученных с использованием 3-амино- и 3-изоцианато-пропилтриметоксисиланов, показал, что APTS вступает в реакцию с карбоксильными группами кислот с образованием амидных связей, а изоцианатогруппа IPTMS реагирует с фенольными группами с образованием уретановых связей, не затрагивая при этом карбоксильные группы. При этом для модификации с использованием APTS предпочтительнее использовать ДМФА в качестве растворителя, а модификация с помощью IPTMS может проводиться в ацетонитриле.

Успешное протекание реакции между ароматическими оксикислотами и органосиланами указывает на принципиальную возможность использования функциональных органосиланов для модификации гуминовых веществ с целью введения в их структуру алкоксисилильных групп.

#### **2.4. Получение и характеристика алкоксисилильных производных гуминовых веществ**

Для получения препаратов на основе ГВ, способных самопроизвольно сорбироваться на кремнийсодержащих минеральных поверхностях, было предложено модифицировать ГВ различными функциональными органосиланами. Мы предполагали, что введение алкоксисилильных групп в ГВ обусловит высокую

сорбционную способность полученных производных по отношению к кремнийсодержащим минеральным поверхностям, в частности, к силикагелю. Алкоксисилильные группы могут гидролизоваться с образованием силанольных групп, которые в свою очередь могут реагировать с гидроксильными группами силикагеля с образованием ковалентных силоксановых связей. Это свойство позволило бы иммобилизовать алкоксисилильные гуминовые производные на силикагеле и других минеральных поверхностях из водной среды. По своей сути, предложенный в данной работе метод можно рассматривать как обратный в отношении традиционного способа иммобилизации ГВ на силикагеле, описанному ранее в разделе 2.1. На рис. 2.11 представлены схемы обоих способов иммобилизации ГВ на силикагеле.

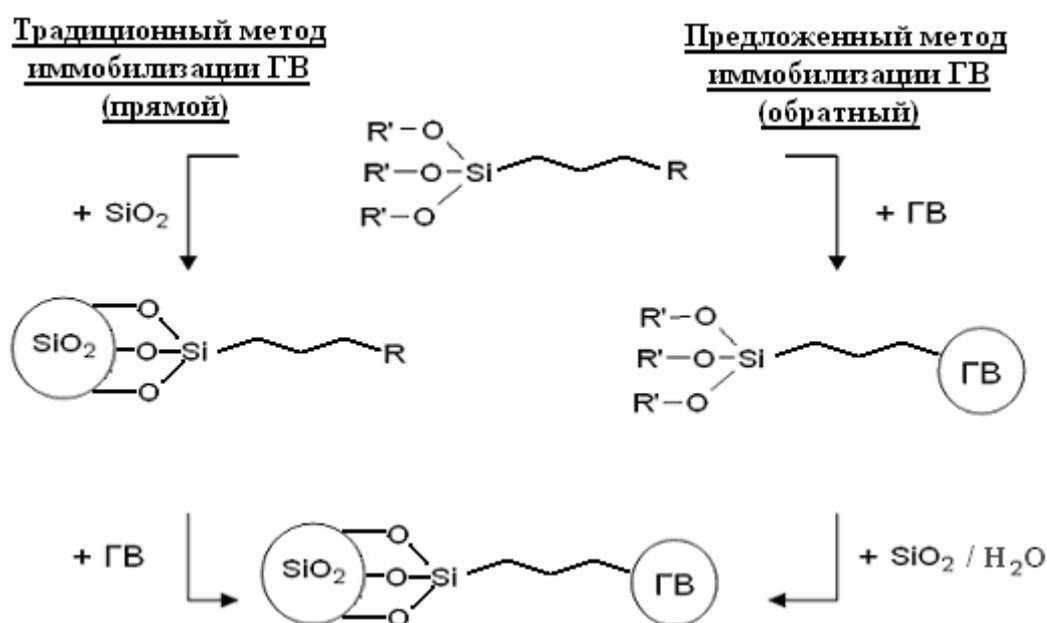


Рис. 2.11. Схемы иммобилизации ГВ на силикагеле с использованием традиционного метода (прямой метод) и предложенного в данной работе (обратный метод)

Для введения алкоксисилильных групп в структуру ГВ было использовано несколько функциональных органосиланов. Из коммерчески доступных было выбрано четыре органосилана: 3-аминопропилтриметоксисилан (APTS), 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (GPTS), 3-изоцианатопропилтриметоксисилан (IPTMS) и 3-изоцианатопропилтриэтоксисилан (IPTES). Предпочтение было отдано метокси-силанам, так как метоксисилильные группы более реакционноспособны и быстрее гидролизуются в водной среде, чем этоксигруппы. Как следствие, метокси-производные ГВ должны быстрее иммобилизоваться на поверхности силикагеля,

нежели этоксипроизводные. С другой стороны, использование этоксисиланов является более предпочтительным с позиций «зеленой» химии, так как при гидролизе этоксипроизводных гуминовых веществ будет выделяться малотоксичный этиловый спирт, а при гидролизе метоксипроизводных – высокотоксичный метиловый. Сравнение сорбционной активности метокси- и этоксисилильных производных ГВ проводили на производных ГВ, полученных в результате реакции ГВ с IPTMS и IPTES (см. раздел 2.5).

На основании изучения строения алкоксисилильных производных модельных соединений гуминовых веществ (раздел 2.2.) следовало ожидать, что APTS будет реагировать с карбоксильными группами гуминовых веществ, а IPTMS, IPTES и GPTS – с гидроксильными группами.

Схемы описанных реакций представлены на рис. 2.12.

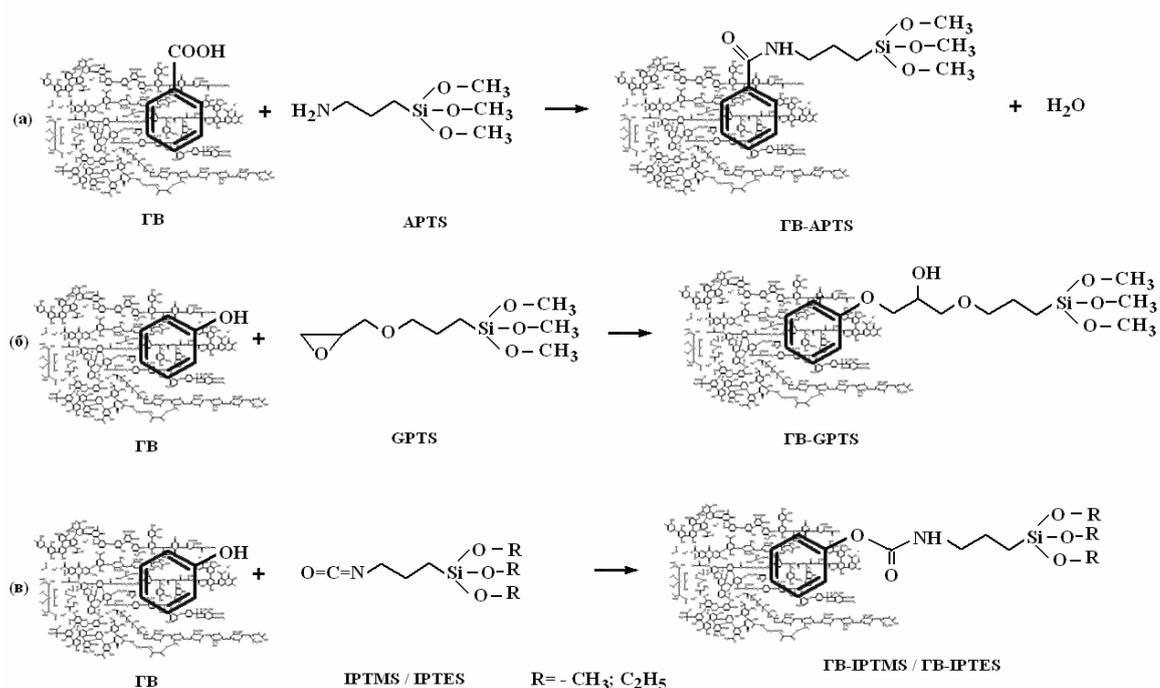


Рис. 2.12. Схемы реакций модификации ГВ тремя различными функциональными органосиланами: (а) - 3-аминопропилтриметоксисиланом (APTS), (б) - 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом (GPTS) и (в) - 3-изоцианатопропилтриметоксисиланом (IPTMS), 3-изоцианатопропилтриэтоксисиланом (IPTES)

Методики модификации ГВ с использованием различных функциональных органосиланов приведены в экспериментальной части. Важным методическим

аспектом является тот факт, что для проведения всех реакций модификации органосиланами, гуминовые вещества предварительно тщательно осушали азеотропной перегонкой из толуола. Это делали потому, что примеси воды могут инициировать процесс поликонденсации алкоксисилильных групп с образованием полисилоксанов.

Все полученные алкоксисилильные ГВ представляли собой твердые аморфные порошки. Препараты имели интенсивную темно-коричневую окраску. Особо следует отметить, что все полученные производные оказались растворимыми в водных растворах щелочей.

### **2.4.1. Модификация гуминовых веществ с использованием 3-аминопропилтриметоксисилана**

#### **2.4.1.1. Изучение влияния мольного соотношения реагентов на свойства модифицированных гуминовых веществ**

Синтезы производных с использованием АРТС проводили в ДМФА, при этом время модификации составляло 20 часов. С помощью АРТС была проведена модификация препаратов СНР (уголь), РНА (торф) и АНФ (речная вода). Аминосилан вводили в реакционную смесь в количестве, эквимолярном содержанию карбоксильных групп в структуре ГВ. Содержание карбоксильных групп в структуре исходных ГВ зависит от природного происхождения гуминовых веществ, поэтому ожидалось, что количество привитого модификатора в ряду гуминовых веществ СНР, РНА, АНФ будет увеличиваться. Можно предположить, что чем больше модификатора будет введено в структуру ГВ, тем выше окажется сорбционная способность данного препарата по отношению к силикагелю.

Также проводили эксперименты по модификации препарата СНР в различных молярных соотношениях АРТС:СНР, а именно: 0,05:1, 0,1:1, 0,2:1, 0,5:1, 1:1 и 2:1. Синтезы с использованием количества АРТС, ниже эквимолярного, проводили для выявления оптимальной степени модификации ГВ, которая позволила бы получать производные ГВ, с одной стороны, обладающие сорбционной способностью, а с другой – содержащие в своей структуре свободные карбоксильные группы. Модификацию препарата СНР с использованием избытка АРТС (2:1) проводили с целью выяснения, происходит ли взаимодействие АРТС помимо карбоксильных, с другими функциональными группами ГВ.

Модифицированные ГВ, за исключением препарата со степенью модификации 200%, были получены с количественным выходом.

В дальнейшем для удобства все препараты, полученные путем модификации алкоксисиланами, будут называться силилированными. Рабочие шифры всех полученных препаратов, используемые в дальнейшем тексте для их обозначения, указаны в табл. 2.9.

**Таблица 2.9**

Обозначения препаратов ГВ, модифицированных с помощью APTS

<b>Шифр препарата</b>	<b>Описание препарата</b>
АНF-APTS-100	ГВ пресных вод, модифицированные APTS в молярном соотношении 1:1
РНА-APTS-100	ГВ торфа, модифицированные APTS в молярном соотношении 1:1
СНР-APTS-5	ГВ угля, модифицированные APTS в молярном соотношении 1:0,05
СНР-APTS-10	ГВ угля, модифицированные APTS в молярном соотношении 1:0,1
СНР-APTS-20	ГВ угля, модифицированные APTS в молярном соотношении 1:0,2
СНР-APTS-50	ГВ угля, модифицированные APTS в молярном соотношении 1:0,5
СНР-APTS-100	ГВ угля, модифицированные APTS в молярном соотношении 1:1
СНР-APTS-200	ГВ угля, модифицированные APTS в молярном соотношении 1:2

Для выявления закономерностей строения силилированные препараты ГВ были проанализированы различными физико-химическими методами. При этом при интерпретации полученных результатов учитывали возможность участия в реакциях различных функциональных групп ГВ.

***Элементный и функциональный составы APTS-модифицированных производных гуминовых веществ***

Одним из основных методов определения состава гуминовых веществ является элементный анализ. С помощью этого метода можно судить не только о процентном содержании различных элементов, но и рассчитывать такие параметры, как степень ненасыщенности и степень модификации ГВ.

Элементный состав силилированных ГВ приведен в табл. 2.10. Результаты элементного анализа представлены без корректировки на зольность. Там же приведены рассчитанные атомные соотношения Н/С и С/Н.

Таблица 2.10

Элементный состав и атомные соотношения силилированных производных ГВ

Препарат	Элементный состав, (%) <sup>(1)</sup>					Зольность, (%)	Н/С	С/Н	Выход, (%)
	С	Н	Н	О <sup>(2)</sup>	Si				
АНF-APTS-100	65,7	7,42	11,86	1,8	13,22	35,3	1,35	6	89
РНА-APTS-100	57,7	7,43	12,93	10,5	11,44	22,9	1,55	5	98
СНР-APTS-5	55,5	4,90	6,44	30,6	2,58	11,0	1,06	10	83
СНР-APTS-10	54,7	5,21	7,37	30,0	2,68	10,9	1,14	8	82
СНР-APTS-20	53,3	4,97	5,51	32	4,22	13,2	1,12	11	92
СНР-APTS-50	51,5	5,53	7,82	28,7	6,44	17,8	1,29	8	94
СНР-APTS-100	61,8	7,40	6,72	15,8	8,25	18,3	1,43	11	95
СНР-APTS-200	43,2	5,35	8,76	31,4	9,17	29,2	1,49	6	69

<sup>(1)</sup> Данные элементного анализа представлены без корректировки на зольность.

<sup>(2)</sup> Содержание кислорода определяли по разности.

По сравнению с исходными ГВ, процентное содержание кремния во всех модифицированных препаратах возросло, что является косвенным доказательством прохождения реакции модификации гуминовых веществ. При этом наблюдалось возрастание содержания кремния по мере увеличения исходного молярного соотношения АPTS:ГВ.

Как видно из табл. 2.10, выходы большинства модифицированных гуминовых веществ оказались высокими, то есть практически все количество вводимого модификатора вступало в реакцию с ГВ. Выход препарата СНР-APTS-200 составил всего 69 %. Из данных по содержанию кремния в препаратах АPTS, СНР и СНР-APTS-200 была рассчитана реальная степень модификации для препарата СНР-APTS-200, которая составила 112% от эквимольного. Методика расчета представлена в экспериментальной части (глава 3.2.6). Это свидетельствует о том, что часть избытка АPTS вступила в реакцию с ГВ.

Во всех АPTS-модифицированных препаратах ГВ увеличилось содержание азота, что подтверждает введение в гуминовый каркас фрагментов модификатора, содержащих азот. Однако для некоторых препаратов содержание азота превышало расчетное, что было вызвано наличием в препаратах остатков связанного ДМФА, в котором проводили реакцию.

Для характеристики строения полученных препаратов особый интерес представляет степень ненасыщенности, рассчитываемая как атомное соотношение Н/С. Увеличение этого параметра для всех модифицированных препаратов (см. табл.

2.10) по сравнению с исходными (см. табл. 2.1) свидетельствует о том, что в процессе модификации произошли структурные изменения ГВ, обусловленные введением в молекулы исходных препаратов новых алифатических насыщенных структурных фрагментов.

Соотношение C/N характеризует содержание азота в полученных веществах. В результате модификации произошло уменьшение этого параметра для APTS модифицированных ГВ, что свидетельствует о введении в ГВ фрагментов, содержащих азот.

Зольность модифицированных продуктов оказалась выше, чем исходных препаратов ГВ. Это объясняется введением в структуру ГВ кремний-содержащих фрагментов: наличие кремния повышает зольность препаратов.

При модификации ГВ функциональными органосиланами должно происходить уменьшение содержания функциональных групп в ГВ. Модификация с помощью APTS должна сопровождаться уменьшением содержания карбоксильных групп. Для подтверждения данного предположения было проведено дополнительное исследование полученных производных методом титриметрического анализа.

Наиболее надежными методами определения основных функциональных групп ГВ – карбоксильных и фенольных гидроксидов – являются титриметрические методы. Для определения количества карбоксильных групп в препаратах ГВ использовали Са-ацетатный метод. Баритовым методом определяли суммарное содержание кислотных групп ГВ, то есть сумму карбоксильных групп и фенольных гидроксидов [229, 230]. Количество фенольных гидроксидов в препаратах определяли по разности общей и «карбоксильной» кислотности.

В табл. 2.11 приведены значения карбоксильной, фенольной и общей кислотностей исходных и силилированных препаратов ГВ, определенные Са-ацетатным и баритовым методами.

Из титриметрических данных следует, что модификация ГВ 3-аминопропилтриметоксисиланом приводила к уменьшению карбоксильной кислотности полученных производных. Это свидетельствует о прохождении химической реакции между карбоксильными группами ГВ и аминогруппой APTS. При этом по мере увеличения степени модификации от 5 до 200% наблюдалось снижение количества свободных карбоксильных групп. В препарате СНР-APTS-200

свободных карбоксильных групп обнаружено не было. В то же время количество фенольных групп практически не зависело от степени модификации препарата и, в пределах погрешности измерений, совпадало с их содержанием в исходном немодифицированном препарате.

Таблица 2.11

Содержание кислотных групп в исходных и силилированных производных ГВ  
(ммоль/г) (n = 3, P = 0,95)

Препарат	Общая кислотность (ТА)		-COOH		Ar-OH = ТА- COOH <sup>(3)</sup>
	$C_{cp} \pm \Delta C^{(1)}$	$\epsilon^{(2)}$	$C_{cp} \pm \Delta C$	$\epsilon$	
<i>Исходные препараты гуминовых веществ</i>					
СНР	5,6±0,1	2	3,5±0,1	3	2,1
РНА	5,7±0,4	7	4,2±0,1	2	1,5
АНФ	6,5±0,1	2	5,4±0,1	2	1,1
<i>APTS-модифицированные препараты гуминовых веществ</i>					
АНФ-APTS-100	0,9±0,1	11	0,07±0,01	14	0,8
РНА-APTS-100	1,4±0,1	7	0,09±0,01	11	1,3
СНР-APTS-5	3,29±0,04	1	1,39±0,05	4	1,9
СНР-APTS-10	2,95±0,03	1	1,25±0,01	1	1,7
СНР-APTS-20	2,99±0,01	1	1,09±0,02	2	1,9
СНР-APTS-50	2,37±0,02	1	0,63±0,01	2	1,7
СНР-APTS-100	2,0±0,1	6	0,4±0,1	25	1,6
СНР-APTS-200	1,7±0,1	9	0,00	0	1,7

<sup>(1)</sup>ΔC – доверительный интервал (ммоль/г).

<sup>(2)</sup>ε – относительная погрешность (%).

<sup>(3)</sup> – значения фенольной кислотности рассчитывали по разности общей и карбоксильной кислотности.

Таким образом, на основании элементного анализа и титриметрических данных было установлено, что модификация гуминовых веществ в большинстве случаев прошла достаточно полно. APTS вступает в реакцию с карбоксильными группами ГВ, не затрагивая фенольные группы.

Структура полученных препаратов была изучена методами ЯМР и ИК-спектроскопии.

**ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопическое исследование APTS-модифицированных производных гуминовых веществ**

Спектроскопия ЯМР является самым мощным методом структурного анализа органических соединений. Применение спектроскопии ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  дает возможность рассмотреть изменения в строении углеродного скелета модифицированных препаратов по сравнению с исходными.

Спектры гуминовых веществ, модифицированных с помощью APTS, характеризовались сходным набором пиков.

Типичный  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр APTS-модифицированных ГВ (на примере СНР-APTS-20) представлен на рис. 2.13. Спектры остальных ГВ, модифицированных с помощью APTS, даны в прил. 3.

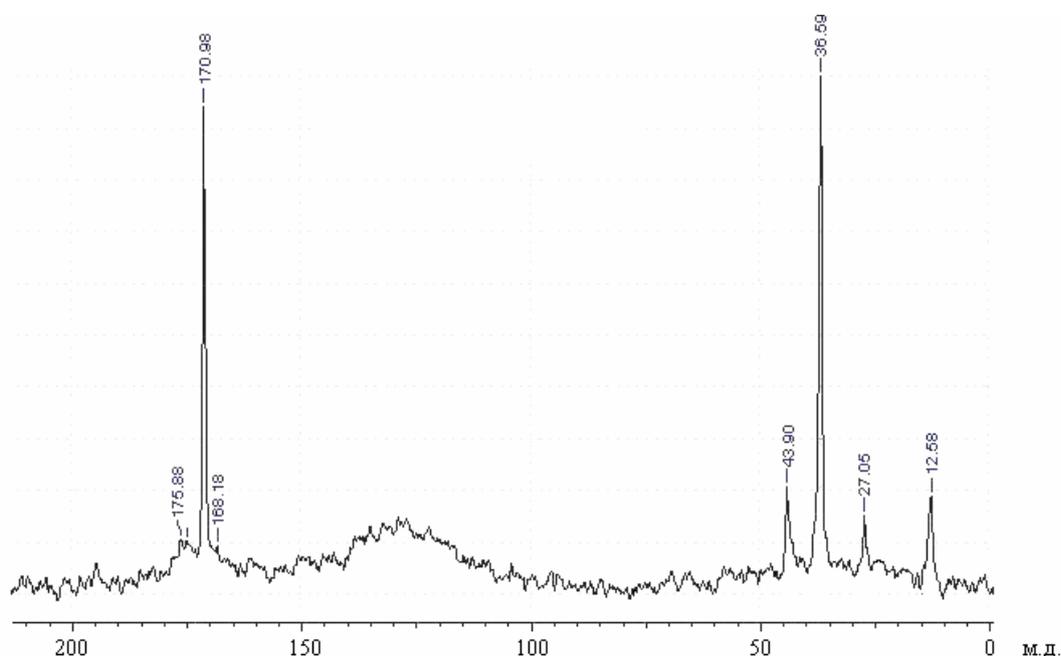


Рис. 2.13.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр препарата СНР-APTS-20

Пики в области сильного поля при 12,58, 27,05 и 43,90 м.д. относятся к атомам углерода пропильной цепочки пришитого органосилана. При этом алифатический атом углерода, дающий пик при 12,58 м.д., связан с кремнием, а при 43,90 м.д. – с азотом (рис. 2.14).

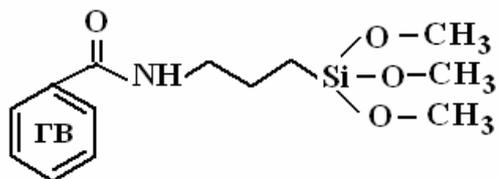


Рис. 2.14. Строение алкоксисилильных производных ГВ, модифицированных с помощью APTS

На спектрах некоторых препаратов (в частности, РНА-АPTS-100 и АНФ-АPTS-100) в области сильного поля были обнаружены sdвоенные пики, относящиеся к углеродам пропильной цепочки, что говорит о частичном гидролизе метоксигрупп полученных препаратов. Гидролиз метоксигрупп мог произойти во время проведения реакции из-за выделившейся в процессе образования амидной связи воды. Образовавшийся при гидролизе метанол удалялся из продукта реакции вместе с растворителем в процессе выделения модифицированных ГВ. Также гидролиз метоксигрупп происходил во время приготовления образцов для ЯМР анализа при растворении препаратов в растворе дейтерированной щелочи. Вероятно, по этим причинам на спектрах полученных препаратов нет пиков, соответствующих атомам углерода в метоксигруппах.

Для препарата СНР-АPTS-200 также наблюдаются sdвоенные пики пропильных атомов углерода. В данном случае причиной этого может являться не только гидролиз метоксигрупп во время растворения образца в NaOD, но и сополимеризация метоксисилильных групп в составе ГВ с избытком АPTS во время проведения реакции. Это объясняет более высокое содержание кремния в препарате СНР-АPTS-200 в сравнении с СНР-АPTS-100.

Из рис. 2.13 видно, что на спектрах АPTS-модифицированных ГВ практически исчезает пик при 175 м.д., характерный для карбоксильных групп, что свидетельствует об их конверсии в амидные группы в результате реакции с АPTS. С ростом степени модификации препарата СНР интенсивность этого пика падает.

Также в области слабого поля присутствует пик при 168 м.д. Этот пик относится к атому углерода в составе амидной связи, образованной в процессе взаимодействия карбоксильных групп ГВ с аминогруппами 3-аминопропил-триметоксисилана. Интенсивность этого пика возрастает с увеличением степени модификации препаратов.

Интенсивные пики при 36 и 171 м.д не были отнесены ни к одному атому углерода в полученных препаратах, общая схема которых изображена на рис. 2.14. Для выяснения природы этих пиков для препарата СНР-АРТС-100 регистрировали  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр, используя импульсную последовательность DEPT135 (рис.2.15).

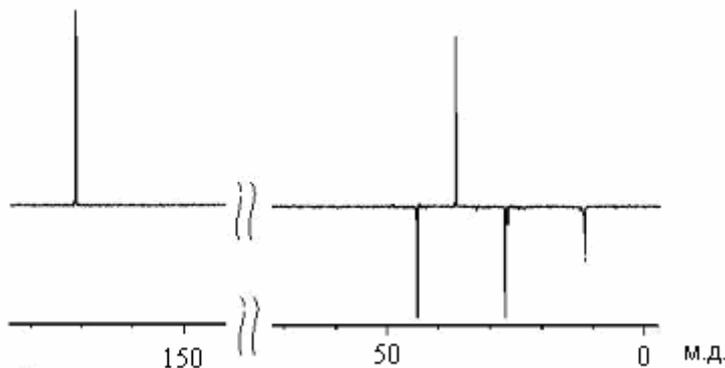


Рис. 2.15.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр препарата СНР-АРТС-100 в режиме DEPT 135

На спектрах DEPT 135 отрицательные пики соответствуют углероду  $\text{CH}_2$ , а положительные пики –  $\text{CH}$  и  $\text{CH}_3$ . Из представленного спектра видно, что в области сильного поля присутствуют три отрицательных пика, соответствующих атомам углерода в  $\text{CH}_2$  группах пропильной цепочки. При этом наблюдается один положительный пик в области слабого поля при 171 м.д, и один положительный пик при 36 м.д. в области сильного поля. Это свидетельствует о присутствии нечетного количества протонов при данных атомах углерода.

Причиной появления интенсивных пиков при 36 и 171 м.д. может являться прохождение побочной реакции алкоксисилильных групп в составе АРТС или ГВ с ДМФА. Можно предположить, что во взаимодействие с ДМФА вступают именно алкоксисилильные группы, а не аминогруппы АРТС. Основанием для этого предположения является факт наличия аналогичных пиков при 36 и 171 м.д. на  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах ГВ модифицированных с помощью изоцианатосиланов в ДМФА, которые будут описаны в работе далее. Схема возможного взаимодействия карбонильной группы ДМФА с алкоксисилильными группами в составе функциональных органосиланов или ГВ представлена на рис. 2.16. Подобный механизм взаимодействия описан в методике синтеза диэтилацеталя диметилформаида при реакции ДМФА с борфторидом триэтилоксония [227, 231].

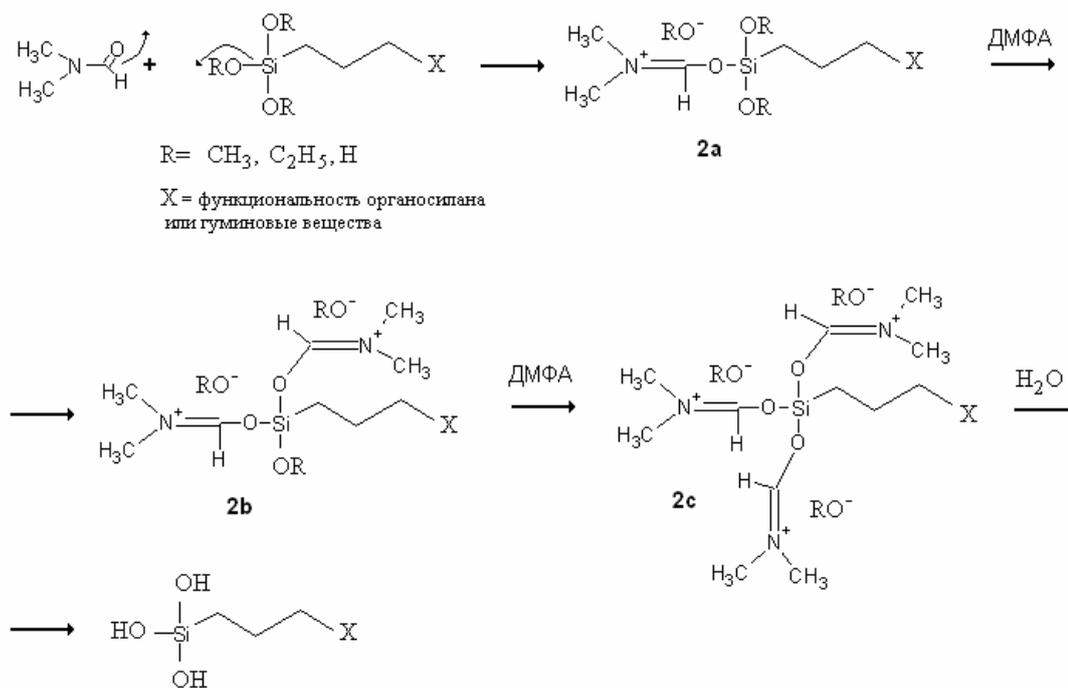
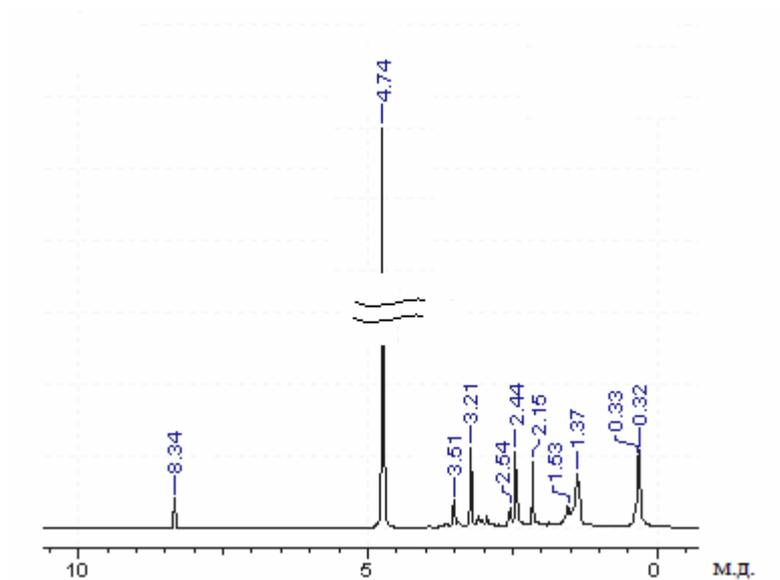


Рис.2.16. Схема возможного побочного процесса взаимодействия алкоксисилильных групп с ДМФА и последующего гидролиза полученного продукта в водной среде

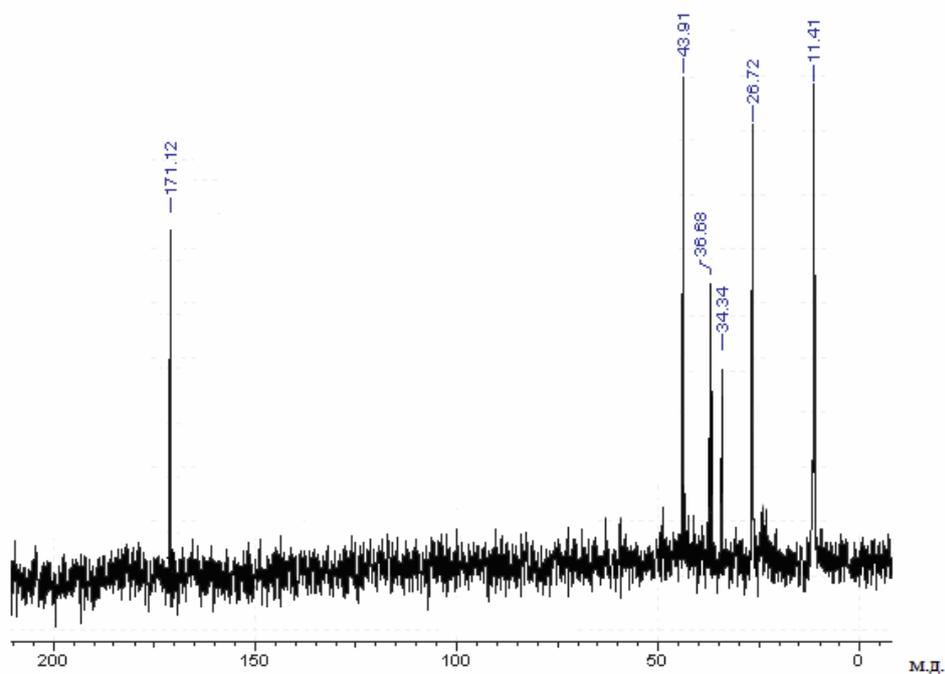
Для подтверждения возможности протекания реакции, изображенной на рис.2.16, был проведен «холостой» эксперимент. Для этой цели сухой ДМФА кипятили 20 часов с АРТС. Полученный продукт, представляющий собой светло-желтый порошок, растворяли в растворе дейтерированной щелочи и регистрировали спектры ЯМР (рис.2.17).

На протонном спектре в области сильного поля присутствует несколько мультиплетов, относящихся к протонам в группах СН<sub>2</sub> пропильной цепочки. Мультиплет в области 0,3 м.д. относится к протонам СН<sub>2</sub> группы при атоме кремния, а в области 2,4 м.д. – к протонам СН<sub>2</sub> у аминогруппы. Интенсивный пик при 4,74 м.д. относится к протонам метиленовых групп, связанных с атомом азота. Сигналы при 3,2 м.д. и 3,5 м.д. относятся к протонам в анионах СН<sub>3</sub>О<sup>-</sup>. Пик при 8,34 м.д. относится к протону иминной связи.

На спектре <sup>13</sup>С ЯМР присутствуют интенсивные пики атомов углерода пропильной цепочки (11,41; 26,72 и 43,91 м.д.). Пики при 34,34 и 36,68 м.д. относятся к метиленовым группам, связанным с атомом азота. Пик при 171 м.д. относится к атому углерода в иминной связи.



(а)



(б)

Рис. 2.17. (а) -  $^1\text{H}$  ЯМР спектр; (б) -  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр продукта реакции АРТС и ДМФА

На основании анализа представленных ЯМР спектров нельзя однозначно утверждать, что продукт взаимодействия ДМФА и АРТС соответствует какой-либо одной конкретной из представленных на рис. 2.16 структур (2а, 2б или 2с). Не исключено, что побочная реакция с ДМФА приводит к смеси всех трех возможных производных.

Элементный состав полученного препарата составил: С – 45,6%, Н – 8,72%, N – 16,62%, Si – 10,21%, что практически совпадает с расчетным составом для соединения 2с (С-47,8%, Н-9,54%, N-18,34%, Si-9,19%), представленного на рис. 2.16.

Проведенный эксперимент показал, что ДМФА вступает в реакцию с алкоксисиланами. Образующиеся при этом продукты характеризуются наличием пиков при 36 и 171 м.д. на спектрах  $^{13}\text{C}$  ЯМР.

Таким образом, наличие пиков при 36 и 171 м.д. на  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах ГВ, модифицированных с помощью APTS обусловлено протеканием побочного процесса взаимодействия алкоксисилильных групп в составе ГВ с ДМФА. Протекание этого побочного процесса не должно повлиять на сорбционную способность APTS-модифицированных производных ГВ по отношению к кремнийсодержащим минеральным поверхностям, так как в водной среде данные производные, также как и алкоксисилильные, будут гидролизироваться с образованием силанольных групп (см. рис. 2.16).

На основании анализа ЯМР спектров полученных APTS-производных было показано, что модификация ГВ происходит с образованием амидных связей. Проведение реакции модификации ГВ с помощью APTS в ДМФА приводит к протеканию побочной реакции, приводящей к связыванию ДМФА образовавшимся продуктом, но не препятствующей последующей иммобилизации полученных производных на силикагеле в водной среде.

### ***ИК-спектроскопическое исследование APTS-модифицированных производных гуминовых веществ***

Строение полученных гуминовых производных было подтверждено методом ИК-спектроскопии.

На рис. 2.18 представлены ИК спектры исходных и APTS-модифицированных препаратов ГВ, а также спектр APTS.

В спектрах модифицированных препаратов присутствуют полосы, характерные как для ГВ, так и для APTS. В пользу того, что полученные спектры характеризуют ГВ, модифицированные с помощью APTS, а не представляют собой суперпозицию спектров APTS и исходных ГВ, указывают следующие факторы:

– появление в спектрах модифицированных препаратов полос в области  $1090\text{--}1020\text{ см}^{-1}$ , отвечающих за колебания связей Si-O-C. Это свидетельствует о наличии в препарате метоксисилильных групп;

– увеличение интенсивности полос на спектрах модифицированных препаратов в интервале  $2940\text{--}2845\text{ см}^{-1}$ , отвечающих за колебания ( $-\text{CH}_2-$ ) групп. Из этого следует вывод о появлении в структуре модифицированных ГВ алифатических фрагментов;

– исчезновение или уменьшение интенсивности полос при  $1720\text{ см}^{-1}$ , отвечающих за колебания C=O связей карбоксильных групп. В свою очередь, появление интенсивных полос при  $1690\text{ см}^{-1}$  указывает на образование амидных связей вследствие реакции карбоксильных групп ГВ с аминогруппами APTS;

– появление полосы при  $1400\text{ см}^{-1}$  также указывает на образование амидных связей между аминогруппой APTS и карбоксильными группами ГВ. Эти полосы не характерны для исходных ГВ и APTS.

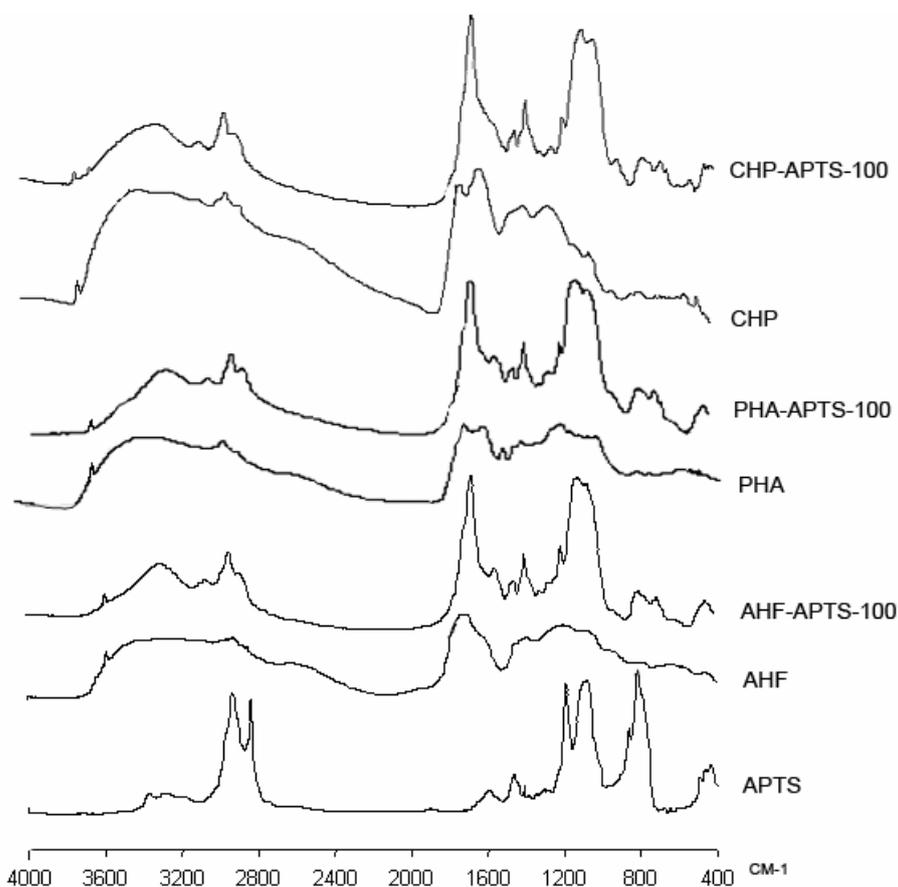


Рис. 2.18. ИК-спектры APTS, модифицированных и исходных ГВ

Таким образом, ИК-спектры модифицированных препаратов ГВ различного происхождения характеризовались наличием сходного набора полос. Различие интенсивностей некоторых из них, а именно, полос при  $1090\text{ см}^{-1}$  (Si-O-C) и  $1690\text{ см}^{-1}$  (амидные связи), связано с различным содержанием функциональных групп в составе исходных ГВ.

На рис.2.19 представлены спектры для ГВ, модифицированных APTS с разной степенью модификации. Спектры нормировали по интенсивности полос колебания фенольных ОН групп при  $3650\text{ см}^{-1}$ , которые, по результатам титриметрического анализа, не вступали в реакцию с APTS и их количество оставалось одинаковым до и после модификации.

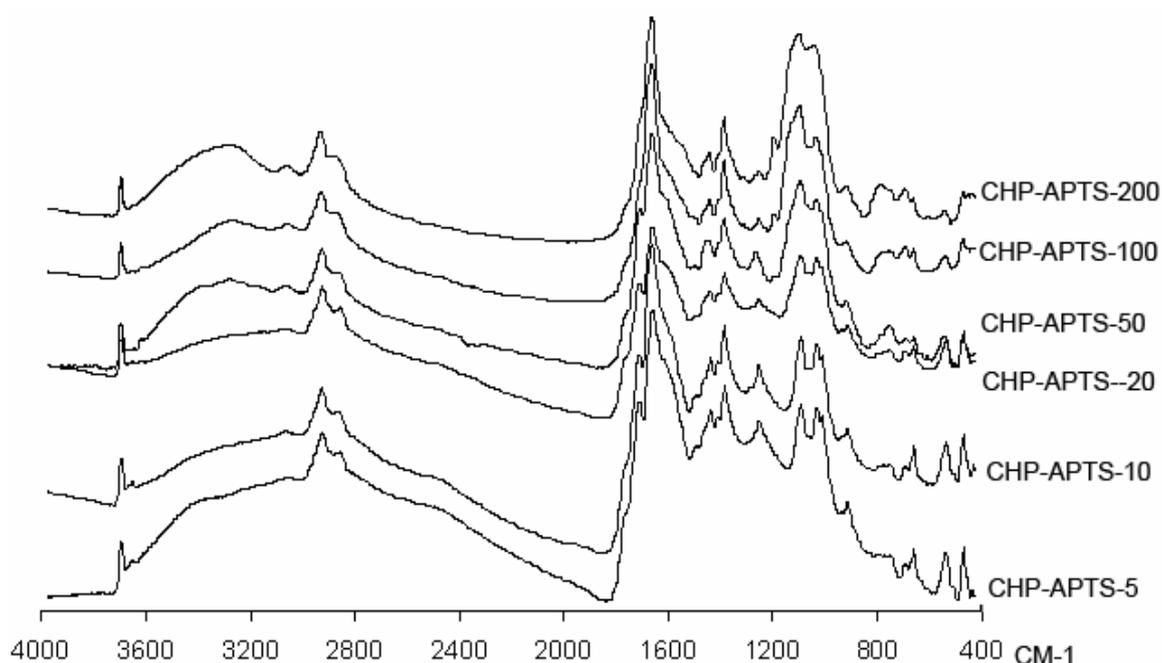


Рис. 2.19. ИК-спектры APTS-модифицированных ГВ с разной степенью модификации

На спектрах препаратов с разной степенью модификации наблюдается уменьшение интенсивности пика карбоксильных групп ( $1720\text{ см}^{-1}$ ) с увеличением степени модификации. При этом интенсивность пика амидных связей ( $1690\text{ см}^{-1}$ ) возрастает. Следовательно, варьируя количество APTS, можно получать гуминовые вещества с разным содержанием алкоксисилильных фрагментов и свободных карбоксильных групп.

Выводы, сделанные на основании ИК-спектроскопического исследования модифицированных ГВ хорошо согласуются с результатами титриметрического анализа гуминовых производных.

### ***Молекулярно-массовые характеристики АPTS-модифицированных производных гуминовых веществ***

Молекулярно массовые характеристики исходных и модифицированных ГВ определяли методом гель-проникающей хроматографии. Типичные кривые элюирования АPTS-модифицированных производных ГВ (на примере СНР-АPTS-100) и препарата СНР, регистрируемые с помощью УФ-детектора, представлены на рис. 2.20. Гель-хроматограммы остальных АPTS-модифицированных препаратов приведены (в прил. 4).

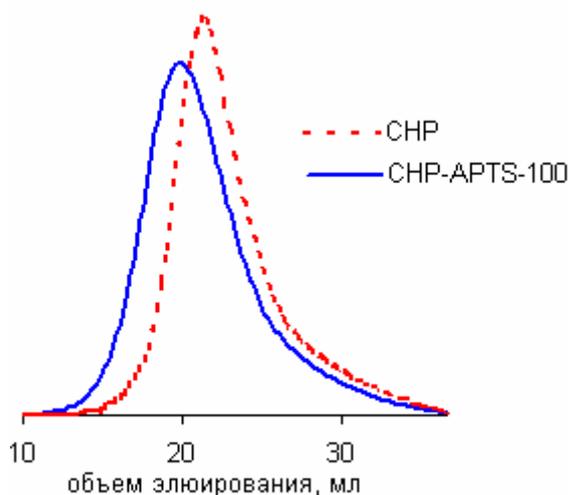


Рис. 2.20. Гель-хроматограммы препаратов СНР и СНР-АPTS-100

Как видно из рисунка, гель-хроматограммы как нативных ГВ, так и их производных характеризовались наличием мономодального пика, что свидетельствует о корректном подборе условий проведения гель-хроматографического анализа [226, 232]. Для определения полноты выхода исследуемых веществ с колонки проводили анализ в бесколоночном варианте.

Молекулярно-массовые характеристики препаратов исходных и АPTS-модифицированных ГВ приведены в табл. 2.12.

Для всех модифицированных препаратов наблюдается увеличение средневесовой молекулярной массы по сравнению с исходными гуминовыми

веществами. С увеличением степени модификации молекулярная масса модифицированных ГВ также возрастает.

**Таблица 2.12**

Среднечисленные ( $M_n$ ), средневесовые ( $M_w$ ) и пиковые ( $M_{peak}$ ) молекулярные массы, полидисперсность и полнота выхода с колонки препаратов исходных и АPTS модифицированных ГВ

Препарат	$M_n$ , (кДа)	$M_w$ , (кДа)	$M_{peak}$ , (кДа)	Полидисперсность	Степень выхода, (%)
<i>Исходные препараты ГВ</i>					
СНР	1,8	6,0	5,9	2,1	45
РНА	3,5	11,1	9,3	3,2	40
АНФ	3,7	5,5	5,2	1,5	71
<i>АPTS-модифицированные препараты ГВ</i>					
АНФ-АPTS-100	3,3	20,1	4,7	3,4	40
РНА-АPTS-100	5,3	22,8	10,3	3,7	65
СНР-АPTS-5	1,1	8,7	7,2	2,1	59
СНР-АPTS-10	1,4	8,8	7,3	2,8	31
СНР-АPTS-20	1,7	8,6	7,7	2,5	45
СНР-АPTS-50	1,5	11,6	9,8	3,1	78
СНР-АPTS-100	2,5	12,7	10,1	2,4	24
СНР-АPTS-200	0,7	15,7	9,0	4,0	54

Молекулярные массы препаратов АНФ-АPTS-100 и РНА-АPTS-100 оказались выше, чем для СНР-АPTS-100. Это объясняется тем, что содержание карбоксильных групп в речном (АНФ) и торфяном (РНА) препаратах выше, чем в угольном (СНР). Так как в реакцию добавлялось количество АPTS, эквимолярное содержанию карбоксильных групп в ГВ, то с речным и торфяным препаратами прореагировало большее количество АPTS, чем с угольным. Следовательно, и прирост молекулярной массы для модифицированных речного АНФ-АPTS-100 и торфяного РНА-АPTS-100 препаратов оказался выше, чем для угольного СНР-АPTS-100.

Для модифицированных ГВ изменение полидисперсности по сравнению с начальными препаратами незначительно. Это свидетельствует о том, что в результате модификации получают однородные гуминовые производные с равномерно введенными функциональными органосиланами. Однако для препарата СНР-АPTS-200 значение полидисперсности выше, чем у других модифицированных ГВ. Это

свидетельствует о протекании побочного процесса сополимеризации избытка APTS с уже введенными в структуру ГВ алкоксисилильными группами в процессе получения данного препарата.

В целом, увеличение молекулярной массы полученных производных по сравнению с исходными ГВ свидетельствует об успешном протекании реакции модификации ГВ с использованием 3-аминопропилтриметоксисилана.

Таким образом, использование APTS для модификации ГВ позволяет получать алкоксисилильные производные ГВ. При этом APTS вступает в реакцию с карбоксильными группами ГВ, не затрагивая фенольные. Варьируя количество модификатора, вводимое в реакционную смесь можно получать гуминовые производные с разным содержанием алкоксисилильных групп в их структуре.

#### 2.4.1.2. Оптимизация условий проведения

##### реакции модификации гуминовых веществ с помощью APTS

Для оптимизации условий проведения реакции и для выяснения их влияния на свойства модифицированных ГВ были проведены дополнительные исследования.

##### *Сокращение времени проведения синтеза APTS-модифицированных гуминовых веществ*

С целью определения оптимального времени проведения реакции модификации ГВ с помощью APTS были проведены синтезы препарата СНР-APTS-20 в течение меньшего времени (7, 4 и 2 часов). Результаты элементного анализа полученных препаратов представлены в табл. 2.13.

**Таблица 2.13**

Элементный состав и атомные соотношения препаратов СНР-APTS-20, полученных в течение 2, 4, 7 и 20 часов

Препарат	Элементный состав (%) <sup>(1)</sup>					Зольность, (%)	Н/С	С/Н	Выход, (%)
	С	Н	N	O <sup>(2)</sup>	Si				
СНР-APTS-20 (20 часов)	53,3	4,97	5,51	32	4,22	13,2	1,12	11	92
СНР-APTS-20 (7 часов)	52,6	5,03	6,53	31,6	4,17	13,6	1,15	9	89
СНР-APTS-20 (4 часа)	53,4	5,02	5,65	32,0	3,85	12,1	1,13	11	75
СНР-APTS-20 (2 часа)	56,1	5,33	5,48	29,4	3,73	11,9	1,14	12	74

<sup>(1)</sup> Данные элементного анализа представлены без корректировки на зольность.

<sup>(2)</sup> Содержание кислорода определяли по разности.

Из представленных данных следует, что сокращение времени реакции с 20 до 7 часов практически не повлияло ни на выход реакции (89% по сравнению с 92% при

20 ч), ни на содержание кремния в полученных производных (4.22% по сравнению с 4.17 % при 20 ч). В то же время дальнейшее уменьшение времени реакции сопровождалось существенным снижением выхода (75 % при 4 ч и 74 % при 2 ч) и содержания кремния в модифицированных препаратах (3,85 % при 4 ч. и 3,73 % при 2ч.). Таким образом, оптимальным временем проведения реакции модификации ГВ с помощью APTS по результатам элементного анализа является 7 часов.

В табл. 2.14 приведены значения карбоксильной, фенольной и общей кислотности полученных препаратов ГВ, определенные Са-ацетатным и баритовым методами.

Таблица 2.14

Содержание кислотных групп в препаратах СНР-АPTS-20, полученных в течение 2, 4, 7 и 20 часов, (ммоль/г) (n = 3, P = 0,95)

Препарат	Общая кислотность (ТА)		-COOH		Ar-OH = ТА-COOH <sup>(3)</sup>
	С <sub>ср</sub> ±ΔС <sup>(1)</sup>	ε <sup>(2)</sup>	С <sub>ср</sub> ±ΔС	ε	
СНР-АPTS-20 (20 часов)	2,99±0,01	1	1,09±0,02	2	1,9
СНР-АPTS-20 (7 часов)	3,15±0,03	1	1,15±0,01	1	2,0
СНР-АPTS-20 (4 часа)	3,3±0,1	3	1,4±0,2	14	1,9
СНР-АPTS-20 (2 часа)	3,53±0,04	1	1,63±0,05	3	1,9

<sup>(1)</sup>ΔС – доверительный интервал (ммоль/г).

<sup>(2)</sup>ε – относительная погрешность (%).

<sup>(3)</sup>– значения фенольной кислотности рассчитывали по разности общей и карбоксильной кислотности.

Содержание карбоксильных групп в АPTS-модифицированных препаратах, полученных в течение 7, 4 и 2 часов, увеличивается с сокращением времени реакции. Это подтверждает вывод о том, что при уменьшении времени до 2 или 4 часов, реакция проходит не полностью.

<sup>13</sup>С ЯМР спектры препаратов СНР-АPTS-20, полученных в течение 2, 4 и 7 часов в ДМФА, представлены в прил. 5. Интенсивность пиков атомов углерода пропильной цепочки в спектрах препаратов полученных в течение 2 и 4 часов низкая, а пиков карбоксильных групп – относительно высокая, из чего можно сделать вывод, что за 2 или 4 часа реакция модификации проходит не полностью. Общий вид спектра для препарата, полученного за 7 часов, идентичен спектру препарата СНР-АPTS-20,

полученному за 20 часов. Следовательно, оптимальным временем проведения модификации ГВ с помощью APTS является 7 часов.

На  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах всех описанных препаратов присутствуют пики при 36 и 171 м.д., свидетельствующие о протекании побочной реакции с ДМФА. Следовательно, сокращение времени реакции не позволяет избежать протекания побочной реакции.

В прил. 6 приведен ИК спектр препарата СНР-АPTS-20<sub>(7 часов)</sub>. Общий вид спектра идентичен спектру препарата СНР-АPTS-20, полученному в течение 20 часов, что подтверждает сделанный ранее вывод о том, что сокращение времени синтеза с 20 до 7 часов не влияет на полноту прохождения реакции.

Гель-хроматограммы препаратов СНР-АPTS-20, полученных в течение 2, 4 и 7 часов, характеризовались наличием мономодального пика (см. прил. 4).

Молекулярно-массовые характеристики препаратов приведены в табл. 2.15.

**Таблица 2.15**

Среднечисленные ( $M_n$ ), средневесовые ( $M_w$ ) и пиковые ( $M_{\text{peak}}$ ) молекулярные массы, полидисперсность и полнота выхода с колонки препаратов СНР-АPTS-20, полученных в течение 2, 4, 7 и 20 часов

Препарат	$M_n$ , (кДа)	$M_w$ , (кДа)	$M_{\text{peak}}$ , (кДа)	Полидисперсность	Степень выхода, (%)
СНР-АPTS-20 <sub>(20 часов)</sub>	1,7	8,6	7,7	2,5	45
СНР-АPTS-20 <sub>(7 часов)</sub>	0,9	7,9	6,8	2,4	19
СНР-АPTS-20 <sub>(4 часа)</sub>	1,8	6,9	6,0	2,0	63
СНР-АPTS-20 <sub>(2 часа)</sub>	2,1	7,2	6,3	3,5	72

Препараты СНР-АPTS-20, полученные в течение 2 и 4 часов, имели меньшие средневесовые молекулярные массы, чем препараты, синтезированные в течение 7 и 20 часов. Этот факт также свидетельствует о неполном протекании реакции за 2 и 4 часа.

Таким образом, сокращение времени синтеза с 20 до 7 часов не влияет на полноту прохождения реакции. При дальнейшем уменьшении времени синтеза реакция модификации ГВ проходит не полностью. Следовательно, оптимальным временем проведения реакции модификации ГВ с использованием APTS является 7 часов.

*Введение стадии прокаливания APTS-модифицированных гуминовых веществ*

В APTS-модифицированных препаратах ГВ содержание азота после модификации превышало расчетное значение, что было вызвано наличием в препаратах связанного ДМФА, в котором проводили реакцию. Для удаления связанного растворителя и достижения полноты конверсии аммонийных связей в амидные, часть полученных препаратов прокаливали в вакуумном шкафу при 120°C в течение 3 часов. Потеря массы после прокаливания в среднем составляла 15%. Прокаленные образцы получили шифры СНР-APTS-20(Т), СНР-APTS-50(Т) и СНР-APTS-100(Т).

Результаты элементного анализа прокаленных препаратов приведены в табл. 2.16. Из представленных результатов видно, что в прокаленных препаратах уменьшилось содержание азота. Из разностей элементных анализов препаратов до и после прокаливания было установлено, что потеря массы обусловлена удалением остатков ДМФА (элементный состав удаленного прокаливанием вещества: С-47,1 %, Н – 8,90 %, N – 19, 25 %, О – 23,86 %; элементный состав ДМФА: С- 49,3%, Н – 9,65 %, N – 19,6 %, О- 21,89 %).

**Таблица 2.16**

Элементный состав и атомные соотношения прокаленных APTS-модифицированных производных ГВ

Препарат	Элементный состав (%) <sup>(1)</sup>					Зольность, (%)	Н/С	С/Н
	С	Н	N	O <sup>(2)</sup>	Si			
СНР-APTS-20(Т)	55,1	5,50	5,44	29,7	4,27	12,4	1,20	12
СНР-APTS-50(Т)	51,3	4,71	6,60	29,9	7,48	16,3	1,10	15
СНР-APTS-100(Т)	47,8	4,60	5,46	32,1	9,98	24,3	1,15	10

<sup>(1)</sup> Данные элементного анализа представлены без корректировки на зольность.

<sup>(2)</sup> Содержание кислорода определяли по разности.

В табл. 2.17 представлены результаты титриметрического анализа модифицированных ГВ.

Содержание карбоксильных групп в прокаленных модифицированных гуминовых веществах выше, чем в препаратах, не подвергнутых стадии прокаливания. Причиной этого является тот факт, что при прокаливании уменьшается масса препарата за счет удаления ДМФА. Следовательно, удельная доля функциональных групп в анализируемых пробах препаратов возрастает.

Таблица 2.17

Содержание кислотных групп в прокаленных APTS  
модифицированных производных ГВ (ммоль/г)  
(n = 3, P = 0,95)

Препарат	Общая кислотность (ТА)		-COOH		Ar-OH = ТА-COOH <sup>(3)</sup>
	$C_{cp} \pm \Delta C^{(1)}$	$\varepsilon^{(2)}$	$C_{cp} \pm \Delta C$	$\varepsilon$	
СНР-АРТС-20(Т)	3,21±0,01	1	1,11±0,02	2	2,1
СНР-АРТС-50(Т)	2,55±0,01	1	0,65±0,01	2	1,9
СНР-АРТС-100(Т)	2,26±0,01	1	0,46±0,01	2	1,8

<sup>(1)</sup>ΔC – доверительный интервал (ммоль/г).

<sup>(2)</sup>ε – относительная погрешность (%).

<sup>(3)</sup>– значения фенольной кислотности рассчитывали по разности общей и карбоксильной кислотности.

<sup>13</sup>C ЯМР спектры прокаленных препаратов (СНР-АРТС-20(Т) и СНР-АРТС-100(Т)) представлены в прил. 7. Спектры этих препаратов содержат набор пиков, идентичный не прокаленным образцам. Однако, интенсивность пиков при 36 и 171 м.д. в препаратах после прокаливания снизилась, что свидетельствует о частичном удалении при прокаливании связанного ДМФА.

Также в прил. 6 дан ИК спектр препарата СНР-АРТС-20(Т). Общий вид спектра идентичен спектрам непрокаленных препаратов. Это свидетельствует о том, что при прокаливании не происходит структурных изменений или разрушения модифицированных гуминовых веществ.

Молекулярные массы препаратов приведены в табл. 2.18.

Таблица 2.18

Среднечисленные ( $M_n$ ), средневесовые ( $M_w$ ) и пиковые ( $M_{peak}$ ) молекулярные массы, полидисперсность и полнота выхода с колонки прокаленных АРТС модифицированных ГВ

Препарат	$M_n$ , (кДа)	$M_w$ , (кДа)	$M_{peak}$ , (кДа)	Полидисперсность	Степень выхода, (%)
СНР-АРТС-20(Т)	2,5	8,6	7,8	2,7	58
СНР-АРТС-50(Т)	2,0	10,4	9,5	2,7	48
СНР-АРТС-100(Т)	0,9	12,8	10,8	3,6	31

Средневесовые молекулярные массы модифицированных гуминовых веществ после прокаливания не изменились. Это свидетельствует о том, что стадия прокаливания не изменяет структуру АPTS-модифицированных ГВ.

Таким образом, введение стадии прокаливания позволяет частично удалить из модифицированных ГВ связанный растворитель, не разрушая структуру ГВ.

#### 2.4.1.3. Влияние растворителя на протекание реакции модификации гуминовых веществ с использованием АPTS

Для выяснения возможности нивелирования протекания побочной реакции между алкоксисилильными группами и ДМФА, была проведена 20 % модификация ГВ с помощью АPTS в диоксане. Реакция велась по той же методике, что и в ДМФА, за исключением температуры реакции, которая составляла 100°C. Полученный препарат был назван СНР-АPTS-20<sub>(диоксан)</sub>. Элементный состав полученного препарата составил: С-52,2%, Н-4,94%, N-2,26%, Si-3,97%. Содержание кремния в препаратах полученных в диоксане и в ДМФА практически одинаковое (в ДМФА: Si-4,22%), но содержание азота с препарате СНР-АPTS-20<sub>(диоксан)</sub> существенно ниже.

<sup>13</sup>С ЯМР спектр полученного препарата представлен на рис.2.21.

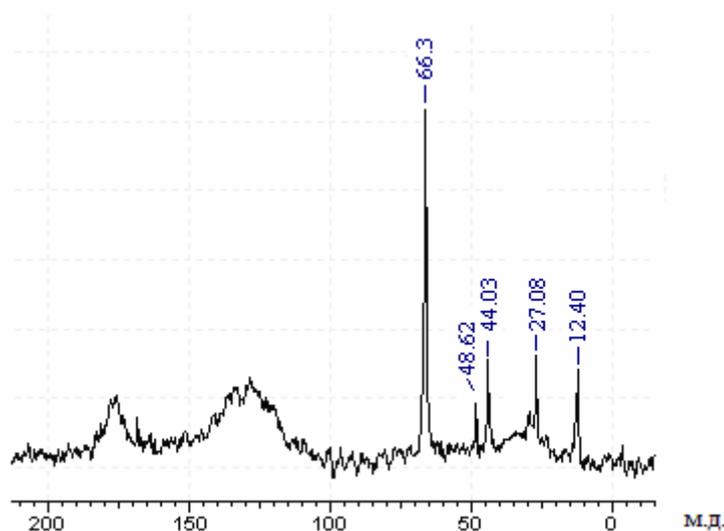


Рис.2.21. <sup>13</sup>С ЯМР спектр препарата СНР-АPTS-20<sub>(диоксан)</sub>

<sup>13</sup>С ЯМР спектр препарата, полученного в диоксане характеризуется наличием пиков атомов углерода пропильной цепочки (12,4; 27,08 и 44,03 м.д.). Пик при 66,38 м.д. относится к диоксану, который остался в продукте после реакции. Также на спектре присутствует пик атомов углерода в метоксигруппах – 48,62 м.д. Интенсивность этого пика невысока, что свидетельствует о частичном гидролизе

метоксигрупп. Пики при 36 и 171 м.д., наблюдаемые на спектрах препаратов, полученных в ДМФА, на спектре этого препарата отсутствуют, что подтверждает сделанный ранее вывод о протекании побочной реакции между алкоксисиланами и ДМФА.

Общий вид ИК-спектра препарата СНР-АРТС-20<sub>(диоксан)</sub> идентичен спектрам веществ, полученным в ДМФА (см. Прил. 6).

Результаты анализа ЯМР и ИК-спектров свидетельствуют о том, что при модификации ГВ с помощью АРТС в диоксане происходит эффективное введение метоксисилильных фрагментов в структуру ГВ.

Молекулярные массы препаратов, полученных в диоксане ( $M_w = 8,2$  кДа) и в ДМФА ( $M_w = 8,6$  кДа) практически идентичны, что указывает на то, что использование диоксана в качестве растворителя не влияет на молекулярно-массовые характеристики полученных препаратов.

Таким образом, модификация ГВ с помощью АРТС в диоксане приводит к образованию алкоксисилильных производных ГВ. При этом использование диоксана в качестве растворителя позволяет избежать образование побочного продукта.

#### **2.4.2. Модификация гуминовых веществ с использованием 3-глицидоксипропилтриметоксисилана**

На следующем этапе работы в качестве функционального органосилана для модификации ГВ использовали 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (GPTS). GPTS вводили в реакционную смесь в количестве, эквимолярном содержанию фенольных групп в исходном препарате. Схема реакции представлена ранее на рис. 2.12. Реакцию проводили в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Время модификации с помощью GPTS составило 8 часов. С помощью GPTS была проведена модификация препарата СНР(уголь). Полученный препарат получил шифр СНР-GPTS-100.

#### ***Элементный и функциональный составы GPTS-модифицированного производного гуминовых веществ***

Элементный состав препарата без корректировки на зольность СНР-GPTS-100 составил: С – 47,3%, Н – 4,73%, N – 0,98%, О – 40,2%, Si – 6,75%, зольность – 9,4%, Н/С – 1,20, С/N – 56.

По сравнению с исходным препаратом СНР содержание кремния в модифицированном СНР-GPTS-100 возросло, что косвенно свидетельствует об

успешном протекании реакции. Высокий выход продукта (91%) свидетельствует о том, что практически все количество вводимого модификатора вступило в реакцию с ГВ. Зольность препарата возросла после модификации за счет введения в структуру кремний-содержащих фрагментов.

Увеличение параметра Н/С свидетельствует о том, что в процессе модификации ГВ в их структуру были внедрены алифатические насыщенные фрагменты. Как и следовало ожидать, для GPTS - модифицированного препарата параметр С/Н практически не изменился.

Результаты титриметрического анализа показали, что содержание карбоксильных групп в модифицированном препарате по сравнению с исходным препаратом практически не изменилось (COOH): СНР-GPTS-100 -  $3,4 \pm 0,1$  ммоль/г; СНР -  $3,5 \pm 0,1$  ммоль/г. Количество фенольных групп после модификации сократилось (Ar-OH): СНР-GPTS-100 - 1,4 ммоль/г; СНР – 2,1 ммоль/г. Из этого следует, что GPTS не реагирует с карбоксильными группами ГВ, но, как и предполагалось, вступает в реакцию с гидроксильными группами. Однако содержание свободных гидроксильных групп в препарате СНР-GPTS-100 сократилось менее, чем в два раза, по отношению к исходному СНР, в то время, как выход препарата был высоким (91%). Вероятной причиной этого могла служить конкурирующая атака эпокси группы GPTS по гидроксильной группе, образующейся в результате раскрытия оксиранового цикла (рис.2.22). Данная гидроксигруппа является стерически более доступной для GPTS, чем фенольные группы ГВ.

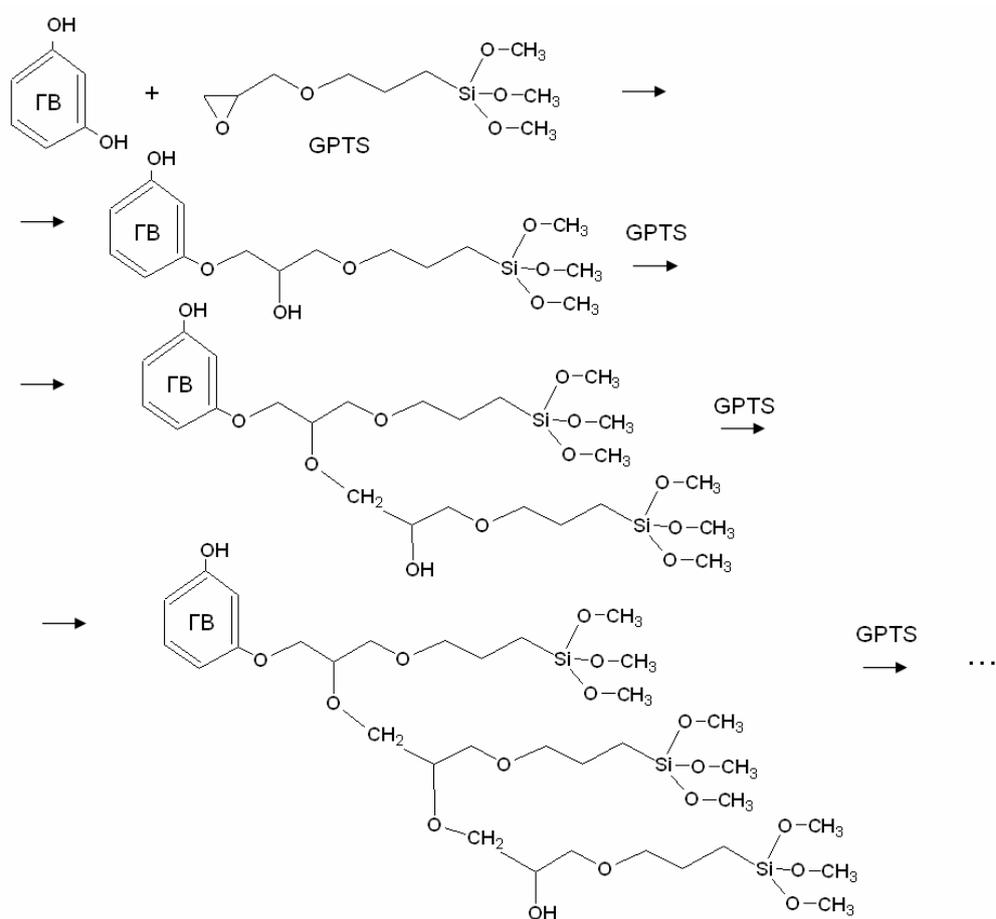


Рис.2.22. Предполагаемая схема протекания побочной реакции при модификации ГВ с помощью GPTS

Таким образом, на основании элементного анализа и титриметрических данных было установлено, что модификация ГВ с помощью GPTS проходит достаточно полно. При этом GPTS реагирует с фенольными группами ГВ не затрагивая карбоксильные.

Структура полученного препарата была изучена методами ЯМР и ИК – спектроскопии.

***ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопическое исследование GPTS-модифицированного производного гуминовых веществ***

$^{13}\text{C}$  ЯМР спектр препарата СНР-GPTS-100 представлен на рис. 2.23. Там же представлена и структура полученного препарата.

В области сильного поля присутствуют пики, относящиеся к алифатическим атомам углерода. Пик при 49 м.д. относится к группам  $\text{CH}_3\text{O}$ ; 11, 24 и 71-79 м.д -  $\text{CH}_2$ -группы привитой части GPTS; 54м.д. – относится к остаткам растворителя  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Из-за высокого уровня шума трудно судить об индивидуальности пиков алифатических углеродов привитой части. По этой же причине нельзя сделать однозначный вывод о прохождении побочной реакции, показанной ранее на рис. 2.22.

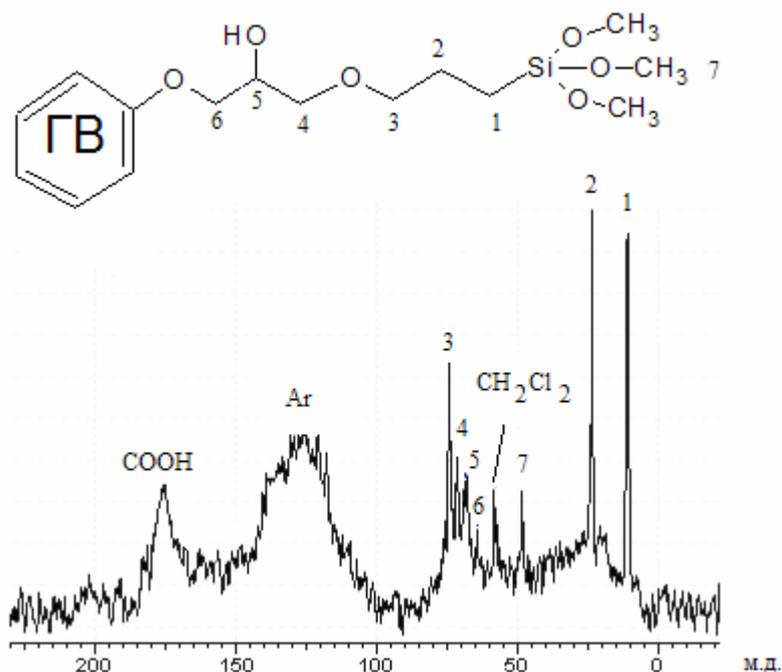


Рис.2.23.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектр препарата SHP-GPTS-100

В области слабого поля присутствует широкий интенсивный пик при 175 м.д., относящийся к карбоксильным группам гуминовых веществ. Его наличие свидетельствует о том, что карбоксильные группы не вступают в реакцию с GPTS. Широкая полоса в интервале от 100 до 150 м.д. относится к ароматическим атомам углерода.

На основании анализа спектра препарата SHP-GPTS-100 можно сделать вывод о том, что присоединение GPTS к ГВ происходит с раскрытием эпоксидного цикла, при этом реакция идет по гидроксильным группам ГВ.

### ***ИК спектроскопическое исследование GPTS-модифицированного производного гуминовых веществ***

Строение производного SHP-GPTS-100 было исследовано методом ИК-спектроскопии.

На рис. 2.24 представлены ИК спектры модифицированных и исходных ГВ, а также GPTS.

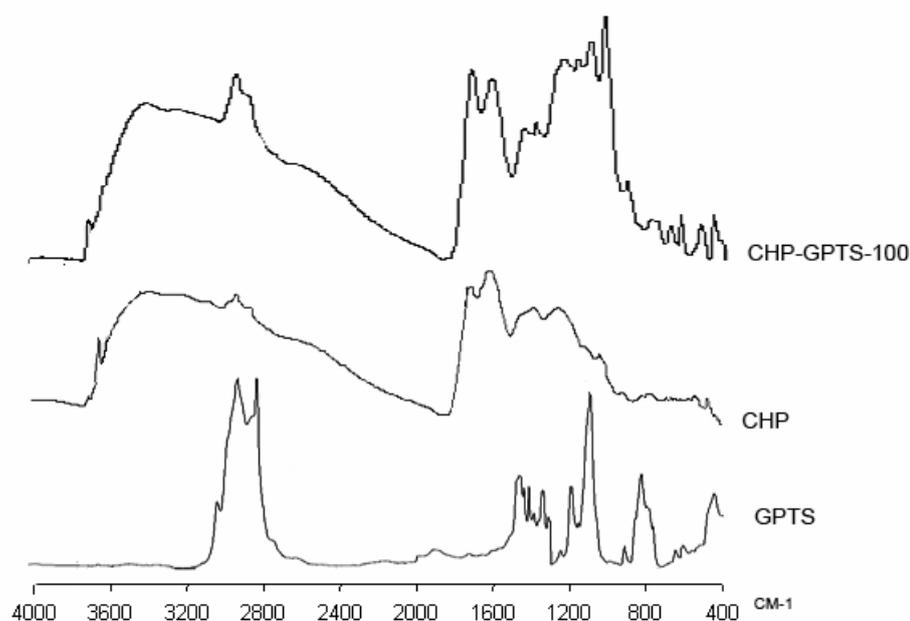


Рис. 2.24. ИК-спектры GPTS, модифицированных и исходных ГВ

На спектре препарата CHP-GPTS-100 присутствуют полосы, характерные как для гуминовых веществ, так и для GPTS. На спектре препарата CHP-GPTS-100 интенсивные полосы в области  $1090\text{--}1020\text{ см}^{-1}$  отвечают за колебания связей Si-O-C. Их наличие свидетельствует о появлении в структуре препарата метоксисилильных групп. Наличие в структуре модифицированных ГВ алифатических фрагментов подтверждается существенным увеличением интенсивности полос в интервале  $2940\text{--}2845\text{ см}^{-1}$  ( $-\text{CH}_2-$  группы). Указанные спектральные характеристики свидетельствуют о том, что к молекуле ГВ пришили фрагменты GPTS. Однако, интенсивность полосы свободных фенольных групп ( $3650\text{ см}^{-1}$ ) в модифицированном препарате не намного ниже, чем в исходном. Следует отметить, что незначительное уменьшение концентрации фенольных групп было обнаружено и при исследовании данного препарата методом титриметрии. Это подтверждает сделанный ранее вывод о прохождении конкурирующего процесса, в результате которого GPTS реагирует не только с фенольными группами ГВ, но и с гидроксильными группами, образовавшимся в результате раскрытия эпоксидного цикла (рис. 2.22). Интенсивность полос карбоксильных групп ( $1720\text{ см}^{-1}$ ) в препарате до и после модификации одинаковая.

**Молекулярно-массовые характеристики GPTS-модифицированного производного гуминовых веществ**

Гель-хроматограмма препарата СНР-GPTS-100 представлена на рис. 2.25.

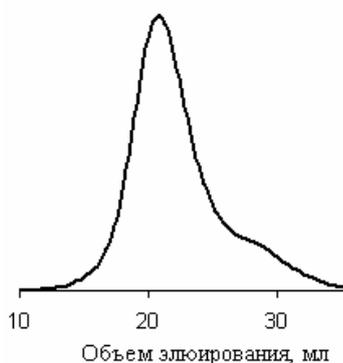


Рис. 2.25. Гель-хроматограмма препарата СНР-GPTS-100

Гель-хроматограмма препарата СНР-GPTS-100 характеризуется наличием мономодального пика. Молекулярно-массовые характеристики полученного препарата составили:  $M_n$  - 1,4 кДа,  $M_w$  - 8,1 кДа,  $M_{peak}$  - 7,0 кДа, полидисперность - 3,6, степень выхода с колонки - 41%. Средневесовая молекулярная масса GPTS-модифицированного препарата увеличилась по сравнению с исходным препаратом ГВ (СНР:  $M_w$  - 6,0 кДа). Для СНР-GPTS-100 значение полидисперности выше, чем у исходного препарата и АРТС-модифицированных препаратов ГВ. Это свидетельствует о неравномерном распределении алкоксисилильных групп в молекуле ГВ, что могло быть вызвано побочной реакцией (см. рис. 2.22).

В целом, увеличение молекулярной массы полученного препарата СНР-GPTS-100 по сравнению с исходными ГВ свидетельствует о введении алкоксисилильных фрагментов в структуру ГВ.

Таким образом, использование GPTS для модификации ГВ позволяет получать гуминовые производные, содержащие алкоксисилильные группы в своей структуре. При этом модификатор затрагивает фенольные группы ГВ, оставляя карбоксильные группы свободными.

### **2.4.3. Модификация гуминовых веществ с использованием 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов**

На следующем этапе работы для модификации ГВ использовали 3-изоцианатопропилтриметоксисилан (IPTMS) и 3-изоцианатопропилтриэтоксисилан

(IPTES). Анализ полученных ранее алкоксисилилированных модельных соединений ГВ показал, что изоцианатосиланы реагируют с фенольными группами ГВ и не вступают в реакцию с карбоксильными группами ГВ. Поэтому, изоцианатосиланы добавляли в реакционную смесь в количестве, эквимолярном содержанию фенольных групп в ГВ. Таким образом, количество привитого к ГВ изоцианатосилана должно зависеть от содержания фенольных групп в структуре исходных ГВ, что в свою очередь зависит от природного происхождения ГВ. Количество привитого модификатора должно увеличиваться в ряду АНФ, РНА, СНР, СНS. Можно предположить, что чем больше модификатора будет введено в структуру ГВ, тем выше будет сорбционная способность данного препарата по отношению к силикагелю.

Схема реакции представлена ранее на рис. 2.12. С помощью изоцианатосиланов была проведена модификация препаратов ГВ СНР(уголь), СНS(уголь), АНФ(речная вода) и РНА(торф). Шифры полученных после модификации препаратов представлены в табл. 2.19.

**Таблица 2.19**

Обозначения ГВ, модифицированных  
3-изоцианатопропилтриалкоксисиланами

Шифр препарата	Характеристика препарата
СНР-ІРТMS-100	ГВ угля, модифицированные ІРТMS в молярном соотношении 1:1
СНС-ІРТMS-100	ГВ угля, модифицированные ІРТMS в молярном соотношении 1:1
РНА-ІРТMS-100	ГВ торфа, модифицированные ІРТMS в молярном соотношении 1:1
СНС-ІРТES-100	ГВ угля, модифицированные ІРТES в молярном соотношении 1:1
АНФ-ІРТES-100	ГВ пресных вод, модифицированные ІРТES в молярном соотношении 1:1

Модификацию препаратов ГВ с помощью 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов проводили в ацетонитриле и ДМФА. Реакции вели в течение 8 часов.

Полученные производные были изучены различными физико-химическими методами.

**Элементный и функциональный составы гуминовых веществ, модифицированных с помощью 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов**

Элементный состав полученных производных приведен в табл. 2.20. Результаты элементного анализа представлены без корректировки на зольность.

**Таблица 2.20**

Элементный состав и атомные соотношения  
алкоксисилильных производных ГВ

Препарат	Элементный состав, (%) <sup>(1)</sup>					Зольность, (%)	Н/С	С/Н	Выход, (%)
	С	Н	Н	О <sup>(2)</sup>	Si				
СНР-ІРТMS-100 <sup>(3)</sup>	52,9	4,73	2,32	36,1	3,97	15,2	1,07	27	56
СНС-ІРТMS-100 <sup>(3)</sup>	51,7	4,99	3,23	37,2	2,88	10	1,16	19	16
СНС-ІРТES-100 <sup>(3)</sup>	52,1	3,99	3,09	37,2	3,57	10	0,92	20	26
СНС-ІРТMS-100 <sup>(4)</sup>	49,4	4,76	7,58	30,8	7,51	24,8	1,16	8	97
СНС-ІРТES-100 <sup>(4)</sup>	48,2	5,01	8,84	30,1	7,82	20,8	1,25	6	98
РНА-ІРТMS-100 <sup>(4)</sup>	50,1	5,73	7,72	31,3	5,13	-	1,37	8	75
АНФ-ІРТES-100 <sup>(4)</sup>	49,6	6,16	5,27	33,8	5,12	-	1,49	11	94

<sup>(1)</sup> Данные элементного анализа представлены без корректировки на зольность.

<sup>(2)</sup> Содержание кислорода определяли по разности.

<sup>(3)</sup> Синтез препарата проводили в ацетонитриле.

<sup>(4)</sup> Синтез препарата проводили в ДМФА.

Содержание кремния в модифицированных препаратах превысило его содержание в исходных ГВ, что свидетельствует о введении алкоксисилильных фрагментов в структуру ГВ.

Выход препарата СНР-ІРТMS-100, полученного в ацетонитриле, составил 56%, а для СНС-ІРТMS-100 в ацетонитриле - всего 16%. Вероятной причиной этого могла послужить более низкая растворимость препарата СНС в ацетонитриле, по сравнению с СНР, вызванная высокой фенольной кислотностью СНС, в три раза превосходящей данный параметр для СНР (см. табл. 2.2).

Модификации ГВ изоцианатосиланами в ацетонитриле проходили с невысокими выходами, тогда как в ДМФА выход аналогичных реакций был гораздо выше. Также содержание кремния в ІРТMS-модифицированных препаратах, полученных в ацетонитриле, оказалось существенно ниже, чем в аналогичных препаратах, полученных в ДМФА. По-видимому, причиной этому является низкая растворимость гуминовых веществ в ацетонитриле по сравнению с ДМФА.

В силу указанных причин, а именно, низкой растворимости ГВ в ацетонитриле, модификации препаратов АНФ и РНА изоцианатосиланами проводили в среде ДМФА.

Увеличение параметра Н/С и уменьшение С/Н для модифицированных препаратов по сравнению с исходными ГВ свидетельствует о введении в структуру ГВ насыщенных алифатических фрагментов, содержащих азот.

Изменение содержания кислотных групп в ГВ после модификации определяли титриметрическими методами. В табл. 2.21 приведены значения карбоксильной, фенольной и общей кислотностей ГВ, модифицированных с помощью изоцианатосиланов.

Таблица 2.21

Содержание кислотных групп в исходных и силилированных производных ГВ  
(ммоль/г) (n = 3, P = 0,95)

Препарат	Общая кислотность (ТА)		-COOH		Ar-OH = ТА-COOH <sup>(3)</sup>
	С <sub>ср</sub> ±ΔС <sup>(1)</sup>	ε <sup>(2)</sup>	С <sub>ср</sub> ±ΔС	ε	
<i>Исходные препараты гуминовых веществ</i>					
СНР	5,6±0,1	2	3,5±0,1	3	2,1
СНС	9,3±0,8	9	4,1±0,4	10	5,2
РНА	5,7±0,4	7	4,2±0,1	2	1,5
АНФ	6,5±0,1	2	5,4±0,1	2	1,1
<i>Гуминовые вещества, модифицированные с помощью 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов</i>					
СНР-ИРТМС-100 <sup>(4)</sup>	4,3±0,1	2	3,5±0,2	6	0,8
СНС-ИРТМС-100 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-	-
СНС-ИРТЕС-100 <sup>(4)</sup>	-	-	-	-	-
СНС-ИРТМС-100 <sup>(5)</sup>	4,21±0,02	1	3,90±0,01	1	0,3
СНС-ИРТЕС-100 <sup>(5)</sup>	4,14±0,01	1	3,94±0,04	1	0,2
РНА-ИРТМС-100 <sup>(5)</sup>	4,28±0,02	1	4,18±0,01	1	0,1
АНФ-ИРТЕС-100 <sup>(5)</sup>	5,2±0,3	6	4,91±0,10	2	0,3

<sup>(1)</sup> ΔС – доверительный интервал (ммоль/г).

<sup>(2)</sup> ε – относительная погрешность (%).

<sup>(3)</sup> – значения фенольной кислотности рассчитывали по разности общей и карбоксильной кислотности.

<sup>(4)</sup> Синтез препарата проводили в ацетонитриле.

<sup>(5)</sup> Синтез препарата проводили в ДМФА.

По результатам титриметрического анализа в препаратах IPTMS- и IPTES-модифицированных ГВ уменьшилось содержание фенольных групп, что свидетельствует о протекании модификации с использованием данных органосиланов по фенольным группам ГВ. При этом содержание карбоксильных групп в этих препаратах при модификации не изменилось. Следовательно, изоцианатогруппы органосиланов не вступают в реакцию с карбоксильными группами ГВ.

Изменение содержания фенольных групп после модификации в препарате СНР-IPTMS-100, полученном в ацетонитриле, было не столь существенным, как в препаратах, полученных в ДМФА. Это подтверждает вывод, сделанный ранее на основании элементного анализа, что в среде ацетонитрила реакция модификации проходит неполно.

На основании элементного и функционального анализов было установлено, что модификация ГВ с помощью изоцианатосиланов в среде ацетонитрила проходит неполно. Использование ДМФА в качестве растворителя позволяет получать модифицированные ГВ с высоким выходом продукта. Изоцианатосиланы реагируют с фенольными группами ГВ, не затрагивая карбоксильные группы.

***ЯМР  $^{13}\text{C}$  спектроскопическое исследование гуминовых веществ, модифицированных с помощью 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов***

На рис. 2.26 представлены  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры препаратов СНS-IPTMS-100, СНS-IPTES-100 и СНР-IPTMS-100. Первые два препарата были получены в ДМФА, последний – в ацетонитриле. На том же рисунке представлены структуры полученных препаратов.

На спектрах ГВ, модифицированных с помощью изоцианатосиланов, в области сильного поля присутствуют пики алифатических атомов углерода привитых модификаторов. Так, пики при 12, 24 и 44 м.д. относятся к углеродам в  $\text{CH}_2$  группах, пик при 48 – углероды в метоксигруппах. На спектре препарата СНS-IPTES-100 присутствует два пика: при 52 м.д. ( $-\text{CH}_2-$ ) и 18 м.д. ( $\text{CH}_3$ ), относящиеся к атомам углерода в этоксигруппах.

В области слабого поля на всех спектрах присутствуют пики при 153 м.д., которые относятся к алифатическим атомам углерода в уретановой группе. Ароматический атом углерода, связанный с уретановой группой, дает пик при 156 м.д.

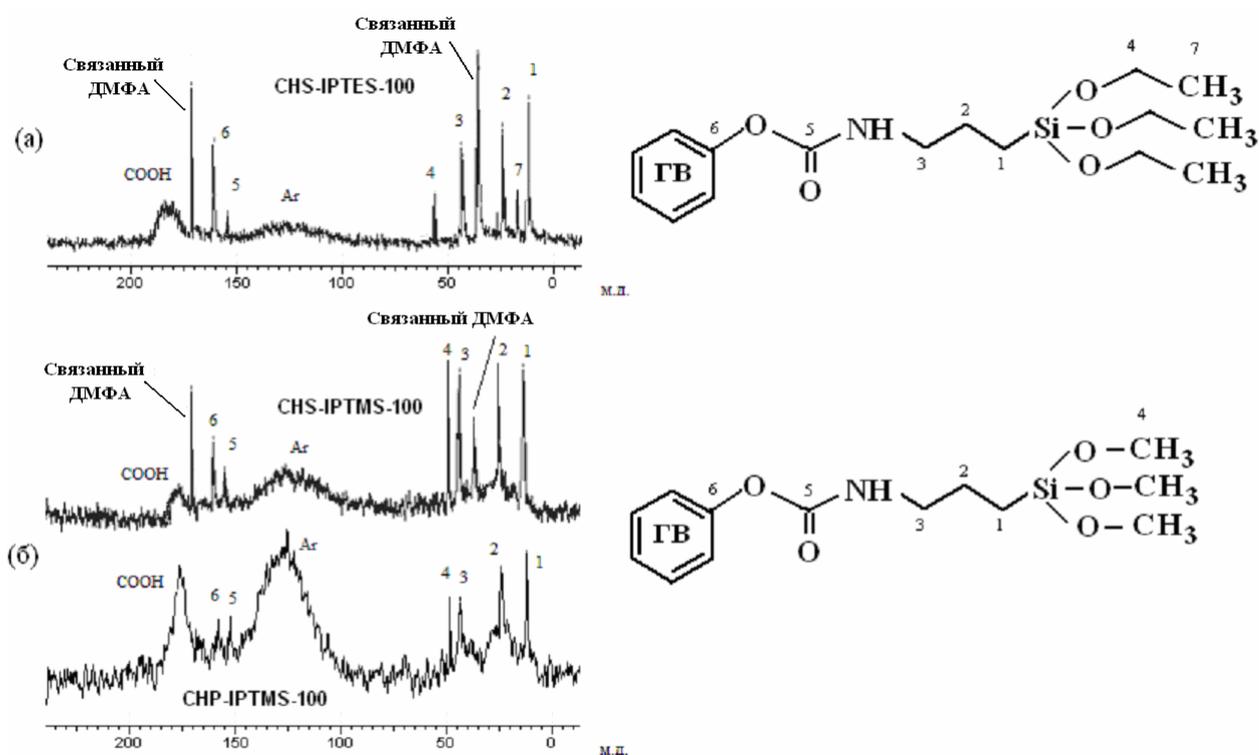


Рис.2.26.  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектры: (а) – препарата CHS-IPTES-100 (ДМФА);  
(б) - CHS-IP-TMS-100 (ДМФА) и CHP-IP-TMS-100 (ацетонитрил)

Наличие пиков свободных карбоксильных групп (175 м.д.) свидетельствует о том, что изоцианатосиланы не вступают в реакцию с карбоксильными группами ГВ.

На спектрах препаратов, полученных в ДМФА, присутствуют пики при 36 и 171 м.д., соответствующие продуктам побочной реакции, аналогичной в случае с APTS (см. рис. 2.16). На спектре препарата CHP-IP-TMS-100, полученного в ацетонитриле, этих пиков нет.

$^{13}\text{C}$  ЯМР спектры модифицированных речного и торфяного препаратов (АНФ-IPTES-100 и РНА-IP-TMS-100 соответственно) приведены в прил. 8. Спектры данных препаратов характеризуются аналогичным набором пиков, что и препараты, описанные выше.

Таким образом, методом ЯМР-спектроскопии показано, что в результате присоединения 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов к гуминовому каркасу образуется химическая связь через уретановую группировку. При этом для гуминовых веществ из различных источников характерно получение продуктов реакции сходных по строению.

**ИК - спектроскопическое исследование гуминовых веществ, модифицированных с помощью 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов**

ИК-спектры ГВ, модифицированных с помощью изоцианатосиланов, представлены на рис. 2.27.

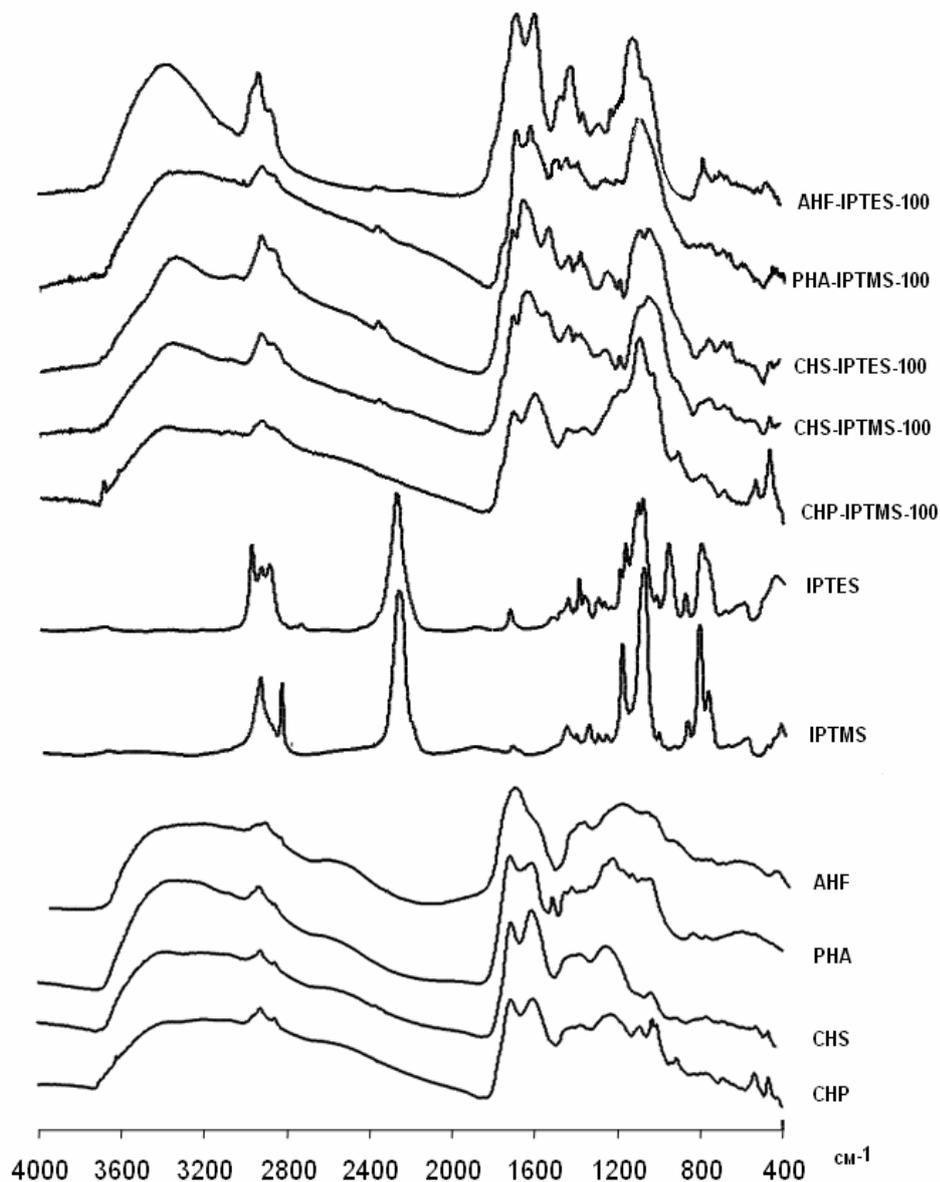


Рис. 2.27. ИК-спектры IPTMS, IPTES, исходных и модифицированных ГВ

На спектрах модифицированных препаратов присутствуют полосы, характерные как для ГВ, так и для изоцианатосиланов. Так, появление в спектрах модифицированных препаратов полос в области  $1090-1020\text{ см}^{-1}$ , отвечающих за колебания связей Si-O-C, свидетельствует о наличии в полученных производных алкоксисилильных групп. При этом в спектрах модифицированных ГВ не наблюдаются пики свободных изоцианатогрупп ( $2250\text{ см}^{-1}$ ), что может

свидетельствовать о прохождении химической реакции между органосиланами и ГВ. Увеличение интенсивности полос для модифицированных препаратов в интервале 2940-2845  $\text{см}^{-1}$ , отвечающих за колебания  $-\text{CH}_2-$  групп, подтверждает включение в структуру модифицированных ГВ алифатических фрагментов органосиланов.

Появление полосы при 1605  $\text{см}^{-1}$  ( $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ ) в модифицированных препаратах указывает на образование новых уретановых связей между изоцианатной группой модификатора и  $\text{Ag}-\text{OH}$  группами ГВ. Эти полосы не характерны для исходных ГВ и изоцианатосиланов.

Кроме того, в спектрах производных, полученных в ДМФА, наблюдается исчезновение полосы в области 3650  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей валентным колебаниям  $\text{C}-\text{O}$  фенольных групп. Для препарата СНР-ІРТMS-100, полученного в ацетонитриле, эта полоса полностью не исчезла, но ее интенсивность снизилась, что подтверждает ранее сделанный вывод о неполном прохождении реакции в ацетонитриле. Интенсивность полос карбоксильных групп (1720  $\text{см}^{-1}$ ) осталась без изменений по сравнению с исходными ГВ. Следовательно, изоцианатосиланы реагируют с фенольными группами ГВ с образованием уретановых связей, не затрагивая карбоксильные группы ГВ.

Анализ ИК-спектров ГВ, модифицированных с помощью изоцианатосиланов показал, что их нельзя рассматривать как суперпозицию ИК-спектров ГВ и модификатора. В целом, проведенное ИК-спектроскопическое исследование модифицированных с помощью 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов ГВ позволило установить структурные особенности полученных веществ и подтвердить введение в структуру ГВ молекул модификатора. Результаты анализа ИК спектров хорошо согласуются с результатами ЯМР-спектроскопии, а также с данными элементного и титриметрического анализов.

***Молекулярно-массовые характеристики гуминовых веществ, модифицированных с помощью 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов***

Типичная кривая элюирования ГВ, модифицированных с помощью 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов (на примере препарата СНР-ІРТMS-100) представлена на рис. 2.28. Гель-хроматограммы остальных модифицированных препаратов даны в прил. 4.

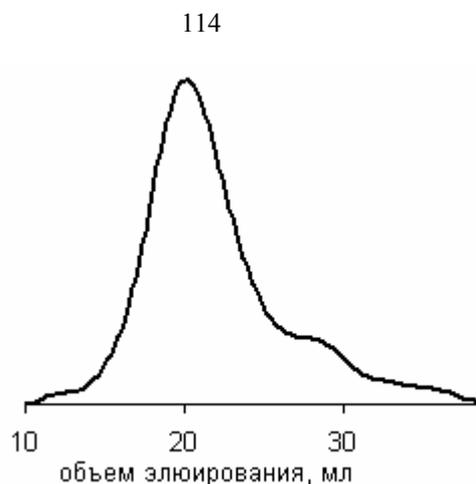


Рис.2.28. Гель-хроматограмма препарата СНР-ІРТMS-100

Гель-хроматограммы всех модифицированных с помощью изоцианатосиланов ГВ характеризовались наличием мономодального пика. Молекулярно-массовые характеристики исходных и модифицированных ГВ представлены в табл. 2.22.

**Таблица 2.22**

Среднечисленные ( $M_n$ ), средневесовые ( $M_w$ ) и пиковые ( $M_{peak}$ ) молекулярные массы, полидисперсность и полнота выхода с колонки препаратов исходных и АPTS модифицированных ГВ

Препарат	$M_n$ , (кДа)	$M_w$ , (кДа)	$M_{peak}$ , (кДа)	Полидисперсность	Степень выхода, (%)
<i>Исходные препараты ГВ</i>					
СНР	1,8	6,0	5,9	2,1	45
РНА	3,5	11,1	9,3	3,2	40
АНФ	3,7	5,5	5,2	1,5	71
<i>Гуминовые вещества, модифицированные с помощью 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов</i>					
СНР-ІРТMS-100	2,5	8,5	7,3	2,6	34
СНС-ІРТMS-100	3,4	13,7	11,8	3,2	60
СНС-ІРТES-100 <sup>(2)</sup>	2,6	14,5	13,4	3,2	59
РНА-ІРТMS-100	3,2	12,1	11,2	3,5	41
АНФ-ІРТES-100 <sup>(2)</sup>	2,6	11,2	10,9	3,4	35

<sup>(1)</sup> Синтез препарата проводили в ацетонитриле.

<sup>(2)</sup> Синтез препарата проводили в ДМФА.

Для всех модифицированных препаратов наблюдается увеличение средневесовой молекулярной массы по сравнению с исходными гуминовыми веществами.

Увеличение средневесовой молекулярной массы для препарата СНР-ІРТMS-100, полученного в ацетонитриле, оказалось не столь существенным, как для препарата СНS-ІРТMS-100, полученного в ДМФА. Причиной этого может являться как неполное прохождение реакции с участием СНР в среде ацетонитрила, так и меньшее содержание фенольных групп в структуре СНР по сравнению с СНS.

Малое изменение полидисперсности модифицированных ГВ в сравнении с исходными ГВ свидетельствует о получении при модификации однородных веществ с равномерно введенными функциональными органосиланами.

Таким образом, использование изоцианатосиланов для модификации ГВ позволяет получать гуминовые производные, содержащие алкоксисилильные группы в своей структуре. При этом изоцианатогруппа модификатора вступает в реакцию только с фенольными группами ГВ, оставляя карбоксильные группы свободными. Более тонкое регулирование содержания функциональных групп силилированных ГВ можно осуществлять, используя для модификации заданное количество алкоксисилана, меньшее эквимолярному.

\* \* \*

Проведенные исследования полученных алкоксисилильных производных ГВ показали, что использование всех четырех описанных органосиланов позволяет вводить в структуру ГВ алкоксисилильные фрагменты. При этом использование АРТS позволяет оставлять свободными фенольные группы ГВ, а GРТS, ІРТMS и ІРТES – карбоксильные группы ГВ.

На следующем этапе работ была изучена сорбционная способность полученных производных по отношению к кремнийсодержащим минералам.

## **2.5. Изучение сорбционной способности алкоксисилильных производных гуминовых веществ на минеральных поверхностях**

### **2.5.1. Иммобилизация алкоксисилильных производных гуминовых веществ на силикагеле в безводной среде**

В связи с тем, что основной целью модификации ГВ было получение реагентов, способных сорбироваться на поверхности кремнийсодержащих поверхностей, то одной из наиболее важных характеристик полученных производных

является их сорбционная способность на минеральных поверхностях, которая определяется как количество ГВ, иммобилизованных на 1 г силикагеля.

Для доказательства способности полученных препаратов сорбироваться на поверхности силикагеля была проведена иммобилизация модифицированных ГВ на силикагеле в безводной органической среде (на примере препарата СНР-АPTS-100). Методика проведения реакции представлена в экспериментальной части.

Для проведения иммобилизации силикагель и препарат СНР-АPTS-100 осушали методом азеотропной отгонки с толуолом. Затем суспендировали гуминовый препарат в безводном ДМФА, добавляли силикагель и перемешивали при нагревании до завершения реакции. При этом силикагель приобретал коричневую окраску.

Выделенный препарат получил шифр СНР-АPTS-Si<sub>(ДМФА)</sub>. Для количественной оценки сорбционной способности СНР-АPTS, иммобилизованный препарат был проанализирован с помощью элементного анализа.

**Элементный анализ.** Элементный состав и атомные соотношения Н/С и N/C препаратов СНР, СНР-АPTS-100 и СНР-АPTS-Si<sub>(ДМФА)</sub> приведены в табл. 2.23.

**Таблица 2.23**

Содержание элементов (%) и атомные соотношения в препаратах СНР, СНР-АPTS-100 и СНР-АPTS-Si<sub>(ДМФА)</sub>

Препарат	Элементный состав, (%)				Зольность, (%)	Атомные соотношения	
	С	Н	N	Si		Н/С	С/N
СНР-АPTS-100	61,8	7,40	6,72	8,25	18	1,43	11
СНР-АPTS-Si <sub>(ДМФА)</sub>	13,4	5,03	6,51	-	66	1,12	12

Из данных элементного анализа было рассчитано количество ГВ, иммобилизованных на 1 г силикагеля. Методика расчета представлена в экспериментальной части. Количество иммобилизованных ГВ составило 276 мг на 1 г силикагеля.

Следует отметить, что рассчитанное количество иммобилизованных на чистом силикагеле ГВ (276 мг на 1 г силикагеля) совпадает с ранее найденным количеством ГВ, иммобилизованных на модифицированном силикагеле (269 мг на 1 г силикагеля). Таким образом, использование алкоксисилильных производных ГВ для

иммобилизации на силикагеле дает сравнимые результаты с иммобилизацией немодифицированных ГВ на Si-APTS.

Для определения строения полученного вещества был проведен ИК-спектроскопический анализ полученного соединения.

**ИК-спектроскопическое исследование.** Для исследования функционально-группового состава препарата СНР-APTS-Si<sub>(ДМФА)</sub> использовали ИК-спектроскопию.

На рис. 2.29 представлены ИК-спектры чистого силикагеля, СНР-APTS-100 и СНР-APTS-Si<sub>(ДМФА)</sub>.

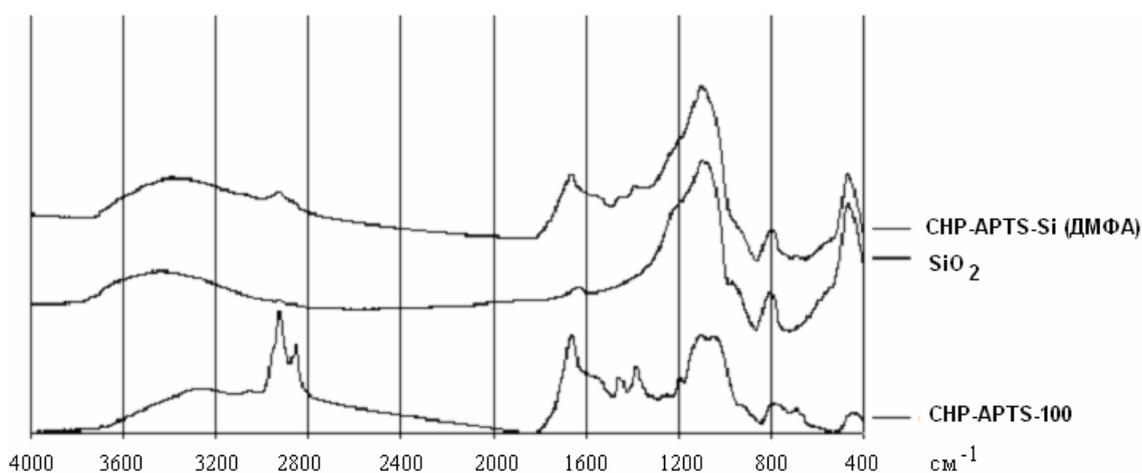


Рис. 2.29. ИК-спектры исходного силикагеля, СНР-APTS-100 и СНР-APTS-Si<sub>(ДМФА)</sub>

На спектре СНР-APTS-Si<sub>(ДМФА)</sub> присутствуют полосы, характерные как для APTS модифицированных ГВ, так и для силикагеля. Полосы в спектре СНР-APTS-Si<sub>(ДМФА)</sub> в интервале 2940-2845 см<sup>-1</sup> свидетельствуют о наличии (-CH<sub>2</sub>-) связей. Амидные связи проявляются в спектре в виде пика при 1690 см<sup>-1</sup>. Полосы в интервале 1090-1020 см<sup>-1</sup> отвечают за колебания связей Si-O-C и Si-O-Si. Это свидетельствует о том, что модифицированные ГВ иммобилизовались на поверхности силикагеля.

Таким образом, показана принципиальная возможность иммобилизации APTS-модифицированных ГВ на силикагеле. Однако для установки гуминовых проницаемых реакционных барьеров в загрязненных водоносных горизонтах необходимо, чтобы гуминовые производные иммобилизовались на кремнийсодержащих поверхностях из водной среды. Поэтому далее были проведены исследования по изучению сорбции алкоксисилильных производных ГВ на силикагеле из водного раствора.

### 2.5.2. Иммуобилизация алкоксисилильных производных гуминовых веществ на силикагеле из водной среды

Для характеристики сорбционных свойств модифицированных ГВ в водной среде были получены изотермы сорбции модифицированных препаратов на силикагеле. Схема реакции представлена на рис. 2.30.

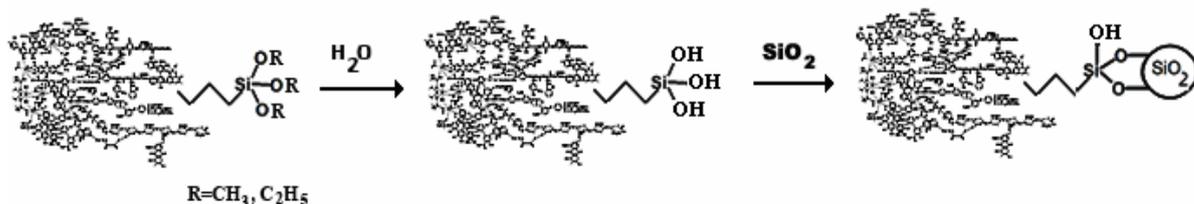


Рис. 2.30. Схема реакции иммобилизации модифицированных гуминовых веществ на силикагеле из водной среды

На первом этапе этого исследования была определена кинетика сорбции модифицированных ГВ на силикагеле. Для этого готовили водные растворы препаратов с концентрацией 0,1 г/л и вносили в них навеску силикагеля 0,1 г. Выход равновесной концентрации ГВ на плато определяли спектрофотометрически. На рис. 2.31 представлена зависимость оптической плотности раствора от времени проведения эксперимента для препарата СНР-АРТС-100.

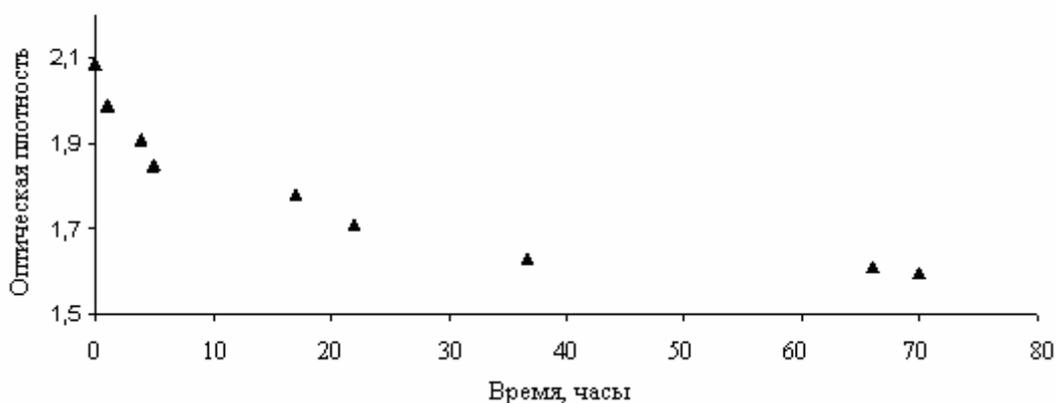


Рис.2.31. Зависимость оптической плотности водного раствора СНР-АРТС-100 в присутствии силикагеля от времени ( $\lambda=254$  нм)

Как видно из приведенного рисунка, кинетическая кривая сорбции СНР-АРТС-100 на силикагеле выходит на плато по истечению двух суток. Аналогичное значение кинетики сорбции было получено для препаратов, модифицированных с помощью

других органосиланов. Поэтому при съемке всех изотерм время установления сорбционного равновесия принимали равным двум суткам.

Для получения изотерм сорбции готовили растворы препаратов с концентрациями в интервале от 0,01 до 5,5 г/л и вносили в них точные навески силикагеля – 0,1г. По истечению двух суток измеряли оптическую плотность растворов и рассчитывали концентрацию ГВ в растворе, используя калибровочный график. По полученным данным строили изотермы сорбции модифицированных препаратов на силикагеле.

На рис. 2.32 представлены изотермы сорбции для препаратов СНР, СНР-АРТС-100, СНР-ГРТС-100 и СНР-ИРТС-100.

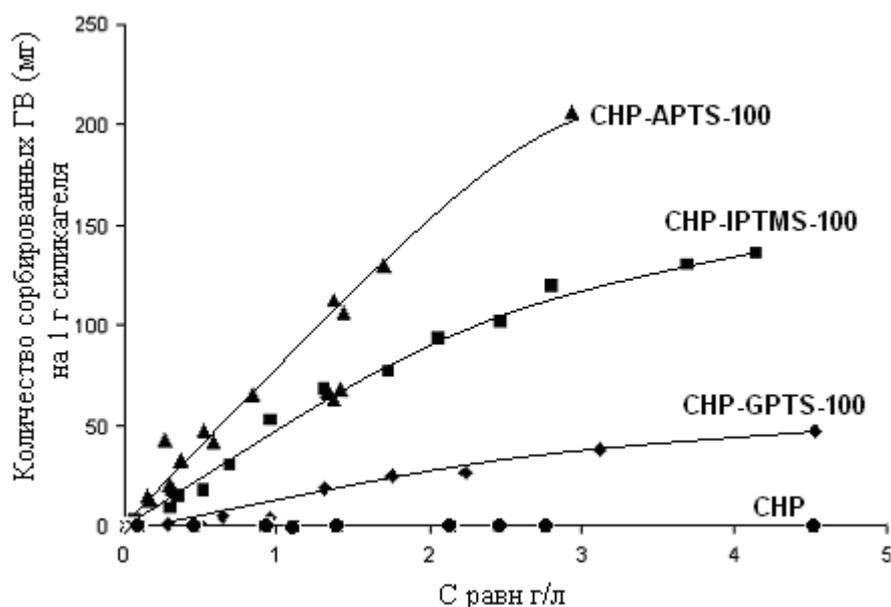


Рис.2.32. Изотермы сорбции препаратов СНР, СНР-АРТС-100, СНР-ГРТС-100 и СНР-ИРТС-100 на силикагеле из водного раствора

Из представленного рисунка следует, что немодифицированный препарат СНР не сорбируется на силикагеле. Аналогичные результаты были получены для других исходных препаратов гуминовых веществ.

Из приведенных изотерм видно, что препарат СНР, модифицированный с помощью АРТС (СНР-АРТС-100) обладает более высокой сорбционной способностью, чем СНР-ИРТС-100, а у препарата СНР-ГРТС-100 самая низкая сорбционная способность. Это связано с тем, что содержание карбоксильных групп в СНР, с которыми реагирует АРТС, выше, чем гидроксильных, вступающих в реакцию с ГРТС и ИРТС. Следовательно, количество введенных метоксисилильных групп, а

значит и сорбционная способность препарата СНР, модифицированного с помощью АРТС, выше.

На рис. 2.33 представлены изотермы сорбции АРТС-модифицированных препаратов с разной степенью модификации. Из представленных изотерм видно, что с увеличением степени модификации ГВ возрастает их сорбционная способность.

Для препаратов АНФ-АРТС-100 и АНФ-ИРТЕС-100 изотермы сорбции не снимали по причине малого количества полученных веществ. Для этих препаратов вместо полной изотермы было снято по одной точке с исходными концентрациями растворов 5,5 г/л из которых рассчитали максимальную сорбцию полученных препаратов.

Изотермы остальных препаратов представлены в прил. 9, рис. 1-4.

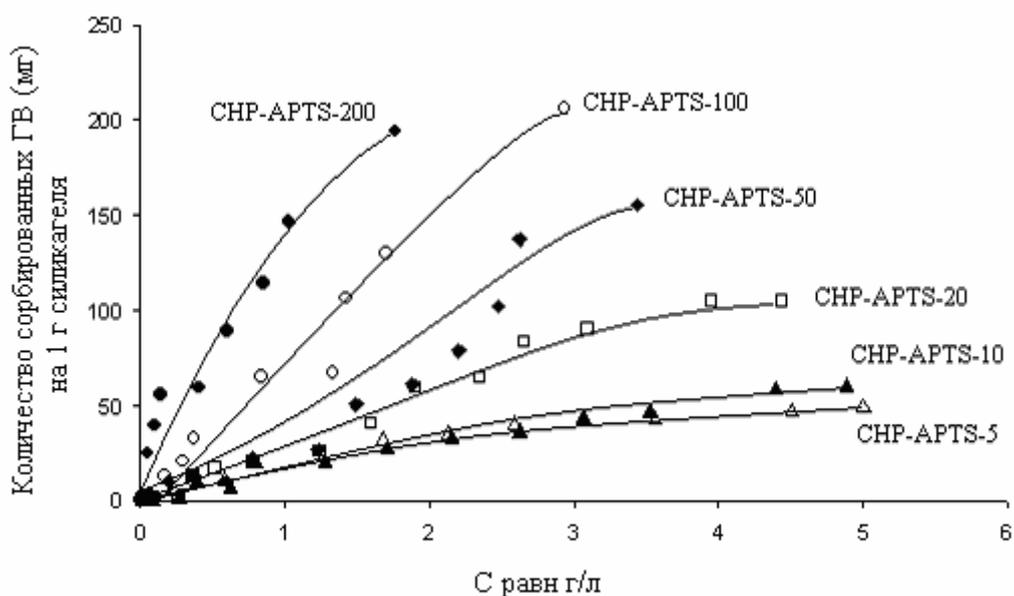


Рис.2.33. Изотермы сорбции АРТС-модифицированных препаратов с разной степенью модификации на силикагеле из водного раствора

Из полученных изотерм определяли максимальное количество иммобилизованных гуминовых веществ на 1 г силикагеля (табл. 2.24).

Для подтверждения необратимости процесса сорбции алкоксисилильных производных ГВ на силикагеле проводили дополнительные исследования. Иммобилизованные на силикагеле ГВ отделяли от раствора центрифугированием. Часть каждого препарата промывали три раза фосфатным буфером (рН=6,8), другую часть оставляли непромытой. В обоих полученных препаратах определяли содержание органического углерода. Количества иммобилизованных ГВ и

содержание углерода в препаратах до и после промывания представлены в табл. 2.24. Имобилизованные на силикагеле препараты обозначали, добавляя приставку (-Si) к основному шифру.

Таблица 2.24

Характеристики сорбционной способности алкоксисилильных производных гуминовых веществ

Препарат	$Q^{(1)}$ (мг)	Содержание углерода до промывания, %	Содержание углерода после промывания, %
<i>APTS-модифицированные препараты ГВ</i>			
АНФ-APTS-100-Si	230	10,5	10,4
РНА-APTS-100-Si	232	10,9	10,7
СНР-APTS-5-Si	60	1,0	1,0
СНР-APTS-10-Si	50	1,1	1,1
СНР-APTS-20-Si	113	2,2	2,2
СНР-APTS-50-Si	155	4,7	4,6
СНР-APTS-100-Si	210	9,2	9,1
СНР-APTS-200-Si	194	11,0	10,8
СНР-APTS-20-Si (диоксан)	125	3,5	3,5
<i>GPTS-модифицированное препараты ГВ</i>			
СНР-GPTS-100-Si	47	3,5	3,4
<i>IPТMS-, IPТES-модифицированные препараты ГВ</i>			
СНР-IPТMS-100-Si <sup>(2)</sup>	135	6,2	6,1
СНС-IPТMS-100-Si <sup>(2)</sup>	6	-	-
СНС-IPТES-100-Si <sup>(2)</sup>	8	-	-
СНС-IPТMS-100-Si <sup>(3)</sup>	298	10,8	10,2
СНС-IPТES-100-Si <sup>(3)</sup>	269	10,7	10,5
РНА-IPТMS-100-Si <sup>(3)</sup>	190	7,0	7,1
АНФ-IPТES-100-Si <sup>(3)</sup>	170	7,2	6,9
<i>Прокаленные препараты</i>			
СНР-APTS-20-Si(T)	143	3,6	3,6
СНР-APTS-50-Si(T)	201	10,2	9,8
СНР-APTS-100-Si(T)	267	10,1	10,1
<i>Сокращение времени проведения синтеза</i>			
СНР-APTS-20 (7 часов)-Si	117	-	-
СНР-APTS-20 (4 часа)-Si	81	-	-
СНР-APTS-20 (2 часа)-Si	72	-	-

<sup>(1)</sup> максимальное количество ГВ, иммобилизованных на 1 г силикагеля;

<sup>(2)</sup> Синтез препарата проводили в ацетонитриле;

<sup>(3)</sup> Синтез препарата проводили в ДМФА.

Содержание органического углерода в препаратах до и после промывания практически не меняется, что свидетельствует о необратимости процесса сорбции

алкоксисилильных производных ГВ на поверхности силикагеля. Количество органического углерода в иммобилизованных препаратах достигает 11%, что превышает данный показатель для самых богатых органическим веществом почв – черноземов (7%). Как следствие, иммобилизованные на силикагеле ГВ могут быть использованы в качестве искусственных почв.

С увеличением степени модификации АPTS-модифицированных препаратов увеличивается и их сорбционная способность. Однако характер полученной взаимосвязи был нелинейным. Так, при уменьшении степени модификации со 100% до 20% (в пять раз), наблюдалось уменьшение сорбционной способности всего в 2 раза. При этом препарат СНР-АPTS-100 содержал 0,4 ммоль/г свободных карбоксильных групп, а СНР-АPTS-20 – 1,09 ммоль/г (табл. 2.11). Это позволило сделать вывод о том, что оптимальная степень модификации с использованием АPTS составляет 20%, так как в этом случае алкоксисилильные производные ГВ обладают высокой сорбционной способностью и содержат свободные карбоксильные группы, необходимые для связывания экотоксикантов.

Сорбционная способность препаратов АНФ-АPTS-100 и РНА-АPTS-100 была выше, чем у препарата СНР-АPTS-100. Это может быть связано с большим содержанием карбоксильных групп в структуре исходных РНА и АНФ по сравнению с СНР.

При приготовлении растворов препарата СНР-АPTS-200 с концентрациями 5 и 5,5 г/л часть вещества осталась нерастворенной. Причиной меньшей растворимости этого препарата может являться высокое содержание метоксисилильных групп в структуре данного препарата, которое было вызвано сополимеризацией метоксисилильных групп в составе ГВ с избытком АPTS во время проведения реакции модификации. Ввиду плохой растворимости препарата СНР-АPTS-200 в области высоких концентраций его сорбция оказалась ниже, чем у препарата СНР-АPTS-100.

Проведенные исследования показали, что сорбционные способности АPTS-модифицированных препаратов, полученных в ДМФА (113 мг на 1 г силикагеля) и в диоксане (125 мг на 1 г силикагеля), оказались сравнимы. Таким образом, использование диоксана в качестве растворителя для данного синтеза является более

предпочтительным, так как он, в отличие от ДМФА, не связывается с алкоксисилильными производными ГВ.

Сорбция прокаленных препаратов модифицированных ГВ выше, чем у непрокаленных в среднем на 25%. Это можно объяснить тем, что во время прокаливания из препарата удаляется связанный ДМФА. Потеря массы при прокаливании составляет около 15%. Следовательно, удельный вес ГВ в навеске прокаленного препарата выше, чем в навеске непрокаленного. Поэтому навески для приготовления растворов прокаленных ГВ содержали большее количество ГВ, чем навески непрокаленных препаратов, что, в свою очередь, способствовало увеличению сорбции прокаленных препаратов ГВ.

Сокращение времени синтеза от 20 до 2 и 4 часов привело к уменьшению количества введенных алкоксисилильных групп в структуру ГВ. Как следствие, сорбционная способность этих веществ ниже, чем для препарата, синтезированного в течение 20 часов. Вещество, полученное в течение 7 часов, обладает сорбционной способностью, сравнимой с препаратом, полученным за 20 часов.

Причиной низкой сорбции препарата СНР-GPTS-100 является побочная реакция полимеризации GPTS, описанная ранее. В результате указанного побочного процесса алкоксисилильные группы могли распределиться неравномерно в структуре ГВ. Поэтому велика вероятность того, что часть ГВ осталась немодифицированной. Несмотря на это, количество иммобилизованного на силикагеле препарата СНР-GPTS-100 (47 мг на 1 г силикагеля) сопоставимо с количеством ГВ, иммобилизованных на эпокси-модифицированном силикагеле (54 мг на 1 г силикагеля) [93].

Препарат СНР-ІРТMS-100 проявил довольно высокую сорбционную способность (135 мг/г), однако количество иммобилизованного СНS-ІРТMS-100, полученного в ДМФА, превысило это значение почти в два раза (298 мг/г). Причиной этого является большее содержание фенольных групп в препарате СНS нежели чем в СНР.

Количества иммобилизованных ГВ на силикагеле с использованием препаратов СНS-ІРТMS-100 и СНS-ІРТЕS-100 оказались близкими по значению. Этоксипроизводные являются более предпочтительными для практического использования с точки зрения экологии, так как в процессе гидролиза этоксисилильных групп

происходит выделение этилового спирта, который гораздо менее токсичен по сравнению с метиловым спиртом, выделяющимся при гидролизе метоксипроизводных. Кроме того, стоимость этоксиорганосиланов существенно ниже, чем метоксипроизводных. Следовательно, для получения водорастворимых гуминовых сорбентов предпочтительнее использовать этоксипроизводные функциональных органосиланов.

Препараты CHS-IP-TMS-100 и CHS-IP-TES-100, модифицированные в ацетонитриле, практически не сорбировались на силикагеле. Это подтверждает вывод о том, что в виду низкой растворимости препарата CHS в ацетонитриле реакции его модификации не прошли.

Сравнивая характеристики модифицированных препаратов, можно сделать вывод о том, что модификация с помощью изоцианатосиланов позволяет получить препараты с сорбционной способностью, сопоставимой с APTS-модифицированными препаратами. Но при этом, в отличие от APTS-модифицированных препаратов, модификация с помощью IP-TMS и IP-TES, оставляет карбоксильные группы гуминовых веществ свободными, что сохраняет их высокую комплексообразующую способность по отношению к ионам металлов и определяет перспективность их использования для очистки грунтовых вод, загрязненных тяжелыми металлами.

Количества модифицированных ГВ, иммобилизованных на силикагеле из водной среды, немного ниже, чем при использовании методики иммобилизации ГВ на модифицированном силикагеле в среде органического растворителя, описанной ранее. Так, сорбция препаратов СНР-АPTS-100, РНА-АPTS-100 и СНS-IP-TMS-100 составляет 210, 232 и 298 мг/г, соответственно. В то же время метод иммобилизации ГВ на модифицированных силикагелях, описанный ранее в главе 2.2 позволял иммобилизовать 269, 331 и 312 мг/г ГВ для СНР, РНА и СНS, соответственно. Таким образом, эти два метода сравнимы по результату, однако методика с использованием алкоксисилильных производных ГВ позволяет проводить иммобилизацию из водной среды, что позволяет использовать эти препараты в природных условиях, в частности, для создания проницаемых реакционных барьеров в водоносных горизонтах.

Для иммобилизованных на силикагеле ГВ были сняты ИК-спектры. ИК-спектры всех иммобилизованных препаратов характеризовались схожим набором пиков. На рис. 2.34 представлен ИК спектр препарата СНР-АPTS-100-Si. Для

сравнения на том же рисунке представлен спектр препарата, полученного по методу прямой иммобилизации на аминированном силикагеле Si-APTS-CHP. Спектры остальных иммобилизованных препаратов представлены в прил. 10.

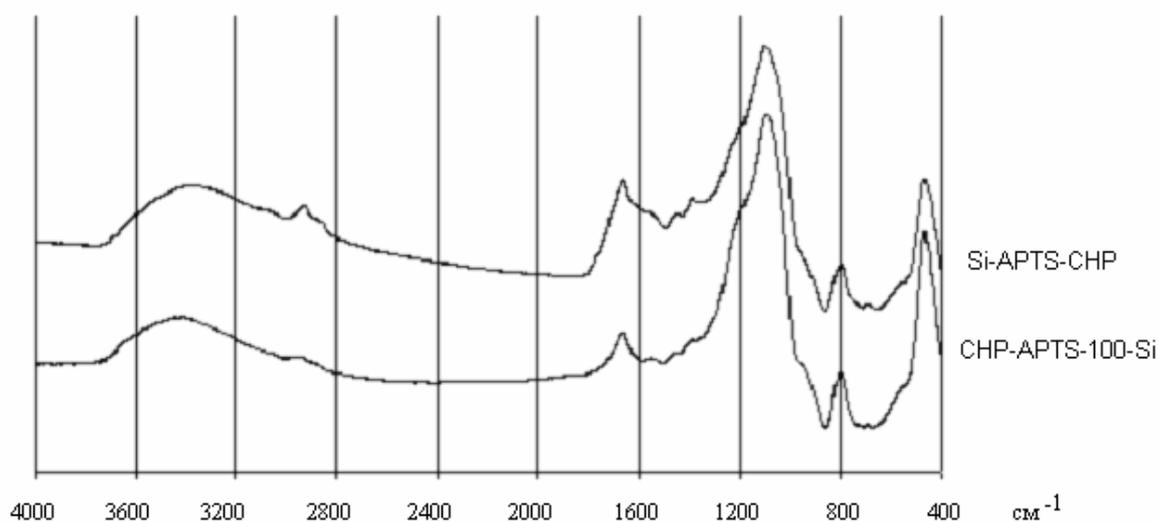


Рис.2.34. ИК-спектры препаратов CHP-APTS-100-Si и Si-APTS-CHP

Как видно из рис. 2.34, ИК-спектр ГВ, иммобилизованных из водной среды (CHP-APTS-100-Si), не имеет существенных отличий от спектра ГВ, иммобилизованных на модифицированном силикагеле (Si-APTS-CHP). Это свидетельствует о том, что в результате иммобилизации модифицированных ГВ на силикагеле из водного раствора получаются вещества, строение которых идентично строению препаратов, полученных путем иммобилизации ГВ на модифицированном силикагеле.

\* \* \*

Таким образом, комплекс проведенных исследований показал перспективность метода направленной химической модификации для получения гуминовых производных с заданными свойствами. Полученные алкоксисилильные производные ГВ растворимы в водных растворах щелочей и обладают высокой сорбционной способностью по отношению к силикагелю в условиях водной среды.

Далее была оценена эффективность связывания иммобилизованными на силикагеле ГВ различных типов экотоксикантов.

## **2.6. Оценка перспективности применения алкоксисилильных производных гуминовых веществ в природоохранных технологиях**

Для доказательства возможности использования алкоксисилильных производных ГВ в качестве реагентов для различных рекультивационных технологий, были выполнены исследования по оценке сорбционной способности препаратов в отношении эндотоксина - органического токсиканта микробиального происхождения и плутония – представителя актинидов, обладающих высокой радиотоксичностью по отношению к живым организмам. Соответствующие исследования были выполнены совместно с факультетом почвоведения МГУ, Институтом органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН и с кафедрой радиохимии химического факультета МГУ.

### **2.6.1. Изучение сорбции липополисахарида на иммобилизованных на силикагеле алкоксисилильных производных гуминовых веществ**

Одной из основных проблем охраны окружающей среды является ее загрязнение грамм-негативными бактериями, в частности, кишечной палочкой. При этом клеточная стенка грамм-негативных бактерий содержит липополисахарид (ЛПС), называемый эндотоксином. Эндотоксин является высокотоксичным веществом, подавляющим иммунную систему человека и обуславливающим ряд патологических состояний от желудочно-кишечных расстройств до респираторных заболеваний и лихорадок. Часто при изменении внешних условий бактерии погибают, при этом ЛПС высвобождается из клеточных стенок и поступает в окружающую среду [152].

Ввиду актуальности проблемы очистки окружающей среды от эндотоксина ЛПС была изучена связывающая способность модифицированных ГВ по отношению к ЛПС. Для экспериментов использовали липополисахарид, выделенный из культуры кишечной палочки *Escherichia coli*. Работа выполнялась совместно с к.х.н. Е.А. Цветковой, ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН и к.б.н. Н.А. Куликовой, факультет почвоведения МГУ.

Сорбцию ЛПС на препарате СНР-АPTS-100-Si изучали методом изотерм. Методика эксперимента описана в экспериментальной части.

Полученные изотермы сорбции ЛПС на исходном силикагеле и на иммобилизованных ГВ представлены на рис. 2.35.

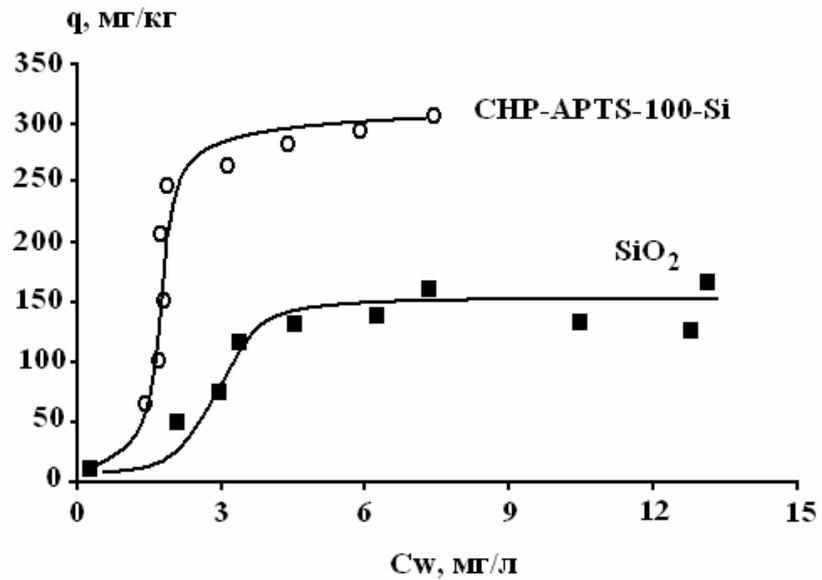


Рис.2.35. Изотермы сорбции ЛПС на исходном силикагеле и иммобилизованных на силикагеле ГВ

Как видно из рис. 2.35, полученная изотерма сорбции ЛПС на исходном силикагеле имеет L-тип, описываемый изотермой Лэнгмюра. Изотерма сорбции ЛПС на препарате  $CHP-APTS-100-Si$  принадлежит к S-типу с пологим уклоном в области низких концентраций и перегибом в диапазоне равновесных концентраций ЛПС 1-3 мкг/мл. Подобный тип изотерм наблюдается в случаях, когда молекулы сорбата не обладают высоким сродством к поверхности сорбента до тех пор, пока не происходит значительного заполнения поверхности последнего. При достижении необходимого уровня заполнения поверхности характер изотермы меняется и начинается резкое увеличение сорбции. Указанное явление связано с изменением свойства поверхности сорбента под действием сорбата или с взаимодействием сорбата с ранее сорбированными молекулами. Можно предположить, что в случае сорбции ЛПС на модифицированном силикагеле в диапазоне концентраций 1-3 мг/л происходит смена механизма сорбции. По-видимому, сначала происходит сорбция ЛПС на участках силикагеля, не занятых ГВ, а затем начинается сорбция ЛПС непосредственно на ГВ, пришитых к силикагелю.

Для описания полученных изотерм использовали модифицированное уравнение Лэнгмюра, которое учитывает зависимость коэффициента распределения от степени заполнения поверхности:

$$q = Q_{max} \left( \frac{(K_d e^{-2bq} C_w)}{1 + (K_d e^{-2bq} C_w)} \right) \quad (2.1)$$

где  $q$  – количество сорбированного ЛПС на иммобилизованных ГВ (мг/кг),  $C_w$  – равновесная концентрация ЛПС (мг/л),  $Q_{max}$  – максимальная адсорбция (мг/кг),  $K_d$  – коэффициент распределения (л/мг),  $b$  – параметр, характеризующий сродство сорбента к сорбату.

Рассчитанные значения максимальной сорбции ЛПС составили  $150 \pm 30$  и  $300 \pm 10$  мг/кг для чистого силикагеля и иммобилизованных ГВ, соответственно, что указывает на значимые увеличение сорбционной способности СНР-АPTS-100-Si по сравнению с исходным силикагелем.

Таким образом, была доказана принципиальная возможность использования алкоксисилильных производных ГВ для связывания органических экотоксикантов, в частности ЛПС.

### **2.6.2. Оценка сорбционной способности алкоксисилильных производных гуминовых веществ, иммобилизованных на силикагеле, по отношению к актинидам**

Оценку эффективности иммобилизованных алкоксисилильных производных ГВ проводили по отношению к наиболее подвижному и высокотоксичному актиниду – Pu (V). В экспериментах использовали иммобилизованные на силикагеле АPTS-модифицированные ГВ (СНР-АPTS-100-Si, СНР-АPTS-50-Si и СНР-АPTS-20-Si) с различными степенями модификации: 100, 50 и 20, соответственно. При этом преследовали цель – определить степень модификации, обеспечивающую максимальную сорбцию исследуемых актинидов на иммобилизованных алкоксисилильных производных.

Радиохимический блок работ выполняли совместно с аспиранткой ГЕОХИ РАН Щербиной Н.С.

Полученные результаты представлены на рис. 2.36. Как видно из экспериментальных зависимостей, все иммобилизованные алкоксисилильные производные ГВ обладали гораздо более высокой сорбционной способностью по отношению к Pu(V), чем немодифицированный силикагель. При этом наибольшей сорбционной способностью характеризовались препараты с меньшей степенью модификации - СНР-АPTS-20-Si и СНР-АPTS-50-Si, тогда как самая низкая сорбционная способность наблюдалась для препарата со 100%-ной степенью модификации - СНР-АPTS-100-Si. Данный факт можно объяснить участием

карбоксильных групп ГВ в связывании Pu(V): препарат с наименьшим количеством карбоксильных групп (CHP-APTS-100-Si) проявлял самую низкую связывающую способность к Pu(V).

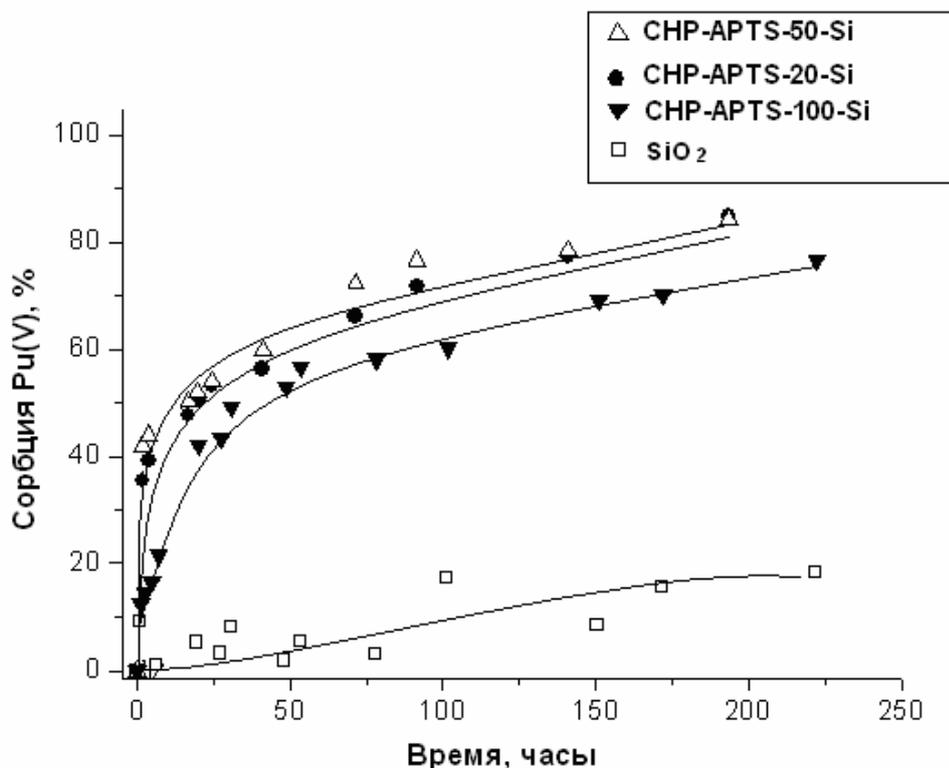


Рис.2.36. Кинетика сорбции Pu(V) на силикагеле и гуминовых производных, аэробные условия, pH 7,5;  $C(\text{Pu}) = 1,14 \cdot 10^{-8}$  М,  $C(\text{SiO}_2) = 0,35$  г/л,  $C(\text{CHA-APTS-Si}) = 0,35$  г/л

Сорбционное равновесие в системе Pu(V) – силикагель достигалась по истечению двух суток. В случае гуминовых производных, иммобилизованных на силикагеле, равновесие устанавливалось значительно дольше – в течение 250-300 часов и достигало ~ 80%. Эти результаты свидетельствуют о том, что в системе плутоний – иммобилизованные ГВ помимо сорбции происходит восстановление актинида. Известно, что редокс-трансформация для пар An(III)-An(IV) и  $\text{An(V)O}_2^+ - \text{An(VI)O}_2^{2+}$  происходит достаточно быстро, потому что кинетика этих переходов лимитирована только переносом электрона. Однако для пар An(IV)-An(V) кинетика редокс-трансформации лимитирована перестройкой кислородного окружения [233]. Таким образом, сорбция Pu(V) на иммобилизованных ГВ в данном случае лимитируется его восстановлением гуминовой пленкой, чего не наблюдается в случае чистого силикагеля.

Временной интервал продолжительностью в 250 часов был выбран в качестве времени экспозиции при проведении экспериментов по оценке максимальной сорбционной способности иммобилизованных на силикагеле алкоксисилильных гуминовых производных по отношению к Pu(V).

Полученные изотермы сорбции Pu(V) представлены на рис.2.37. Эксперименты проводили при pH 7,5 для того, чтобы система приблизительно соответствовала природным условиям. Сорбционные изотермы на гуминовых препаратах имели вид изотермы Лэнгмюра со слабо выраженным плато. Как и в кинетических экспериментах, самая низкая сорбция Pu(V) наблюдалась на немодифицированном силикагеле. При этом самая высокая сорбционная способность наблюдалась для препарата с 50% степенью модификации.

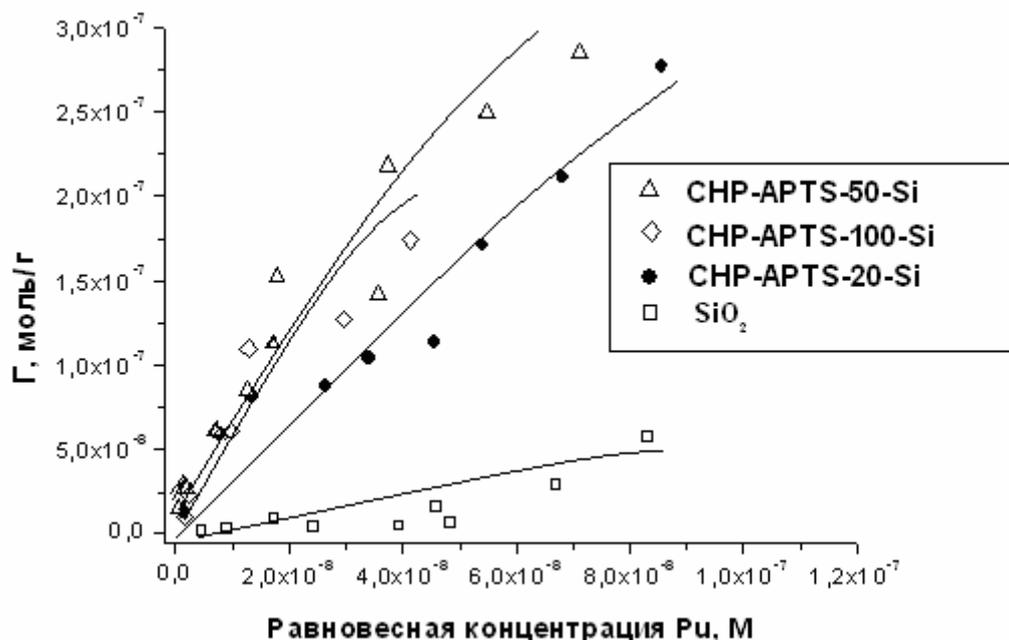


Рис.2.37. Изотерма адсорбции Pu(V) для силикагеля и ГВ, иммобилизованных на силикагеле; аэробные условия,  $C(\text{SiO}_2) = 0,35$  г/л,  $C(\text{CHA-APTS-SiO}_2) = 0,35$  г/л, pH 7,5

Из проведенных экспериментов можно сделать вывод, что для обеспечения высокой эффективности алкоксисилильных производных в мероприятиях по выведению растворенных актинидов наиболее предпочтительным является использование производных с невысокой степенью модификации – 20-50%. Указанный интервал степеней модификации обеспечивает и большую экономическую целесообразность применения функциональных органосиланов для модификации ГВ.

Помимо выбора степени модификации, еще одним важным фактором для практического применения разработанных производных для очистки загрязненных сред является устойчивость поверхностных комплексов радионуклидов с иммобилизованными гуминовыми производными. При этом особый интерес представляет устойчивость образовавшихся комплексов в присутствии растворенных гуминовых веществ. Ответ на этот вопрос исключительно важен, так как позволяет предсказать поведение сорбированных радионуклидов в случае увеличения содержания гуминовых веществ в обработанных природных средах.

В связи с этим следующий блок экспериментов был посвящен изучению десорбции плутония с поверхности гуминовых производных, иммобилизованных на силикагеле.

Результаты эксперимента по десорбции плутония представлены в виде зависимостей доли десорбированного радионуклида от времени контакта твердой фазы с раствором ГВ. На рис. 2.38 представлена зависимость для десорбции плутония раствором СНР при различных рН..

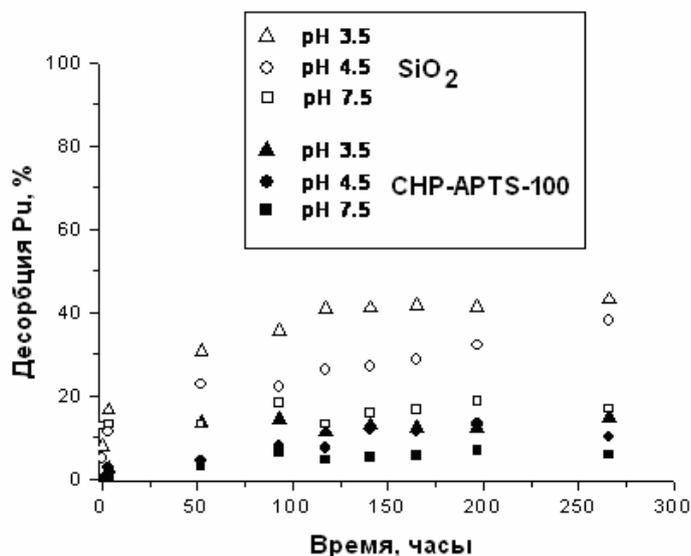


Рис. 2.38. Кинетика десорбции Pu (V) раствором СНР с препарата СНР-АРТS-100-Si (черные значки) и SiO<sub>2</sub> (белые значки); анаэробные условия,  $C(\text{СНР}) = 10 \text{ мг/л}$

Примечательно, что десорбция с поверхности немодифицированного силикагеля в четыре раза превышала таковую с поверхности ГВ, иммобилизованных на силикагеле. При этом десорбция увеличивалась с уменьшением рН раствора. Для

исследованного препарата СНР-АPTS-100-Si десорбция не превышала 10% и практически не зависела от рН среды.

Таким образом, можно заключить, что производные ГВ, иммобилизованные на силикагеле, обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к Pu(V) и способны эффективно удерживать плутоний даже в присутствии растворимого лиганда (например, растворенных гуминовых веществ), конкурирующего за связывание с плутонием.

Результаты сорбционных экспериментов показали, что иммобилизованные производные ГВ способны значительно увеличивать сорбционную способность силикагеля по отношению к пятивалентным актинидам. Особенно важно, что восстановление Pu(V) при контакте с поверхностным слоем ГВ приводит к образованию еще более прочного комплекса плутония с ГВ, и как следствие – к более прочному удерживанию плутония.

Можно предположить, что ГВ, модифицированные с помощью изоцианато- и эпоксисиланов будут проявлять сопоставимую или большую способность к связыванию актинидов, так как эти препараты содержат большее количество свободных карбоксильных групп, которые участвуют в связывании радионуклидов.

\* \* \*

Проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что алкоксисилильные производные гуминовых веществ могут быть использованы для создания проницаемых реакционных барьеров в природных водоносных горизонтах с целью очистки грунтовых вод. Иммобилизованные на кремний-содержащих минеральных поверхностях ГВ обладают высокой связывающей способностью как по отношению к органическим токсикантам, так и тяжелым металлам и радионуклидам. Это позволяет рассматривать полученные в работе алкоксисилильные производные ГВ как новый перспективный класс реагентов для применения в природоохранных технологиях, в частности, для установки ПРБ с целью очистки загрязненных грунтовых вод.

### 3. Экспериментальная часть

#### 3.1. Реактивы и оборудование

##### 3.1.1. Реактивы

**Выделение гуминовых веществ.** Для выделения гуминовых веществ из коммерческих препаратов и перевода их в протонированную форму использовали NaOH (ч.д.а.) и HCl (ч.д.а.).

Для выделения водного препарата ГВ использовали смолу “Амберлит XAD-2”. Смолу предварительно кондиционировали. Для этого ее кипятили в аппарате Сокслета последовательно с метанолом, ацетоном, гексаном, затем – снова с ацетоном и метанолом. Все растворители имели квалификацию ч.д.а. и использовались без дополнительной очистки. Для элюирования ГВ со смолы XAD-2 использовали раствор 0.1 М NaOH, приготовленный растворением навески твердой щелочи квалификации ч.д.а. в дистиллированной воде.

Для обессоливания ГВ вод использовали катионит КУ-23 (содержание ионогенных групп - 5 ммоль/г сухого препарата).

Обессоливание ГВ угля, выделенных из коммерческих препаратов, проводили с использованием целлюлозных диализных мембран с диаметром пор 14 кДа.

**Иммобилизация гуминовых веществ на модифицированных силикагелях.** В работе использовали силикагель (Merck) с размером частиц 0,063-0,1 мм и поверхностью 540 м<sup>2</sup>/г. Модификацию силикагеля проводили с помощью 3-аминопропилтриметоксисилана (APTS) 95% (Acros) и 3-изоцианатопропилтриметоксисилана (IPTMS) 95% (ABCR).

Толуол квалификации х.ч. очищали перегонкой на роторном испарителе с последующей осушкой и перегонкой над СаН<sub>2</sub> (ч). N,N-диметилформамид (ч.д.а.) осушали кипячением и перегонкой над ВаО (х.ч.).

**Модификация гуминовых веществ и модельных соединений гуминовых веществ с использованием функциональных органосиланов.** В качестве модельных соединений использовали 5-гидрокси-изофталевую кислоту 99% (Acros) и ванилиновую кислоту (х.ч.). Для модификации использовали 3-аминопропилтриметоксисилан (APTS) 95% (Acros), 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (GPTS) 97% (Acros),

3-изоцианатопропилтриметоксисилан (IPTMS) 95% (ABCR) и 3-изоцианатопропилтриэтоксисилан (IPTES) 95% (ABCR).

$N,N$ -диметилформаид (ч.д.а.) осушали кипячением и перегонкой над  $BaO$  (х.ч.). Бутанол-1 (х.ч.) и ацетонитрил (х.ч.) осушали кипячением над  $CaH_2$  (ч) с последующей перегонкой. Толуол квалификации х.ч. очищали перегонкой на роторном испарителе с последующей осушкой и перегонкой над  $Na$ . Высушенный над  $KOH$  (ч.д.а.) диоксан (х.ч.) перегоняли над  $CaH_2$  (ч). Дихлорметан (х.ч.) осушали и перегоняли над  $P_2O_5$  (х.ч.).

В качестве катализатора процесса раскрытия эпоксидного цикла в реакции модификации с помощью GPTS использовали трифторметансульфокислоту  $CF_3SO_3H$  (х.ч.).

**Определение содержания кислотных групп в исходных и модифицированных гуминовых веществах.** Для определения содержания кислотных групп в ГВ использовали свежеприготовленный из фиксанала 0,02 М раствор  $NaOH$  на бескарбонатной воде и раствор  $HCl$  (0,1 М), который также готовили из фиксанала.

Для титриметрического кальциево-ацетатного метода использовали  $Ca(CH_3COO)_2$  (х.ч.).

Для титриметрического баритового метода использовали  $BaO$  (х.ч.).

**ЯМР-спектроскопическое исследование.** Для растворения препаратов при снятии ЯМР спектров использовали дейтерированные растворители  $NaOD + D_2O$ ,  $MeOD$  и  $(CD_3)_2O$  изотопной чистоты 99+% фирмы Aldrich.

**Определение молекулярно-массовых характеристик исходных и модифицированных гуминовых веществ.** Для определения молекулярно-массовых характеристик ГВ использовали гель TOYOPEARL-50HW(S) (Япония). Для элюирования ГВ использовали 0.028 М фосфатный буфер (pH 6.8). Фосфатный буфер готовили из  $KH_2PO_4$  (х.ч.) и  $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$  (фарм). Для калибровки хроматографической колонки в качестве калибровочных веществ использовали полистиролсульфонаты натрия (молекулярные массы 4480, 14000, 20700, 45100 и 80840 Да).

**Изучение сорбционной способности алкоксисилильных производных гуминовых веществ.** В качестве кремнийсодержащей матрицы использовали силикагель (Merck) с размером частиц 0,063-0,1 мм и поверхностью  $540 \text{ м}^2/\text{г}$ . Для

оценки сорбционной способности модифицированных ГВ в органической среде в качестве растворителя использовали осушенный над ВаО (х.ч.) N,N-диметилформамид (ч.д.а.).

Фосфатные буферы для определения сорбционной способности модифицированных ГВ в водной среде готовили из  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (хч) и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (фарм).

Для растворения препаратов ГВ использовали 0,1 М NaOH, приготовленный растворением навески твердой щелочи квалификации ч.д.а. в дистиллированной воде. Для изменения рН раствора использовали растворы HCl (ч.д.а.) и NaOH (ч.д.а.).

**Изучение сорбции липополисахарида на иммобилизованных гуминовых веществах.** Для экспериментов использовали ЛПС, выделенный из культуры кишечной палочки *Escherichia coli*. Для приготовления растворов ГВ использовали NaCl (ч.д.а.). Для определения концентрации ЛПС использовали карбоцианиновый краситель (StainsAll, Aldrich).

**Изучение сорбции радионуклидов на иммобилизованных гуминовых веществах.** Для экспериментов использовали раствор Pu(V) (RIAR, Димитровград, Россия). Для изменения рН раствора использовали HCl (ч.д.а.) и NaOH (ч.д.а.).

### 3.1.2. Оборудование

Для проведения синтезов использовали нагревательную плитку с магнитной мешалкой Ika Werke MST Basic C.

Для высушивания образцов использовали роторный испаритель Laborota 4000.

Прокаливание образцов ГВ проводили в вакуумном сушильном шкафу Binder VD 23.

Для растворения твердых образцов ГВ использовали ультразвуковую баню Sonorex super RK102H.

Взвешивание образцов проводили на аналитических весах Scaltex SPB31.

Дистиллированная вода высокой степени очистки готовилась с использованием системы водоподготовки Millipore Simplicity 185.

Оптическую плотность растворов измеряли с помощью спектрофотометра “Cary 50 Probe” (Varian), оперирующего в видимой области (200-800 нм), оснащенного световодом и погружной кюветой с длиной оптического пути 0,5 см.

pH растворов измеряли с помощью pH-метра 713 pH Meter (Metrohm, Швейцария), оснащенного универсальным стеклянным электродом.

Перемешивание образцов для сорбционных экспериментов проводили на электрической ротационной мешалке (30 об./мин. макс.).

Центрифугирование проводили на центрифуге ОПн-8УХЛ4.2

Потенциометрическое титрование Са-ацетатным и баритовым методами проводилось на автотитраторе Metrohm модели 716 DMS Titrino (Metrohm, Швейцария), оснащенный стеклянным электродом.

Гель-хроматографическое фракционирование проводили на хроматографической системе Abimed. Система включала в себя: ВЭЖХ насос, автосамплер, стеклянную колонку ( $\varnothing 25$  мм, L = 20 см), спектрофотометрический УФ-детектор, плату АЦП для регистрации аналитического сигнала и регистрирующего компьютера. Колонку заполняли гелем TOYOPEARL-50HW(S) (Toso-Haas, Япония) с диапазоном фракционирования 4500-80 000 Да по полистиролсульфонатам.

Элементный состав препаратов ГВ определяли на элементном С, Н, N анализаторе фирмы Carlo Erba Strumentazione (Италия), модель – 1106. Содержание кремния определяли на анализаторе Specord M40 (Германия).

ИК-спектры регистрировали на ИК спектрометре с Фурье-преобразованием IR-200, ThermoNicolet (США).

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  регистрировали в 5-мм ЯМР-ампулах на приборе *Bruker Avance* 400 с рабочей частотой 100 МГц на ядрах  $^{13}\text{C}$ .

Определение концентрации радионуклидов проводили с использованием жидкостного сцинтилляционного счетчика LSC, TriCarb2700TR, Canberra Ind., Australia.

## 3.2. Техника экспериментов

### 3.2.1. Выделение гуминовых веществ

*Гуминовые вещества угля* были выделены из двух различных коммерческих препаратов гуматов калия: Powhumus (Humintech Ltd, Дюссельдорф, Германия) и Сахалинский гумат (Биомир 2000, Россия). Оба коммерческих гумата калия получены из леонардита, который представляет собой разновидность окисленного угля и является самым богатым сырьем для производства гуминовых препаратов [234]. Содержание ГВ в составе леонардита достигает 90%. Для получения ГВ из

коммерческих препаратов “Powhumus” и «Сахалинский гумат», навеску 50 г препарата растворяли в 5 л воды и оставляли на сутки для осаждения минеральной части. Затем раствор декантировали с осадка и подкисляли конц. HCl до pH 1-2. Осадок ГВ отделяли центрифугированием, затем его промывали несколько раз дистиллированной водой. Промытый препарат диализовали используя мембраны из целлюлозы с диаметром пор 14 кДа против дистиллированной воды до отрицательной реакции промывных вод на Cl<sup>-</sup> по AgNO<sub>3</sub>. Полученное вещество упаривали на роторном испарителе для получения препарата в твердом виде. Выделенные препараты хранили в эксикаторе над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Выход гуминовых веществ в среднем составлял 80%.

Выделенные препараты угля получили шифры СНР-Pow-05 (здесь и далее СНР) и СНС-НА-07 (здесь и далее СНС) для Powhumus и Сахалинского гумата соответственно.

*Гуминовые вещества речных вод* выделяли согласно методике [235]. Растворенное органическое вещество поверхностных вод на 60-80% состоит из гуминовых веществ [4]. Схема выделения ГВ из речных вод представлена на рис. 3.1.

ГВ выделяли из воды реки Истра, протекающей на западе московской области. Для выделения отбирали 500 л воды, которые были затем доставлены в лабораторию. Перед выделением ГВ, воду фильтровали через бумажные фильтры (с целью удаления механических примесей), а затем - через мембранные фильтры 0,45μm на воронке Бюхнера для удаления взвешенных веществ, присутствующих в природных водах. Затем воду подкисляли до pH 2 с помощью концентрированного раствора HCl для перевода ГВ в неионизированное состояние, что существенно повышало их гидрофобность. Подкисленную воду пропускали через колонку, заполненную сорбентом Amberlite XAD-2, представляющим собой сополимер полистирола с дивинилбензолом. При прохождении через сорбент, гидрофобизованные неионизированные ГВ сорбировались на гидрофобной смоле. Для снятия ГВ с сорбента колонку промывали концентрированным раствором NaOH. Полученный раствор обессоливали на колонке с катионообменной смолой КУ-23, после чего раствор упаривали на роторном испарителе для получения сухого препарата.

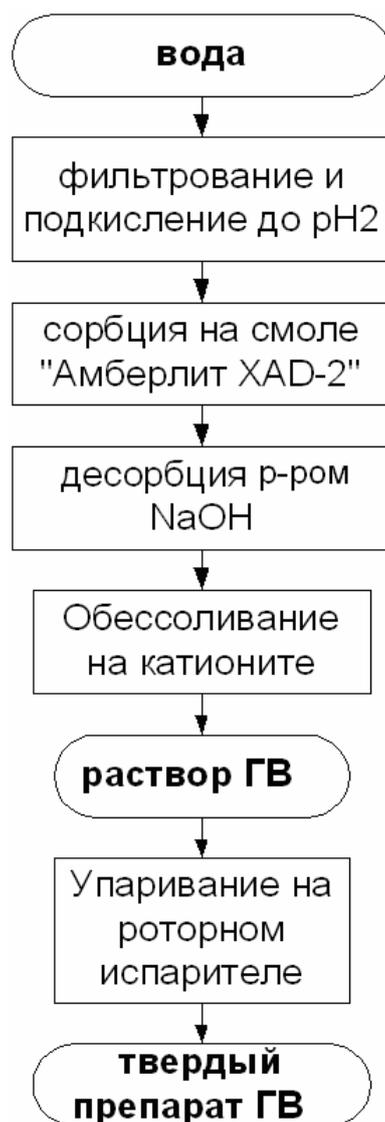


Рис.3.1. Схема выделения препарата ГВ из речной воды

Выделенный препарат получил шифр АНФ-IsX2-05 (здесь и далее АНФ). Масса полученного препарата составила 0,72 г.

\* \* \*

Твердые препараты выделенных ГВ угля и вод представляли собой аморфные порошки от темно-желтого до коричневого цвета, причем более светлая окраска была характерна для образца водного происхождения.

Исследование растворимости препаратов показало, что они практически нерастворимы в бензоле, хлороформе, хлористом метиле, пиридине, ТГФ, эфире, ограниченно растворимы в полярных апротонных растворителях (ДМСО и ДМФА) и дистиллированной воде, но обладают значительной растворимостью в растворах

щелочей (до 20 г/л). Препараты не имели фиксированных точек плавления и разлагались при нагревании свыше 150°C.

### **3.2.2. Осушка растворителей**

Реакции с участием функциональных органосиланов необходимо проводить в безводной среде. Даже небольшое количество воды может инициировать процесс полимеризации алкоксисилильных групп. По этой причине проводилась тщательная осушка всех используемых в реакциях растворителей.

С целью осушки, растворители кипятили над осушителями с обратным холодильником в течение двух часов, а затем отгоняли при нормальном давлении, собирая фракцию при температуре кипения соответствующего растворителя.

Осушенные растворители хранили в герметично закрытых сосудах.

### **3.2.3. Методики модификации силикагеля**

#### **3-аминопропилтриметоксисиланом и 3-изоцианатопропилтриметоксисиланом**

Модификацию силикагеля 3-аминопропилтриметоксисиланом (APTS) вели по методике, описанной в [92]. Модификация силикагеля с помощью 3-изоцианатопропилтриметоксисилана (IPTMS) в литературе не описана. Реакцию модификации силикагеля с помощью IPTMS проводили по методике, аналогичной для APTS.

Для осушки силикагеля в круглодонную колбу на 50 мл помещали навеску (4 г) силикагеля и заливали безводным толуолом. Из полученной смеси отгоняли азеотроп толуола с водой.

Так как аминированный силикагель чувствителен к присутствию углекислого газа воздуха, то синтез и все дальнейшие реакции с модифицированным силикагелем проводили в среде сухого аргона во избежание попадания CO<sub>2</sub> в реакционную смесь.

Силикагель, модифицированный с помощью изоцианатосилана, чувствителен к присутствию влаги. По этой причине его получение и все дальнейшие превращения также проводили в среде сухого аргона.

Навеску осушенного силикагеля (4г) помещали в прибор, состоящий из круглодонной колбы на 50 мл, капельной воронки, обратного холодильника и термометра и добавляли 15 мл безводного толуола. При постоянном перемешивании к реакционной смеси прикапывали через капельную воронку 3 мл APTS или IPTMS.

Реакции вели в течение двух часов при комнатной температуре в атмосфере аргона. После окончания реакции продукт выделяли центрифугированием (5 000 об/мин) и помещали в вакуумный шкаф, где его прокачивали при 120°C в течение 20 часов при давлении 2-3 мм.рт.ст. Модифицированные силикагели хранили в герметично закрытых бьюксах. Полученные продукты обозначали Si-APTS и Si-IPTMS. Выходы продуктов составили 95% и 97%, соответственно.

Количество привитого модификатора на единицу массы силикагеля рассчитывали по формуле:

$$q = \frac{C_{\text{мод. SiO}_2}}{(C_{\text{модификатор}} - C_{\text{мод. SiO}_2}) * M_{\text{r SiO}_2}}, \quad (3.1)$$

где:

$q$  – количество привитого модификатора на 1 г силикагеля (моль/г);

$C_{\text{мод. SiO}_2}$  – процентное содержание углерода в модифицированном силикагеле (%);

$C_{\text{модификатор}}$  – процентное содержание углерода в используемом для модификации функциональном органосилане (%); (APTS – 40,2%; IPTMS – 41,0%.)

$M_{\text{r SiO}_2}$  – молекулярная масса силикагеля, равная 60 г/моль.

#### **3.2.4. Методика иммобилизации гуминовых веществ на модифицированных силикагелях**

В связи с тем, что гуминовые вещества в равновесии с атмосферным воздухом содержат от 8 до 12 % гигроскопической воды, то все гуминовые препараты перед проведением реакции сушили методом отгонки азеотропа толуол-вода. К навеске ГВ приливали 50 мл сухого толуола и отгоняли азеотроп при нормальном давлении.

В круглодонную колбу на 100 мл, снабженную обратным холодильником, помещали 350 мг осушенных ГВ и 30 мл безводного ДМФА. К полученной суспензии добавляли 1 г Si-APTS или Si-IPTMS и еще 20 мл ДМФА. После этого реакционную смесь нагревали до 120°C и проводили реакцию иммобилизации ГВ при данной температуре и постоянном перемешивании в течение 20 часов. После окончания реакции продукт выделяли центрифугированием и промывали безводным ДМФА, до обесцвечивания супернатанта. Затем, силикагель с иммобилизованными на нем ГВ

промывали раствором NaCl и дистиллированной водой для удаления десорбированных ГВ. Высушенный в сушильном шкафу при 40 °С в течение 2 часов силикагель с необратимо сорбированными ГВ помещали в эксикатор над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не менее чем на 2-е суток. Выходы продуктов составили: Si-APTS-CHP – 94%, Si-APTS-РНА-98%, Si-IPТMS-CHS – 97%.

Расчет иммобилизованного количества ГВ на модифицированных силикагелях проводили по формуле:

$$m_{ГВ} = \frac{(C_{Si-APTS-ГВ} - C_{Si-APTS}) * m_{Si-APTS}}{(C_{ГВ} - C_{Si-APTS-ГВ})} \quad (3.2)$$

где:

$m_{ГВ}$  – масса ГВ, иммобилизованных на модифицированном силикагеле (г);

$C_{Si-APTS-ГВ}$  – содержание углерода в иммобилизованных на силикагеле ГВ (%);

$C_{Si-APTS}$  – содержание углерода в модифицированном органосиланами силикагеле (%);

$C_{ГВ}$  – содержание углерода в исходных ГВ (%);

$m_{Si-APTS}$  – масса модифицированного силикагеля, на котором иммобилизовали ГВ (г).

### 3.2.5. Методика модификации ароматических оксикислот функциональными органосиланами

Исходные ароматические оксикислоты были осушены методом азеотропной отгонки с безводным толуолом. В табл. 3.1 даны массы исходных оксикислот и количества используемых модификаторов. Используемые количества модификаторов были эквимольны содержанию функциональных групп в составе оксикислот. Так, количество IPТMS было эквимольно содержанию фенольных групп, а APTS – карбоксильных групп в ароматических оксикислотах.

Используемые в реакции растворители были предварительно тщательно осушены. Реакции модификации 5-гидрокси-изофталевой кислоты с помощью IPТMS проводили в ацетонитриле, с помощью APTS – в бутаноле и ДМФА. Реакции модификации ванилиновой кислоты с помощью APTS проводили в ДМФА.

Количества исходных реагентов в реакциях модификации ароматических оксикислот

Ароматическая оксикислота	Исходное количество оксикислоты (г)	Исходное количество модификатора (мл)	
		APTS	IP TMS
5-гидрокси-изофталевая кислота	2,00	4,00	2,30
Ванилиновая кислота	0,50	0,55	-

Прибор состоял из трёхгорлой круглодонной колбы на 100 мл, обратного холодильника, термометра и септы. Реакции проводили в среде аргона.

В круглодонную колбу помещали навеску осушенной оксикислоты и добавляли 30 мл сухого растворителя. К полученному раствору при перемешивании с помощью шприца через септу вводили рассчитанное количество модификатора. Затем, реакционную смесь кипятили в течение 8 часов для реакции с IP TMS и 20 часов для реакции с APTS. После окончания реакции растворитель отгоняли из реакционной смеси в вакууме (2-3 мм.рт.ст.), охлаждая приемник жидким азотом. Вакуум в системе компенсировали аргоном. Полученные вещества досушивали в вакуумном шкафу (10 атм.) при 50°C в течение 4 часов.

### 3.2.6. Методика модификации гуминовых веществ с помощью 3-аминопропилтриметоксисилана

Перед проведением реакции модификации все гуминовые препараты были тщательно осушены азеотропной отгонкой с толуолом. Модификацию гуминовых веществ с помощью 3-аминопропилтриметоксисилана проводили в приборе, состоящем из круглодонной колбы на 100 мл, обратного холодильника, термометра и капельной воронки. К раствору, приготовленному из точной навески ГВ и 60 мл осушенного ДМФА, при перемешивании прикапывали количество APTS, рассчитанное для каждого препарата ГВ, исходя из его функционального состава или необходимой степени модификации. В таблице 3.2 представлены количества APTS, использованные в синтезах для получения препаратов.

Количества APTS (мл на 1 г исходных ГВ), использованные в синтезах для получения модифицированных гуминовых препаратов

Препарат	Количество APTS (мл) на 1 г ГВ
АНФ-APTS-100	1,90
РНА-APTS-100	1,60
СНР-APTS-5	0,05
СНР-APTS-10	0,10
СНР-APTS-20	0,20
СНР-APTS-50	0,50
СНР-APTS-100	1,00
СНР-APTS-200	2,00

Затем, реакционную смесь грели при 120°C в течение 20 часов. Реакцию вели в среде сухого аргона. После окончания реакции ДМФА и избыток непрореагировавшего APTS отгоняли из реакционной смеси в вакууме (2-3 мм.рт.ст.), охлаждая приемник жидким азотом. Вакуум в системе компенсировали аргоном. Полученные вещества досушивали при нагревании на вакуумном насосе, а затем в вакуумном шкафу при 40°C в течение 4 часов. Полученные препараты растирали в агатовой ступке. Вещества хранили в герметично закрытых бюксах.

По аналогичной методике проводились синтезы по получению препарата СНР-APTS-20 в течение 2, 4 и 7 часов, а также синтез препарата СНР-APTS-20 в диоксане.

Расчет реальной степени модификации препарата СНР-APTS-200 проводили по формуле:

$$q = \frac{Si_{\text{СНР-APTS-200}} - Si_{\text{СНР}}}{Si_{\text{СНР-APTS-100}} - Si_{\text{СНР}}} \quad (3.3)$$

где:

$q$  – реальная степень модификации препарата СНР-APTS-200;

$Si_{\text{СНР-APTS-200}}$  – содержание кремния в препарате СНР-APTS-200 (%);

$Si_{\text{СНР}}$  – содержание кремния в препарате СНР (%);

$Si_{\text{СНР-APTS-100}}$  – содержание кремния в препарате СНР-APTS-100 (%).

### 3.2.7. Методика проведения реакции ДМФА с АPTS

В прибор, состоящий из круглодонной колбы на 100 мл, обратного холодильника, термометра и капельной воронки помещали 50 мл сухого ДМФА. При перемешивании через капельную воронку прикапывали 1 мл АPTS. Реакцию вели в течение 20 часов при 120°C. После окончания реакции из реакционной смеси отгоняли избыток ДМФА в вакууме (2-3 мм.рт.ст.), охлаждая приемник жидким азотом. Полученное соединение имело коричневую окраску. Масса полученного вещества составила 0,15 г.

### 3.2.8. Методика прокаливания АPTS-модифицированных препаратов гуминовых веществ

Навеску модифицированных ГВ в бюксе помещали в вакуумный шкаф. В течение 6 часов препараты прокаливали при 120°C (10 мм. рт. ст.). Из результатов взвешивания до и после прокаливания определяли потерю массы продукта в %.

### 3.2.9. Методика модификации гуминовых веществ с помощью 3-глицидоксипропилтриметоксисилана

Исходные ГВ (СНР) были осушены азеотропной отгонкой с  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Предварительно  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  был очищен от примесей и высушен над  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

К 1 г осушенных ГВ приливали раствор, состоящий из 1,1 мл 3-глицидоксипропилтриметоксисилана (GPTS) и 50 мл сухого  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . После этого колбу с реакционной смесью охлаждали до -15°C погрузив её в баню с сухим льдом. К охлажденной смеси прикапывали 3-4 капли  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$  при интенсивном перемешивании. Затем охлаждение постепенно снимали, не допуская перегрева. Реакцию вели при комнатной температуре в течение 10 часов в атмосфере аргона. После окончания реакции растворитель и избыток алкоксисилана отгоняли в вакууме (2-3 мм.рт.ст), охлаждая приемник жидким азотом. Вакуум в системе компенсировали аргоном. Полученный препарат досушивали в вакуумном шкафу при 40°C в течение 4 часов. Выделенное вещество растирали в агатовой ступке и хранили в герметично закрытом бюксе. Выход продукта составил 91%.

### 3.2.10. Методика модификации гуминовых веществ с помощью 3-изоцианатопропилтриметоксисилана и 3-изоцианатопропилтриэтоксисилана

Все исходные гуминовые препараты были осушены азеотропной отгонкой с ацетонитрилом. Ацетонитрил был предварительно высушен и перегнан над  $\text{CaH}_2$ .

К осушенным ГВ приливали 50 мл сухого ацетонитрила или ДМФА, после чего при перемешивании прикапывали количество изоцианатосилана, эквимолярное содержанию фенольных групп в составе ГВ. В табл. 3.3 представлены количества использованных в синтезах модификаторов на 1 г ГВ. После 30 минут ведения реакции реакционную смесь нагревали до  $75^\circ\text{C}$ . Реакцию вели 8 часов в среде аргона при постоянном перемешивании.

**Таблица 3.3**

Количества изоцианатосиланов (мл на 1 г исходных ГВ), использованные в синтезах для получения модифицированных гуминовых препаратов

Препарат	Количество IPTMS/IPTES (мл) на 1 г ГВ
СНР-IPTMS-100	0,4
СНС-IPTMS-100	1,1
СНС-IPTES-100	1,3
РНА-IPTMS-100	0,3
АНФ-IPTES-100	0,3

После окончания реакции, растворитель и избыток изоцианатосилана отгоняли из реакционной смеси в вакууме (2-3 мм.рт.ст.), охлаждая приемник жидким азотом. Вакуум в системе компенсировали аргоном. Полученные вещества сушили в вакуумном шкафу при  $40^\circ\text{C}$  в течение 4 часов. Полученные препараты растирали в агатовой ступке и хранили в герметично закрытых бюксах.

### 3.2.11. Методика иммобилизации модифицированных гуминовых веществ на силикагеле в безводной среде

Иммобилизацию модифицированных гуминовых веществ на силикагеле проводили в приборе, состоящем из двугорлой круглодонной колбы, обратного холодильника и термометра. К навеске 0,5 г осушенных азеотропной отгонкой с толуолом модифицированных ГВ приливали 30 мл сухого ДМФА. К полученной

суспензии присыпали 1 г силикагеля, также предварительно осушенного азеотропной отгонкой с толуолом. Реакцию вели при нагревании до 120°C в течение 20 часов при постоянном перемешивании. Продукт выделяли центрифугированием и промывали ДМФА до обесцвечивания супернатанта. Затем осадок промывали раствором NaCl и дистиллированной водой для удаления десорбированных ГВ. Высушенный образец помещали в эксикатор над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> не менее чем на 2-е суток.

Расчет массы иммобилизованного препарата СНР-АPTS-100 на силикагеле из среды органического растворителя проводили по формуле:

$$m = \frac{C_{\text{СНР-АPTS-Si(ДМФА)}} * m_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{СНР-АPTS-100}} - C_{\text{СНР-АPTS-Si(ДМФА)}}}, \quad (3.4)$$

где:

$m$  - масса иммобилизованных модифицированных ГВ (г);

$C_{\text{СНР-АPTS-Si(ДМФА)}}$  – содержание углерода в иммобилизованных на силикагеле ГВ (%);

$C_{\text{СНР-АPTS-100}}$  – содержание углерода в препарате СНР-АPTS-100 (%);

$m_{\text{SiO}_2}$  - масса силикагеля, на котором иммобилизовали модифицированные ГВ (г).

### **3.2.12. Методики исследования состава, строения и свойств нативных, модифицированных и иммобилизованных препаратов гуминовых веществ**

#### ***Методика определения сильнокислотных групп Са-ацетатным методом***

Для определения сильнокислотных групп в исходных препаратах ГВ и их модифицированных производных использовали Са-ацетатный метод [230].

Навеску Са(ОAc)<sub>2</sub> растворяли в 500 мл бескарбонатной дистиллированной воды для приготовления раствора ацетата кальция с концентрацией около ~0,25М. Полученный раствор имел рН 8. Раствор ацетата кальция хранили герметично закрытым в холодильнике (~5°C). Бескарбонатную воду готовили кипячением дистиллированной воды в течение 1 часа. После кипячения воду помещали в сосуд, снабженный хлоркальциевой трубкой с аскаритом, во избежание контакта с атмосферным СО<sub>2</sub>.

Навеску твердых ГВ ~20 мг помещали в полипропиленовые центрифужные пробирки емкостью ~42 мл, добавляли 20 мл бескарбонатной воды. После этого пробирки помещали в ультразвуковую баню на 30 мин. Затем добавляли 20 мл

рабочего раствора ацетата кальция с концентрацией около  $\sim 0,25\text{M}$ , герметично закрывали, встряхивали, перемешивали в течение 8 часов на электрической ротационной мешалке и оставляли пробирки для полноты осаждения гуматов кальция на 24 часа в холодильнике ( $\sim 5^\circ\text{C}$ ). Затем полученные растворы центрифугировали в течение 10 минут при 5 тыс. об./мин и декантировали супернатант. Далее отбирали 10 мл супернатанта и проводили потенциометрическое титрование выделившейся уксусной кислоты раствором NaOH точно установленной концентрации ( $0,02\text{M}$ ) на автотитраторе. Для определения статистической погрешности, проводили три параллельных эксперимента. Для учета гидролиза  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$  в условиях титрования проводили контрольное титрование холостого раствора с указанной концентрацией  $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ , но в отсутствие ГВ. Типичная кривая титрования приведена на рис. 3.2.

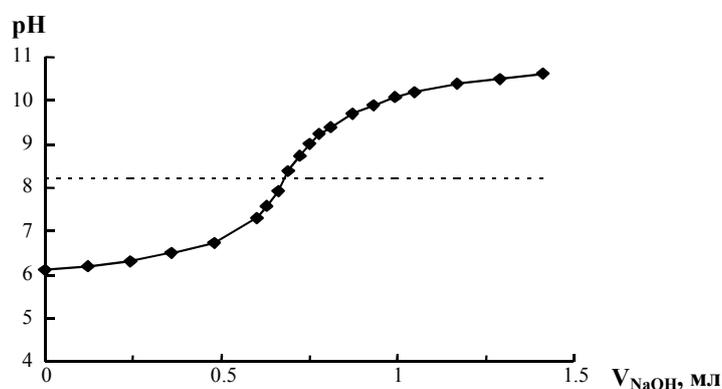


Рис. 3.2. Типичная кривая титрования уксусной кислоты для Ca-ацетатного метода

Точку перегиба определяли с помощью предусмотренного алгоритма автотитратора. Содержание сильнокислотных групп в образцах гуминовых веществ и их производных (ммоль/г) рассчитывали по следующей формуле [42]:

$$C_{\text{COOH}} = \frac{(V_{\text{NaOH}} - V_0) \cdot C_{\text{NaOH}}}{m} \quad (3.5)$$

$V_{\text{NaOH}}$  – объем щелочи, пошедшей на титрование выделившейся  $\text{AcOH}$ , мл;

$V_0$  – объем щелочи, пошедший на титрование  $\text{Ca}(\text{AcO})_2$  в холостом опыте, мл;

$C_{\text{NaOH}}$  – концентрация щелочи, моль/л

$m$  – масса препарата в аликвоте, г;

$C_{\text{COOH}}$  – содержание  $\text{COOH}$ -групп в твердом препарате ГВ, ммоль/г.

### *Методика определения общей кислотности баритовым методом*

Для определения общего содержания кислотных групп в исходном препарате ГВ и полученных производных использовали модифицированный баритовый метод [230].

Навеску ВаО растворяли в дистиллированной бескарбонатной воде для приготовления насыщенного раствора Ва(ОН)<sub>2</sub> (~0,2 М). Полученный раствор оставляли на 2-3 дня для осаждения карбонатов, декантировали его с осадка и разбавляли бескарбонатной дистиллированной водой для приготовления рабочего раствора Ва(ОН)<sub>2</sub> с концентрацией около ~0,03 М.

Навеску твердых ГВ~20 мг помещали в полипропиленовые центрифужные пробирки емкостью ~42 мл, добавляли 20 мл воды. После этого пробирки помещали в ультразвуковую баню на 30 мин. Затем, добавляли 20 мл рабочего раствора Ва(ОН)<sub>2</sub> с концентрацией ~0,03М, герметично закрывали пробирки, перемешивали в течение 8 часов на электрической мешалке, переворачивающей сосуда, и оставляли для полноты осаждения гуматов бария на 24 часа при комнатной температуре. Затем центрифугировали растворы в течение 10 минут при 5 тыс. об./мин, супернатант декантировали, и отбирали аликвотную часть раствора (10 мл).

Потенциометрическое титрование избытка Ва(ОН)<sub>2</sub> проводили 0,1М стандартным раствором НСl с помощью автотитратора. Параллельно проводили холостое определение для аликвоты дистиллированной воды, в которую вносили такое же количество Ва(ОН)<sub>2</sub>. Для определения статистической погрешности, проводили три параллельных эксперимента. Типичная кривая потенциометрического титрования реакционной смеси [Ва(ОН)<sub>2</sub> + ГВ] представлена на рис.3.3.

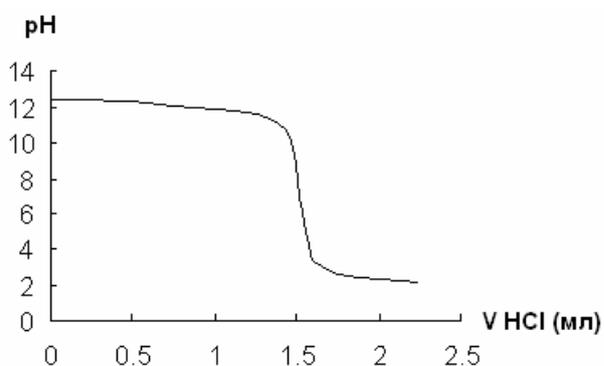


Рис.3.3. Типичная кривая потенциометрического титрования реакционной смеси [Ва(ОН)<sub>2</sub> + ГВ]

Общее содержание кислотных групп рассчитывали согласно [42] по формуле (3.2).

$$TA = \frac{(V_0 - V_{HCl}) \cdot C_{HCl}}{m} \quad (3.6)$$

где:

TA – общая кислотность, ммоль/г;

$V_0$  – объем HCl, израсходованный на титрование холостого раствора, мл;

$V_{HCl}$  – объем HCl, израсходованный на титрование образца, мл;

$C_{HCl}$  – концентрация HCl, моль/л;

m – масса твердого вещества ГВ в аликвоте, г.

### ***Методика проведения ЯМР экспериментов***

ЯМР-спектры исходных и модифицированных препаратов ГВ, а также модельных соединений ГВ, регистрировали в 5-мм ЯМР-ампулах на приборе *Bruker Avance 400* с рабочей частотой 100 МГц на ядрах  $^{13}\text{C}$ . Ширина развертки спектра составляла около 26000 Гц, время регистрации сигнала спада свободной индукции (ССИ) 0,6 с, интервал между импульсами ( $T_d$ ) 8 с, при ширине импульса  $90^\circ$ , длительность накопления спектра 72 часа. При регистрации использовали внешний стандарт MeOH/D<sub>2</sub>O ( $\delta = 49,0$  м.д.). Навески препаратов ГВ 50-70 мг растворяли в 0,7 мл 0,3 М NaOD. Фурье-преобразование выполняли с предварительным экспоненциальным взвешиванием сигнала ССИ с константой времени, эквивалентной уширению линий 75 Гц.

### ***Методика регистрации ИК-спектров***

Регистрацию ИК-спектров препаратов проводили на ИК-Фурье спектрометре Perkin Elmer в таблетках KBr с разрешением  $4 \text{ см}^{-1}$  и количеством сканов 64.

### ***Методика определения молекулярно-массовых характеристик гуминовых веществ***

Молекулярно-массовые характеристики ГВ определяли с помощью гель-хроматографии. Растворы препаратов ГВ готовили по навеске растворением в небольшом количестве 0,1 М NaOH с дальнейшим разбавлением элюентом до

рабочей концентрации 100 мг/л. В качестве элюента использовали 0,03М фосфатный буфер.

Пробу объемом 1 мл вводили в колонку ( $\varnothing$ 25 мм, L = 20 см) с помощью автоматического инжектора. Фракционирование проводили на геле TOYOPEARL-50HW(S) (Toso-Haas, Япония) с диапазоном фракционирования 4500-80 000 Да по полистиролсульфонатам. Аналитический сигнал регистрировали спектрофотометрически при  $\lambda=254$  нм, чувствительность детектора составляла 0,01 у.е. от полной шкалы, скорость потока элюента – 1 мл/мин. Хроматограммы были обработаны с помощью оригинального программного обеспечения “Geltreat”, разработанного Кудрявцевым А.В.

### ***Методика определения сорбционной способности модифицированных гуминовых веществ***

Сорбцию алкоксисилилированных гуминовых препаратов на силикагеле изучали методом изотерм. Для определения времени установления сорбционного равновесия изучали кинетику процесса сорбции модифицированных ГВ на силикагеле. Для этого готовили растворы ГВ с концентрацией 0,1 г/л по точной навеске препарата, растворяя ее в минимальном количестве 0,1 М NaOH с последующим доведением объема раствора фосфатным буфером (0,028М, pH 6,8) до 10 мл. pH в конечном растворе оставался 6,8; в случае его отклонения от этого значения, pH раствора доводили до 6,8 используя растворы HCl и NaOH. Для полученных растворов ГВ регистрировали спектры поглощения в диапазоне 200-800 нм. Далее, растворы помещали в пластиковые сцинтилляционные сосуды емкостью 20 мл, куда предварительно вносили точную навеску силикагеля – 0,1000 г и помещали в механическую ротационную мешалку. Через фиксируемые промежутки времени спектрофотометрически определяли уменьшение концентрации ГВ в растворе. Измерение оптической плотности проводили с помощью погружной кюветы, снабженной световодом. После того, как зависимость оптической плотности раствора (при 254 нм) от времени выходила на плато, эксперимент прекращали и по полученной зависимости определяли время, необходимое для установления сорбционного равновесия в исследуемой системе.

Для получения изотерм сорбции готовили растворы препаратов с концентрациями в интервале от 0,01 до 5,5 г/л. Растворы готовили по точной навеске

препарата, растворяя ее в минимальном количестве 0,1 М NaOH. Для лучшего растворения, колбы с ГВ, смоченными щелочью, помещали в ультразвуковую баню при нагревании до 30°C на 15 мин. Далее растворы доводили до объема 10 мл 0,028М фосфатным буфером (рН раствора составлял 6,8). Для полученных растворов с концентрациями в диапазоне 0,01 – 0,1 г/л снимали электронные спектры поглощения в интервале от 200 до 800 нм, определяли оптическую плотность при 254 нм и строили калибровочный график в координатах «концентрация - оптическая плотность». Затем, все полученные растворы помещали в пластиковые сосуды емкостью 20 мл, куда предварительно помещали точную навеску силикагеля – 0,1000 г, и помещали сосуды в механическую ротационную мешалку на двое суток - период времени, установленный в эксперименте по определению кинетики процесса сорбции. Далее, измеряя оптическую плотность при 254 нм определяли равновесную концентрацию растворов по калибровочному графику. Количество препарата ГВ, сорбированного на 1 г силикагеля, рассчитывали по формуле (3.3):

$$m_{\text{сорб.}} = (C_{\text{нач.}} - C_{\text{равн.}}) * V / m, \quad (3.7)$$

где:

$m_{\text{сорб.}}$  - количество препарата (мг), сорбированного на 1 г силикагеля;

$C_{\text{нач.}}$  – начальная концентрация препарата в растворе (г/л);

$C_{\text{равн.}}$  - равновесная концентрация препарата в растворе (г/л);

$V$  – объем раствора (мл);

$m$  – масса силикагеля (г).

Изотермы сорбции строили в координатах « $m_{\text{сорб.}} - C_{\text{равн.}}$ ».

Для доказательства необратимости сорбции иммобилизованных ГВ, силикагель с иммобилизованными ГВ отделяли от раствора центрифугированием, одну его часть промывали 0,028М фосфатным буфером и помещали в эксикатор над  $P_2O_5$ , а другую часть высушивали без промывания. В полученных иммобилизованных на силикагеле гуминовых веществах определяли содержание органического углерода и сравнивали данные значения до и после промывания.

**Методика изучения сорбции липополисахарида на иммобилизованных гуминовых веществах**

Сорбцию ЛПС на СНР-АPTS-100-Si изучали методом изотерм. Растворы ЛПС в диапазоне концентраций 4-20 мг/л готовили в 0,15 М NaCl. К 50 мг чистого силикагеля или препарата СНР-АPTS-100-Si добавляли по 1,2 мл раствора ЛПС соответствующей концентрации и инкубировали при комнатной температуре при перемешивании 22 ч. По истечении 22 ч суспензии центрифугировали для отделения сорбированного ЛПС, а в супернатанте определяли концентрацию несорбированного ЛПС. Определение концентрации ЛПС проводили спектрофотометрически при 466 нм по реакции с карбоцианиновым красителем. На основании полученных данных рассчитывали количество ЛПС, сорбированного на исходном силикагеле и на иммобилизованных ГВ:

$$q_{\text{сорб.}} = (C_0 - C_w) \cdot V/m, \quad (3.8)$$

где:

$q_{\text{сорб.}}$  - количество препарата (мг), сорбированного на 1 кг силикагеля или иммобилизованных ГВ;

$C_0$  – начальная концентрация ЛПС в растворе (мг/л);

$C_w$  - равновесная концентрация ЛПС в растворе (мг/л);

$V$  – объем раствора, (мл);

$m$  – масса силикагеля или иммобилизованных ГВ (г).

Изотермы сорбции строили в координатах « $q_{\text{сорб.}} - C_w$ ».

**Методика изучения сорбции Pu(V) на иммобилизованных гуминовых веществах**

*Определение кинетики сорбции радионуклидов.* Эксперименты по изучению сорбции Pu(V) проводили в перчаточном боксе в атмосфере Ar для предотвращения влияния CO<sub>2</sub>. Пластиковые флаконы для сцинтилляционного счета использовали для предотвращения сорбции плутония на стенках. Сорбция плутония была изучена на препаратах СНР-АPTS-100-Si, СНР-АPTS-50-Si и СНР-АPTS-20-Si. Навески препаратов ГВ помещали в 20 мл деионизованной воды, предварительно барбатированной аргоном для удаления углекислого газа, добавляли аликвоту раствора Pu(V) известной активности (рабочая концентрация плутония составляла

$1,14 \cdot 10^{-8}$  М) и устанавливали значение рН 7,5. Для этого использовали растворы HCl и NaOH различной концентрации (1, 0,1 и 0,01 М). Для определения сорбции Pu(V) на стенках флакона и устойчивости пентавалентных форм актинидов в данных условиях проводили параллельно бланк-эксперимент в отсутствие ГВ. Через определенные промежутки времени отбирали аликвоты раствора и методом жидкостного сцинтилляционного счета (ЖСС) определяли содержание радионуклидов в растворе. Долю сорбированного Pu(V) рассчитывали по формуле (3.4), где  $I$  – активность аликвоты рабочего раствора,  $I_0$  – активность аликвоты бланк-эксперимента. Для определения статистической погрешности, проводили три параллельных эксперимента.

$$w(Pu) = \left( 1 - \frac{I_0 - I}{I_0} \right) \cdot 100\% \quad (3.9)$$

*Снятие изотерм сорбции Pu(V).* Изотермы сорбции на препаратах иммобилизованных ГВ были получены в интервале концентраций плутония  $5,15 \cdot 10^{-9}$  –  $1,70 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Во всех случаях использовали постоянную концентрацию твердой фазы - 0,35 г/л. Эксперимент проводили по той же схеме, что и для изучения кинетики: приготовление растворов и установление рН проводили в боксе; для определения доли сорбированного плутония отбирали аликвоты (в аэробных условиях) и измеряли активность методом ЖСС. Изотермы сорбции были получены для рН 7,5 для того, чтобы система приближенно описывала природные условия. Количество сорбированного плутония рассчитывали по формуле (3.6).

$$\Gamma = (Pu_0 - [Pu]_{\text{раств}}) \cdot \frac{V}{m_{\text{сорб}}} \quad (3.10)$$

где  $\Gamma$  – адсорбция, выраженные в единицах моль/г;  $Pu_0$  – общая концентрация плутония (моль/л),  $[Pu]_{\text{раств}}$  – равновесная концентрация плутония в растворе (моль/л);  $V$  – объем раствора (л),  $m_{\text{сорб}}$  – масса навески сорбционного материала в системе (г).

*Определение кинетики десорбции плутония.* После изучения сорбции плутония в системах с силикагелем и иммобилизованными ГВ, раствор аккуратно декантировали, к твердым фазам добавляли 20 мл раствора СНР и устанавливали значение рН 7.5. Через определенные промежутки времени отбирали аликвоты (1,5

мл) водной фазы и методом ЖСС определяли содержание плутония в растворе. Процент десорбированного радионуклида определяли по формуле (3,5):

$$Pu_{десорб} = \frac{I_{раств}}{I_{\Sigma сорб}} \cdot \frac{20}{1,5} \cdot 100\% \quad (3.11)$$

где  $Pu_{десорб}$  – доля десорбированного с твердой фазы плутония,  $I_{раств}$  – активность радионуклида в аликвоте раствора,  $I_{\Sigma сорб}$  – общая активность радионуклида, сорбированного на твердой фазе (определяли из сорбционного эксперимента).

## Выводы

1. Получен новый тип кремнийорганических производных гуминовых веществ, содержащих в своем составе алкоксисилильные и/или силанольные группы.
2. Предложены и реализованы способы селективного введения алкоксисилильных групп в структуру гуминовых веществ путем модификации карбоксильных и фенольных групп с использованием 3-аминопропилтриметоксисилана, 3-глицидоксипропилтриметоксисилана и 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланов. Показана сопоставимая эффективность предложенных подходов для модификации гуминовых веществ из различных природных источников: вод, торфа, угля.
3. На основании результатов физико-химических анализов алкоксисилильных производных ГВ установлено, что:
  - при обработке ГВ 3-аминопропилтриметоксисиланом происходит селективная модификация карбоксильных групп ГВ с образованием амидных связей;
  - при обработке ГВ 3-глицидоксипропилтриметоксисиланом происходит селективная модификация фенольных групп ГВ с образованием простых эфирных связей;
  - при обработке ГВ 3-изоцианатопропилтриалкоксисиланами происходит селективная модификация фенольных групп ГВ с образованием уретановых связей.
4. Установлено, что вне зависимости от способа введения алкоксисилильных групп все полученные гуминовые производные являются водорастворимыми и обладают способностью необратимо иммобилизоваться на силикагеле из водной среды. При этом количество иммобилизуемых гуминовых веществ достигает 300 мг на 1 г силикагеля.
5. Показано, что иммобилизованные гуминовые производные эффективно сорбируют плутоний ( $1,34 \cdot 10^{-7}$  моль Pu(V)/г) и липополисахарид (до 300 мг/кг) из водных растворов. При этом установлена взаимосвязь между степенью модификации производных и их реакционной способностью по отношению к экотоксикантам.

6. Установлено, что использование диоксана в качестве растворителя вместо ДМФА и применение этоксиорганосиланов вместо их метокси-аналогов позволяют получать алкоксисилильные производные ГВ со сравнительно высокой сорбционной способностью и обеспечивают соблюдение требований «зеленой химии» о минимальной токсичности конечных и промежуточных продуктов реакций.

## Список цитируемой литературы

1. Кононова М.М. Органическое вещество почвы. М.: Изд-во МГУ. 1963. 314 с.
2. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ. 1992. 259 с.
3. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых веществ. В сб.: Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука. 1993. 298 с.
4. Rashid M.A. Geochemistry of marine humic compounds. Springer-Verlag, Oxford. 1985. 243 p.
5. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Гидрометеоиздат. Л. 1986. 268 с.
6. Thurman E.M. Organic geochemistry of natural waters. Dordrecht. The Netherlands. 1985. 451 p.
7. Humic substances and their role in the environment. Rep. of Dahlem workshop, Berlin, 1987. John Wiley & Sons Limited. S. Bernhard. Dahlem Konferenzen. 1988. p. 133-148.
8. Bollag J.-M., Mayers K. Detoxification of aquatic and terrestrial sites through binding of pollutants to humic substances.//Sci. Total Environ. 1992. V. 117/118. P. 357-366.
9. Schnitzer M., Khan S.U. Humic substances in the environment. N.Y., Marcel Decker. 1972. P. 12-17.
10. Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв. М.: Изд-во МГУ. 1974. 287 с.
11. Ziechman W. Huminstoffen. Problemen, Methoden, Ergebniss. Weicheim: Chemie. 1980. 480 p.
12. Stevenson F.J. Geochemistry of Soil Humic Substances. In: Humic substances in soil, sediment and water. (Ed. by G.R. Aiken, D.M. McKnight, R.L. Wershaw, P. MacCarthy). N.Y.: John Wiley & Sons. 1985. P.13-52.
13. Liao W., Christman R., Johnson J.D., Millington D.S. Structural characterization of aquatic humic materials.//Environ. Sci. Technol. 1982. V. 16. No.7. P. 403-410.
14. Stevenson F.J. Humus chemistry. Genesis, composition, reactions. N.Y.: Wiley Interscience. 1982. P. 221-237.
15. Нефтепродукты: методы испытаний. Ч.1. (Под ред. Т. П. Шашина). М.: Изд-во стандартов. 1977. 379 с.
16. Harvey G.R., Boran D. A., Tokar J.M. The structure of marine fulvic and humic acids. //Mar. Chem. 1983. V. 12. P.119-132.

17. Исагулянц В.И., Егорова Г.М. Химия нефти. Руководство к лабораторным занятиям. М.: "Химия". 1965. 520 с.
18. Kleinhempel D. Ein Beitrag zur Theorie des Huminstoffzustandes. Albrecht-Thaer-Archiv. 1970. Bd. 14. H. 1. P. 3-14.
19. Huraide M. Heavy metals complexed with humic substances in fresh water. // Anal. Sci. 1992. V.8. P.453-459.
20. MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances.// Org. Geochem. 1991. V.17. P. 635.
21. Wilson M.A., Philip R.P., Gillam A.H., Tate R.R. Comparison of the structures of humic substances from aquatic and terrestrial sources by pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry. //Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. V. 47. P. 497-502.
22. Wilson M.A., Gillam A.H., Collin P.J. Analysis of the structure of dissolved marine humic substances and their phytoplanktonic precursors by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance. //Chem. Geol. 1983. V. 60. No. 3-4. P. 187-201.
23. Stuermer D. H., Peters K.E., Kaplan I.R. Source indicators of humic substances and proto-kerogen. Stable isotope ratios, elemental compositions and electron spin resonance spectra. //Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. V. 42. P. 989-997.
24. Piotrowicz S.R., Harvey G.R., Boran D.A. et al. Cadmium, copper, and zinc interactions with marine humus as a function of ligand structure. //Marine Chem. 1984. V. 14. P. 333-346.
25. Visser S.A. Application of Van Krevelen's graphical-statistical method for the study of humic materials. //Environ. Sci. Technol. 1983. V. 17. No. 7. P. 412-417.
26. Steelink C. Implications of elemental characteristics of humic substances. In: Humic substances in soil, sediment and water.(Ed. by Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P.) John Wiley & Sons. N.Y. 1985. P. 457-475.
27. Драгунов С.С. Методы исследования гумусовых веществ. Труды почв. инст. им. Докучаева. 1951. Т. 38. С. 86-98.
28. Perdue E.M. Acidic Functional Groups of Humic Substances. In: Humic substances in soil, sediment and water. (Ed. by Aiken G.R., McKnight D.M., Wershaw R.L., MacCarthy P.) N.Y. 1985. P. 493-525.

29. Schulten H.-R., Schnitzer M. A state of the art structural concept for humic substances. //Naturwissenschaften, 1993, B. 80, S. 29-30.
30. Perdue E.M. Analytical constraints on the structural features of humic substances.// Geochim. Cosmochim. Acta. 1984.V 48. P. 1435-1442.
31. Stuermer D.H., Payne J. R. Investigation of seawater and terrestrial humic substances with carbon-13 and proton nuclear magnetic resonance.// Geochim. Cosmochim. Acta. 1976. V. 40. P. 1109-1116.
32. Lowe L.E. Studies on the nature of sulphur in peat humic acids from the Fraser river Delta,British Colombia. //Sci. Total Environ. 1992. V. 113, P. 133-142.
33. Senesi N. Molecular and quantitative aspects of the chemistry of fulvic acid and its interactions with metal ions and organic chemicals Part I. The electron spin resonance approach. //Analit. Chim. Acta. 1990. V. 232. P. 51.
34. Lovley D.R. Woodward J., Blunt-Harris E., Hayes L., Phillips E., Coates J. Humic substances as a mediator for microbially catalyzed metal reduction. //Acta Hydrochim. Hydrobiol. 1998. V. 26. P. 152-161.
35. Ковалевский Д. В., Пермин А. Б., Перминова И. В., Петросян В. С.. Выбор условий регистрации количественных  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров гумусовых кислот. // Вестн. МГУ. Сер.2. Химия. 2000.Т.41.№1. С. 39-43.
36. Ковалевский Д.В. Исследование структуры гумусовых кислот методами спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ . Дисс. канд.хим.наук. Москва. МГУ. 1998. 157 с.
37. Malcolm R.L. The uniqueness of humic substances in each of soil, stream and marine environments.// Anal.Chim.Acta. 1990. V. 232. P. 19-30.
38. Shin H.S., Moon H. An "average" structure proposed for soil fulvic acid aided by DEPT/QUAT C(13)NMR pulse techniques. // Soil Sci. 1996. V. 161. P. 250-256.
39. Wilson M.A., Goh K.M. NMR spectroscopy of soils: structure of organic material in sodium deuterioxide extracts from Patua loam, New Zealand. // J.Soil Sci. 1983. V. 34. P. 305-313.
40. Wilson M.A., Vassallo A.M., Perdue E.M., Reuter, J.H. Compositional and solid-state nuclear magnetic resonance study of humic and fulvic acid fractions of soil organic matter.// Anal.Chem. 1987. V. 59. P. 551-558.

41. Choudhry G.G., Webster G.R.B. Soil organic matter chemistry. Part 1. Characterization of several humic preparations by proton and carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy.// *Toxicol. Environ.Chem.* 1989. V. 23. P. 227-242.
42. Данченко Н.Н. Функциональный состав гумусовых кислот: определение и взаимосвязь с реакционной способностью. Дисс. канд. хим. наук. Москва. МГУ. 1997 г. 135 с.
43. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kudryavtsev A.V., Kulikova N.A., Abbt-Braun G., Hesse S., Petrosyan S. Molecular weight characteristics of humic substances from different environments as determined by size exclusion chromatography and their statistical evaluation.// *Environ. Sci. Technol.* 2003. V 37. P. 2477-2481.
44. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф. Фульвокислоты природных вод. Воронеж: Б.и. 2001. 156 с.
45. Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот. Дисс. док. хим. наук, Москва. МГУ. 2000. 359 с.
46. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. (Пер. с англ. А. М. Василенко, Г. М. Восканянца: Под ред. Ф.А.Шутова). М.: Химия. 1983. 280 с.
47. Серенсон У., Кемпбел Т. Препаративные методы химии полимеров.(Пер. с англ. Под редакцией С.Р. Рафикова). М.: Изд-во иностранной литературы. 1963. 400 с.
48. Браун Д., Шердрон Г. Практическое руководство по синтезу и исследованию свойств полимеров. (Пер. с нем. Под ред. В. П. Зубова.) М.: Химия. 1976. 311 с.
49. Grenier-Loustalot M.F., Larroque S., Grenier Ph. Phenolic resins: Solid-state physicochemical study of resoles with variable F/P ratios.// *Polymer.* 1996.V. 37. P. 639-645.
50. Химия углеводов. (Под ред. Н.К. Кочеткова). М.: Химия. 1967. С.437- 494.
51. Pigman W.W. The Carbohydrates: Chemistry, Biochemistry, Physiology. N.Y. Acad. Press. 1957. P. 369-370.
52. Metcalfe L.D., Schmitz A.A., Pelka J.R. The Rapid Preparation. of Fatty Acid Esters for Gas Chromatographic Analysis. // *Anal. Chem.* 1966. V. 38. No. 3. P. 514-515.
53. Gellerstedt G., Agnemo R. The reactions of lignin with alkaline hydrogen peroxide.// *Acta Chem. Scand.* 1980. B34. P. 275-277.
54. Schnitzer M. Oxidative degradation of soil humic substances. // *Soil Sci.* 1974. V.117. No. 2. P. 94-101.

55. Reuter J.H., Ghosal M., Chian E.S.K., Giabai M. Oxidative degradation studies on aquatic humic substances. In: Aquatic and Terrestrial Humic Materials.(Ed. by R.F. Christman and E.T. Gjessing). Ann Arbor Science. 1983. MI. P. 107-125.
56. Leenheer J.A., Noyes T.I. Derivatization of humic substances for structural studies. In: Humic Substances II: In Search of Structure. (Ed.by M.H. Hayes, P. MacCarthy, R.L. Malcolm, R.S. Swift). John Wiley & Sons. N.Y. 1989. P. 257-280.
57. Wershaw R.L., Pinckney D.J. Methylation of humic acid fractions. // Science. 1978. V. 199. P. 906-907.
58. Arsenie I., Boren H., Allard B. Determination of the carboxylic content in humic substances by methylation. //Sci. Total Environ. 1992. V. 116. P. 213-220.
59. Mikita M.A., Steelink C., Wershaw R.L. Carbon-13 enriched nuclear magnetic resonance method for the determination of hydroxyl functionality of humic substances. //Anal. Chem. 1981. V. 53. No. 11. P. 1715-1717.
60. Almendros G., Dorado J. Molecular characteristics related to the biodegradability of humic acid preparations. // European Journal of Soil Science. 1999. V.50. P. 227-236.
61. Barton D.H.R., Schnitzer M. A new approach to the humic acid. problem . //Nature. 1963. V. 198. No. 4876. P. 217-218.
62. Schnitzer M., Desjardins J.G. Molecular and equivalent weights of the organic matter of a podzol. // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1962. V. 26. P. 3362-3368.
63. Noyes T.I., Leenheer J.A. Proton Nuclear Magnetic Resonance Studies of Fulvic Acid from the Suwannee River. In: Humic substances in the Suwannee river, Georgiaa: Interactions, properties, and proposed structures. (Ed. by Averett R.C., Leenheer J.A., McKnight D.M., and Thorn K.A.) U.S. Geological survey water-supply paper 2373. 1994. P. 129-139.
64. Briggs G.C., Lawson G.J. Chemical constitution of coal: 16. Methylation studies on humic acid. //Fuel. 1970. V. 49. P. 39-48.
65. Stevenson F.J., Goh K.M. Infrared spectra of humic and fulvic acids and their methylated derivatives: evidence for non-specificity of analytical methods for oxygen containing functional groups. // Soil Sci. 1972. V. 113. No. 5. P. 334-345.
66. Кухаренко Т.А. Реакции гуминовых кислот с нейтральными солями. Сообщение 2. // Хим. Тверд. Топл. 1937. Т. 8. № 9. С. 803-813.

67. Сысков К.И., Кухаренко Т.А. Определение конститутивных групп вуглях и их составных частях сорбционным способом. // Заводск. лаб. 1947. Т. 13(1). С.25-28.
68. Сиггиа С., Ханна Дж. Г. Количественный органический анализ по функциональным группам. (Пер.с англ., под ред. А.П. Сергеева). М.: Химия. 1983. С. 132-135.
69. Almendros G. Effects of different chemical modifications on peat humic acid and their bearing on some agrobiological characteristics of soils. // Commun. Soil. Sci. Plant Anal. 1994. V. 25. P. 2711-2736.
70. Herzog, H., Burba, P., Buddrus J. Quantification of hydroxylic groups in a river humic substance by Si(29)-NMR. // Anal.Chem.1996. V. 354. No. 3. P. 375-377.
71. Snape C.E., Smith C.A., Bartle K.D., Matthews R.S. Estimation of oxygen group concentrations in coal extracts by nuclear magnetic resonance spectrometry . // Anal. Chem. 1982. V. 54. No. 1. P. 20-25.
72. Dec J., Haider K., Shaffer A. Use of a silylation procedure and  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy to characterize bound and sequestered residues of cyprodinil in soil. // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 2991-2997.
73. Monsef-Mirzai P., McWhinnie W.R., Perry M.C. Measurement of OH-groups in coals of different rank using microwave methodology, and the development of quantitative solid state n.m.r. methods for in situ analysis. // Fuel. 1995. V.74. №5. P. 674-683.
74. Achtnich C., Lenke H., Klaus U. Stability of immobilized TNT derivatives in soil as a function of nitro group reduction. // Environ. Sci. Technol. 2000. V. 34. P. 3698-3704.
75. Drozd J. Chemical derivatization in gas chromatography // J. Chromatogr. 1975. V. 113. P. 303-356.
76. Achtnich C., Fernandes E., Bollag J.M., Knackmuss H.J., Lenke H. Covalent binding of reduced metabolites of [ $^{15}\text{N}_3$ ]TNT to soil organic matter during a bioremediation process analyzed by  $^{15}\text{N}$  NMR spectroscopy. // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. P. 4448-4456.
77. Haider K., Spitteller M., Reichert K., Fild M. Derivatization of humic compounds: an analytical approach for bound organic residues. // Int. J. Environ. Anal. Chem. 1992. V. 46. P. 201-211.

78. Haider K., Spittler M., Wais A., Fild M. Evaluation of the binding mechanism of Anilazine and its metabolites in soil organic matter. // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1993. V. 53. P. 125-132.
79. Попова О.В. Научные основы электрохимического модифицирования лигнинов. Дисс. док. хим. наук. Саратов. РГБ ОД. 2006. 291 с.
80. Передникова З.М., Румянцева З.А., Гарцман Б.Б. Изучение химического состава и строения фузинитовых бурых углей по продуктам их озонирования. // *ХТТ.* 1992. Т.1. С. 36-43.
81. Платонов В.В., Клявина О.А., Воль-Эпштейн А.Б., Ивлева Л.Н., Таболенко Н.В., Окушко В.Д. Озонирование нейтральных кислородосодержащих соединений первичной каменноугольной смолы.// *ХТТ.* 1987. Т.1. С. 88-91.
82. Perminova I.V., Kovalenko A.N., Hertkorn N., Belyaeva E.Y. Design of quinonoid-enriched humic materials with enhanced redox properties. // *Environ. Sci. Technol.* 2005. V. 39. P. 8518-8524.
83. Жамбал Д. Состав и структурные особенности сульфогуминовых кислот. // *ХТТ.* 1991. №2. С.70-72.
84. Аронов С.Г., Скляр М.Г., Тютюнников Ю.Б., Комплексная химико-технологическая переработка углей. Киев: Техника. 1968. С. 101–110.
85. Cornel P.K., Summers R.S., Roberts P.V. Diffusion of humic acid in dilute aqueous solution. // *J. Colloid Interface Sci.* 1986. V. 110. P. 149-164.
86. Deng Sh., Bai R.B. Aminated polyacrylonitrile fibers for humic acid adsorption: behaviors and mechanisms. // *Environ. Sci. Technol.* 2003. V. 37. P. 5799-5805.
87. Zhang X., Bai R.B. Mechanisms and kinetics of humic acid adsorption onto chitosan-coated granules. // *J. Colloid Interface Sci.* 2003. V. 264. P. 30-38.
88. Crespilho F.N., Zucolotto V., Siqueira J.R., et.al. Immobilization of humic acid in nanostructured layer-by-layer films for sensing applications. // *Environ. Sci. Technol.* 2005. 39. P. 5385-5389.
89. Prado A.G.S., Miranda B.S. Interaction of indigo carmine dye with silica modified with humic acids at solid/liquid interface. // *Surf.Sci.* 2003. V. 542. P. 276-282.
90. Prado A.G.S., Miranda B.S., Dias J.A. Attachment of two distinct humic acids onto a silica gel surface. // *Coll. And Surf.* 2004. V. 242. P. 137-143.

91. Prado A.G.S., Sales J.A.A., Airoidi C. The increased thermal stability associated with humic acid anchored onto silica gel. // *Journal of Therm. Anal. And Calorim.* 2002. V. 70.P. 191-197.
92. Koopal L.K., Yang Y., Minnaard A.J. Chemical immobilization of humic acid on silica. //*Coll.and Surf.* 1998.V. 141. P. 385-395.
93. Klavins M., Eglite L. Immobilization of humic substances. // *Coll. And. Surf. A.* 2002.V. 203. P. 47-54.
94. Andre C., Thomassin M., Berthelot A. A stepwise stoichiometric representation to confirm the dependence of pesticide/humic acid interactions on salt concentration and to test the performance of a silica bonded humic acid column. // *Anal. Chem.* 2006. V.78. P.873-882.
95. Rosa A.H., Vicente A.A., Rocha J.C., Trevisan A.H.A new application of humic substances: activation of supports for invertase immobilization. //*Fresenius J.Anal.Chem.*2002. V.368. P. 730-733.
96. Szabo G., Bulman R.A. Humic substances in aquatic environment. Wiley, New York, 1991. 237 p.
97. Варшал Г.М., Кощеева И.Я. О механизме сорбции ртути (II) гуминовыми кислотами. //*Почвовед.* 1998. №96. С. 1071-1078.
98. Варшалл Г.М., Велюханова Т.К. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов. Гуминовые вещества в биосфере. М.: Наука, 1993. 234 с.
99. Kinniburgh D.G., Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Ion binding to natural organic matter: competition, heterogeneity, stoichiometry and thermodynamic consistency.// *Coll. and. Surf.* 1999. V. 151. P. 147-166.
100. Manning P. G., Ramamoorthy S. Equilibrium studies of. metal-ion complexes of interest to natural waters . // *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1973. V. 35. No. 5. P.1577-1585.
101. Ephraim J.H., Boren H., Arsenie I., Pettersson C., Allard B. A novel description of the acid-base properties of an aquatic fulvic acid. // *Sci. Total Environ.* 1989. V. 81/82. P. 615-624.
102. Ephraim J. Europium binding by an aquatic fulvic acid. Interaction functions for the "average" sites in the fulvic acid molecule. // *Sci. Total Environ.* 1991. V. 108. P. 261-273.

103. Tonelli D., Ciavatta C. Extraction of humic acids from a natural matrix by alkaline pyrophosphate. Evaluation of the molecular weight of fractions obtained by ultrafiltration. // *Fresenius J Anal Chem.* 1997. V. 359. P. 555-561.
104. Benedetti M.F., Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Metal ion binding by natural organic matter: From the model to the field. // *Geochim. et Cosmochim. Acta.* 1996. V.60. No. 14. P. 2503-2513.
105. Cheng-Fang Lin, Tze-Yao Lin. Effects of humic substance characteristics on UF performance. // *Wat. Res.* 2000. V. 34. P. 1097-1102.
106. Шестаков Е.И., Карпухин А.И., Кауричев И.С., Рачинский В.В. Состав, устойчивость и доступность для растений водорастворимых органических соединений марганца // *Почвовед.* 1989. V. 12. С. 35-47.
107. Saar R.A., Weber J.H. Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry.// *Environ. Sci. Technol.* 1982. V. 16 P. 510A-517A.
108. Marinsky J.A.; Wolf A.; Bunz K. The binding of trace amounts of lead(II), copper(II), cadmium(II), zink(II), and calcium(II) to soil organic matter. // *J. Talant.* 1980. V. 27. P. 461-465.
109. James A., Jacob A. Ultrafiltration as a technique for studying metal-humate interactions: studies with iron and copper. // *Anal. Chim. Acta.* 1990. V. 232. P. 171-177.
110. Bryan N.D., Jones M.N. Aggregation of humic substances by metal ions measured by ultracentrifugation. // *Anal. Chim. Acta.* 2001. V. 437. P. 291-296.
111. Blume H. P., Brummer G. Prediction of heavy metal behavior in soil by means of simple field tests. // *Ecotoxic. Environ. Saf.* 1991. V. 22. P. 265-285.
112. Евдокимова Г.А., Морозова Н.М. Миграция тяжелых металлов из почвы в сельскохозяйственные культуры. // В сб.: Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы. Мат. II Всесоюзн. конф., 28-30 дек. 1987 г., ч. II, М., 1988, С. 204-209.
113. Корнилович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Ковальчук И.А. Влияние фульвокислот на взаимодействие U (VI) с глинистыми компонентами почв. // *Радиохимия.* 2001. Т. 43. № 5. С. 464-467.
114. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М. 1989. 439 с.

115. Skogerboe R.K., Wilson S.A. Reduction of ionic species by fulvic acid. // *Anal. Chem.* 1981. V. 53. P. 228-234.
116. Bracewell J.M., Ertel J.R. Humic substances and their role in the environment. Report of the Dahlem Workshop on Humic Substances and their role in the environment. Berlin 1987, March 29-April 3. Wiley & Sons. 1988. P. 163-177.
117. Takahashi Y., Minai Y., Ambe S. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1999. V. 63. P. 815-836.
118. Shcherbina N., Perminova I., Kalmykov S., et al. Redox and complexation interactions of neptunium(V) with quinon-enriched humic derivatives. // *Environ. Sci. Technol.* 2007. V. 41. P. 7010-7015.
119. Szilagyi M. Reduction of Fe<sup>3+</sup> ion by humic acid preparations.// *Soil Sci.* 1971. V. 111. P. 233-245.
120. Alberts J.J., Schindler J.E., Miller R.W. Elemental mercury evolution mediated by humic acid. // *Science.* 1974. V. 184. P. 895-899.
121. Sunda W.G., Kieber D.J. Oxidation of humic substances by manganese oxides yields low-molecular-weight organic substrates. // *Nature.* 1994. V. 367. P.62-67.
122. Lu X., Johnson W.D., Hook J. Reaction of vanadate with aquatic humic substances.// *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 2257-2262.
123. Struyk Z., Sposito G. Redox properties of standard humic acids. // *Geoderma.* 2001. V. 102. P. 329-332.
124. Österberg R., Shirshova L. Oscillating, nonequilibrium redox properties of humic acids. // *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1997. V. 61. P. 4599-4608.
125. Matthiessen A. Reduction of divalent mercury by humic substances – kinetic and quantitative aspects. // *Sci. Total Env.* 1998. V. 213. P. 177-182.
126. Visser S.A. Oxidation-reduction potentials and capillary activities of humic acids. // *Nature.* 1964. V. 204. P. 581-586.
127. Bender M.E., Matson W.R., Jordan S.A. On the significance of metal complexing agents in secondary sewage effluents. // *Environ. Sci. Technol.* 1970. V. 4(6). P. 520-526.

128. Gachter R., Davis J.S., Marts A. Regulation of copper availability to phytoplankton by macromolecules in lake water. // *Environ. Sci. Technol.* 1978. V.12(13). P. 1416-1419.
129. Fisher, N.S., D. Froot. Heavy metals and marine diatoms: influence of dissolved organic compounds on toxicity and selection for metal tolerance among four species. // *Mar. Biol.* 1980. V. 59. P. 85–93.
130. Luoma, S.N. Bioavailability of trace metals to aquatic organisms – A Review. // *Sci. Total Environ.* 1983. V. 28. P. 1–22.
131. Landrum, P.F., Reinhold M.D., Nihart S.R., Eadie B.J. Predicting the bioavailability of organic xenobiotics to *Pontoporeia Hoyo* in the presence of humic and fulvic materials and natural dissolved organic matter. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1985. V. 4. P. 459–467.
132. McCarthy, J.F., Jimenez B.D. Reduction in bioavailability to bluegills of polycyclic aromatic hydrocarbons bound to dissolved humic material. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1985. V. 4. P. 511–521.
133. Pommery J., Imbenotte M. Relation entre toxicite et formes libres de quelques metaux traces. // *Environ. Poll. (Ser. B.)* 1985. V.9. P.127–136.
134. Winner, R.W. Bioaccumulation and toxicity of copper as affected by interactions between humic acid and water hardness. // *Water Res.* 1985. V. 19. P. 449–455.
135. Perminova I.V., Lebedeva G.F., D.V. Kovalevsky D.V., Kulikova N.A., Philippova O.I., Danchenko N.N. Humic substances as natural detoxicants. Proceedings of the 7th Meeting of IHSS, teil 2, F7, 1996. P 36.
136. Анисимова М.А. Детоксицирующая способность почв и выделенных из них гуминовых кислот по отношению к гербицидам. Дисс. канд.биол.наук. Москва. МГУ. 1997. 156 с.
137. Khan S.U. Kinetics of hydrolysis of atrazine in aqueous fulvic acid solution. // *Pest. Sci.*1978. V. 9. P.38-43.
138. Giesy J.P., Newell A., Laversee G.J. Copper speciation in soft, acid, humic waters: effects on copper bioaccumulation by and toxicity to *Simocephalus Serrulatus* (Daphnidae). // *Sci. Total. Environ.* 1983. V.28. P. 23–36.
139. Vymazal J. Short-term uptake of heavy metals by periphyton algae. // *Hydrobiologie.* 1984. V. 119 P. 171–179.

140. Oris J.T., Hall A.T., Tyłka J.D. Humic acids reduce the photo-induced toxicity of anthracene to fish and daphnia. // *Environ. Toxicol. Chem.* 1990. V. 9. P. 575–583.
141. Варшал Г.М., Бугаевский А.А., Холин Ю.В., Мерный С.А., Велюханова Т.К., Кощеева И., Красовицкий А.В. Моделирование равновесий в растворах фульвокислот природных вод. // *Химия и технология воды.* 1990. Т. 12(11) С. 979-986.
142. Servos M.R., Muir D.C.G., Webster G.R.B. The effect of dissolved organic matter on the bioavailability of polychlorinated dibenzo-p-dioxins. // *Aquat. Toxicol.* 1989. V. 14. P. 169–184.
143. McCarthy J.F. and Bartell S.M. How the trophic status of a community can alter the bioavailability and toxic effects of contaminants. Functional testing of aquatic biota for estimating hazards of chemicals. ASTM STP 988, J. Cairns, Jr. and J.R. Pratt, Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia. 1988. P. 3–16.
144. Hayes M.H.B. Adsorption of triazine herbicides on soil organic matter, including a short review on soil organic matter chemistry. // *Residue Rev.* 1970. V. 32. P.131-174.
145. Yates L.M., Engebretson R.R., Haakenson T.J. Immobilization of aqueous pyrene by dissolved humic acid. // *Analytica Chimica Acta.* 1997. V. 356. P.295-300.
146. Andre C., Truong T.T., Robert M. Construction and evaluation of a humic acid column: implication for pesticide risk assessment. // *Anal. Chem.* 2005. V.77. P. 4201-4206.
147. Kopinke F.D., Porschman J., Stottmeister U. Sorption of organic pollutants on anthropogenic humic matter. // *Environ. Sci. Technol.* 1995. V.29. P. 941-950.
148. Gilmour J.T., Coleman N.T., S-triazines adsorption studies: Ca-H-humic acid. // *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 1971. V. 35(2). P. 256-259.
149. Sullivan J.D., Felbeck G.T., A study of the interaction Of S-triazine herbicides with humic acids from three different soils. *Soil Sci.* 1968. V. 106(1). P. 42-47.
150. Wang X.-P., Shan X.-Q., Luo L. Sorption of 2,4,6-trichlorophenol in model humic acid-clay system. // *J.Agric. Food Chem.* 2005. V. 53. P. 3548-3555.
151. Aguirre F., Kapoor A., Sahay R.R., Wozniak A.L. Microbiological contaminated building materials assessments and resulting biologically active components. NY. 2003.

152. Stewart I., Schluter Ph.J., Shaw G.R. 2006. Cyanobacterial lipopolysaccharides and human health – a review. *Environmental Health: A Global Access Science Source*, 5:7, doi:10.1186/1476-069X-5-7.
153. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. М.: Химия. 1996. 319 с.
154. Диоксин. Гигиенические аспекты. Информационное письмо Минздрава СССР. М. 1990. 14 с.
155. Fukushima M., Tatsumi K. Degradation characteristics of humic acid during photo-Fenton processes. // *Analyt. Sci.* 2001. V. 17. P. i821-i823.
156. Klaus U., Pfeifer T., Spitteler M. APCI-MS/MS: a powerful toll for the analysis of bound residues resulting from the interaction of pesticides with DOM and humic substances. // *Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 34. P. 3514-3520.
157. Lesage S., Novakowski K.S., Brown S., Millar K. J. Humic acids enhanced removal of aromatic hydrocarbons from contaminated aquifers: developing a sustainable technology. // *Environ. Sci. Health A.* 2001. V. 36. P. 1515-1533.
158. Molson J.W., Frind E.O., Van Stempvoort D.R., Lesage S. Humic acid enhanced remediation of an emplaced diesel source in groundwater. 2. Numerical model development and application. // *J. Contam. Hydrol.* 2001. V. 54(3-4). P. 277-305.
159. Hoff J.T., Gillham R.W., Mackay D. Shiu W.Y. Sorption of organic vapours in a sand aquifer material. // *Environ. Sci. Technol.* 1993. V. 27. No. 13. P. 2789-2794.
160. Vidic R.D. Permeable reactive barriers: case study review, GWRTAC E-Series Technology Evaluation Report TE-01-01, Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, PA. 2001.
161. Handbook of groundwater remediation using permeable reactive barriers. Applications to radionuclides, trace metals, and nutrients. (Ed. by Naftz, D., Morrison, S.J., Fuller, C.C., Davis, J.A.) San Diego, Calif., Academic Press. 2002. 539 p.
162. Scherer, M.M., Richter, S., Valentine, R.L., Alvarez, P.J.J. Chemistry and microbiology of permeable reactive barriers for *in situ* groundwater clean up. // *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2000. V. 30. P. 363-411.
163. Gavaskar Arun R. Design and construction techniques for permeable reactive barriers // *Journal of Hazardous Materials.* 1999. V. 68. P. 41-71.

164. Perrich J.R. Activated carbon adsorption for waste water treatment. CRC press Inc. Boca Raton Fl. 1981. 298 p.
165. McCarthy J. F., Czerwinski K. R., Sanford W. E. Mobilization of transuranic radionuclides from disposal trenches by natural organic matter. // J. Contam. Hydrol. 1998. V 30: (1-2). P. 49-77.
166. Greenland D.J. Interactions between humic and fulvic acids and clays. // Soil Sci. 1971.V.111. P.34-41.
167. Davis J.A. and Glour R. Adsorption of dissolved organics in lake water by aluminium oxide: effect of molecular weight. // Environ. Sci. Technol. 1981. V. 15. P. 1223-1229.
168. Sibanda H.M. and Young S.D. Competitive adsorption of humus acids and phosphate on goethite, gibbsite, and two tropical soils. //J. Soil Sci. 1986. V. 37. P. 197-204.
169. Evans L.T. and Russell E.W. The adsorption of humic and fulvic acids by clays. //J. Soil Sci. 1959. V. 10(1). P. 119-132.
170. Parfitt R.L., Fraser A.R., and Farmer V.C. Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite. //J. Soil Sci. 1977. V.28. P. 289-296.
171. Vermeer A.W.P and Koopal L.K. Adsorption of humic acids to mineral particles. 2. Polydispersity effects with polyelectrolyte adsorption. // Langmuir. 1998. V.14. P. 4210-4216.
172. Kretzschmar R., Hesterberg D., and Sticher H. Effects of adsorbed humic acid on surface charge and flocculation of kaolinite. //Soil Sci. Soc. Am. J. 1997. V. 61. P. 101-108.
173. Vermeer A.W.P, Riemsdijk W.H., Koopal L.K. Adsorption of humic acids to mineral particles. 1. Specific and electrostatic interactions. // Langmuir. 1998. V.14. P. 2810-2819.
174. Tipping E. The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. //Geochim. Cosmochim. Acta. 1981. V.45. P. 191-199.
175. Murphy E. M., Zachara J.M. The role of sorbed humic substances on the distribution of organic and inorganic contaminants in groundwater. //Geoderma. 1995. V.67.P. 103-124.

176. Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C., and Phillips J.L. The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contaminant binding. // *Sci. Total Environ.* 1992. V.117/118. P.413-423.
177. Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C. Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. // *Environ. Sci. Technol.* 1990. V. 24. P.1507-1516.
178. Ho C.H., Miller N.H. Effect of humic acid on uranium uptake. by hematite particles. // *J. Colloid Interface Sci.* 1985. V. 106. P. 281-286.
179. Heitkamp D., Wagener K. Kinetics of Adsorption of Uranium from Seawater by Humic Acids // *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 1982. V.21. P. 781-788.
180. Seki H., Suzuki A., Kashiki I. Adsorption of lead ions on immobilized humic acid // *J. Colloid Interface Sci.* 1990. V. 134. P. 59-65.
181. Sander S., Mosley L.M., Hunter K.A. Investigation of interparticle forces in natural waters: effects of adsorbed humic acids on iron oxide and alumina surface properties. // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V. 38. P. 4791-4796.
182. Wirth H.-J., Hearn M.T.W. Adsorbents for the removal of humic acid from surface water based on modified porous zirconia and silica. // *Journal of Chromatography A.* 1995. V.711. P. 223-233.
183. Reiller P., Amekraz B., Moulin Ch. Sorption of Aldrich humic acid onto hematite: insights into fractionation phenomena by electrospray ionization with quadrupole time-of-flight mass spectrometry. // *Environ. Sci. Technol.* 2006. V. 40. P. 2235-2241.
184. Ghabbour E.A., Davies G., Goodwillie M.E. Thermodynamics of peat-, plant-, and soil-derived humic acid sorption on Kaolinite. // *Environ. Sci. Technol.* 2004. V.38. P. 3338-3342.
185. Takeshi M., Kazuhiko Y., Kazuyuki Y. Humic material adsorbing agent and method of removing humic material. Patent pending # JP2004141752.
186. Sales J.A.A., Prado A.G.S., Airoidi C. The incorporation of propane-1,3-diamine into silylant epoxide group through homogeneous and heterogeneous routes. // *Polyhedron.* 2002. V. 21. P. 2647-2651.
187. Bermudez V.Z., Carlos L.D., Alcacer L. Sol-Gel Derived Urea Cross-Linked Organically Modified Silicates. 1. Room Temperature Mid-Infrared Spectra. // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 569-580.

188. Лисичкин Г.В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. М.: Химия. 1986. 237с.
189. Wilson K., Clark J.H. Solid Acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis. // Pure Appl. Chem. 2000. V. 72. P. 1313-1326.
190. Morrall S.W., Leyden D.E. Silanes, Surfaces and Interfaces. Gordon & Breach Science Publ., NY.1985. 501 p.
191. Arakaki L.N.H., Nunes L.M., Simoni J. Ethyleneimine anchored on thiol-modified silica gel surface – adsorption of divalent cations and calorimetric data. //Coll.and Int. Sci. 2000. V. 228. P. 46-51.
192. Vrancken K.C., Possemiers K., Van Der Voort P., Vansant E.F. Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes. //Coll.and Surf. 1995. V. 98. P. 235-241.
193. Prado A.G.S., Airoidi C. Adsorption, preconcentration and separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. //Anal.Chimica Acta. 2001. V. 432. P. 201-211.
194. Airoidi C., Prado A.G.S. The inhibitory biodegradation effects of the pesticide 2,4-D when chemically anchored on silica gel. // Thermochemica Acta. 2002. V. 394. P. 163-169.
195. Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука. 1968. 700 с.
196. Андрианов К.А. Кремнийорганические соединения. М.:ГХИ. 1955. 520 с.
197. Vansant F.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and chemical modification of the silica surface. Elsevier. Amsterdam. 1996. Chapter 9.
198. Prado A.G.S., Airoidi C. Immobilization of the pesticide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid on a silica gel surface. // Pest. Manag Sci. 2000. V. 56. P. 419-424.
199. Carr P.W., Bowers L.D. Immobilized Enzymes in Analytical and Clinical Chemistry, Wiley. NY.1980. 274 p.
200. Sales J.A.A., Airoidi C. Epoxide silylant agent ethylenediamine reaction product anchored on silica gel – thermodynamics of cation-nitrogen interaction at solid/liquid interface. //J.of Non-crystalline solids. 2003. V. 330. P. 142-149.
201. Sales J.A.A., Prado A.G.S., Airoidi C. Thermodynamic data for divalent cations onto new modified glycidoxy silica surface at solid/liquid interface. //J. of Therm. An. and Calor. 2002.V. 70. P. 135-141.

202. Kollist-Sigur K., Nielsen T., Gron Ch., et al. Sorption of polycyclic aromatic compounds to humic and fulvic acid HPLC column materials. //J. Environ. Qual. 2001. V. 30. P. 526-537.
203. Laor Y., Zolkov Ch., Armon R. Immobilizing humic acid in a sol-gel matrix: a new tool to study humic-contaminants sorption interactions. //Environ. Sci. Technol. 2002. V. 36. P. 1054 -1060.
204. Seki H., Suzuki A., Kashiki I. Adsorption of Heavy Metal Ions onto Insolubilized Humic Acid // J. Colloid Interface Sci. 1995. V. 171. P. 490-494.
205. Salon M-Ch., B., Gerbaud G., Abdelmouleh M., et at. Studies of interactions between silane coupling agents and cellulose fibers with liquid and solid-state NMR. //Magn. Reson. Chem. 2007. V. 45. P. 473-483.
206. Pape P.G. Moisture Crosslinking Process for Foamed Polymers. // J. Vinyl Additive Technol.. 2000. V. 6(1). P. 49-52.
207. Неницеску К. Д. Органическая химия. (Пер. с рум. Бырлэдяну Л.: Под редакцией Кабачника М.И.) т. 1-2, М.: Изд-во Иностранной литературы. 1962-1963. 864с.+1047с.
208. Терней А. Современная органическая химия. (Пер. с англ. Е.И.Карпейской: под ред. Н.Н. Суворова). М.: Изд. Мир. 1981. 2 т. 678с.+651с.
209. Breslow R. Organic reaction mechanisms. Benj. NY, 1965. 232 p.
210. Реутов О.А., Курц А.Л., Бутин К.П. Органическая химия. Изд. МГУ. 1999. 4т.
211. Марч Дж. Органическая химия. (Пер. с англ. З.Е.Самойловой: под ред. И.П.Белецкой). Изд.Мир. Москва. 1988. 4т.
212. Tokar R., Kubisa P., Penczek S. Cationic polymerization of glycidol: coexistence of the activated monomer and active chain end mechanism. // Macromolecules. 1994. V. 27 P. 320-322.
213. Hsu Y.G., Huang J.H. Model reaction of epoxy-containing siloxane. // Journ. Non-Cryst. Sol. 1996. V. 208. P. 259-266.
214. Posner G.H., Rogers D.Z. Organic reactions at alumina surfaces. Mild and selective opening of epoxides by alcohols, thiols, benzeneselenol, amines and acetic acid. // J. Am. Chem. Soc. 1977 V. 99. P. 8209-8214.

215. Posner G.H., Rogers D.Z. Organic reactions at alumina surfaces. Mild and selective opening of arene and related oxides by weak oxygen and nitrogen nucleophiles. // *J. Am. Chem. Soc.* 1977. V.99. P. 8214-8218.
216. Бергер В., Беккер Х., Беккерт Р. Органикум 2 т. (Пер. с нем. Н.А.Беликовой, Г.В.Гришиной, С.В.Грюнера). Изд. Мир. 1992.
217. Горбатенко В.И., Журавлев Е.З., Самарай Л.И. Изоцианаты : Методы синтеза и физико-химические свойства алкил-, арил- и гетерилизоцианатов. Киев :Наукова думка. 1987. 154 с.
218. Alvaro M., Benitez M., Das.D., et. al. Reversible porosity changes in photoresponsive azobenzene-containing periodic mesoporous silicas. // *Chem. Mater.* 2005. V. 17. P. 4958-4964.
219. Саундерс Дж. Х., Фриш К. К. Химия полиуретанов (Пер. с англ., Под ред. Энтелиса С.Г.). М.:Химия. 1968. 264 с.
220. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. Изд. Мир. 1974. 458 с.
221. Chen X., Liu Y., Qin F., Kong L., Zou H. Synthesis of covalently bonded cellulose derivative chiral stationary phases with a bifunctional reagent of 3-(triethoxysilyl)propyl isocyanate. // *J. Chrom. A.* 2003. V. 1010. P. 185-194.
222. Benitez M., Ringmann G., Dreyer M., et. al. Design of a chiral mesoporous silica and its application as a host for stereoselective Di- $\pi$ -methane rearrangements. // *J. Org. Chem.* 2005. V. 70. P. 2315-2321.
223. Самуилов А.Я., Зенитова Л.А., Палютин Ф.М., Самуилов Я.Д. Механизм некаталитической реакции изоцианатов со спиртами. // *Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения.* 2004. Т.5. №3.
224. Физер Л., Физер М. Органическая химия. Химия. 1966. 254 с.
225. Carbonaro. С.М., Anedda A., Grandi S., et. al. Hybrid materials for solid-state dye laser applications. // *J. Phys. Chem. B* 2006. V. 110. P. 12932-12937.
226. Chin Yu-P., Aiken G., O'Loughlin E. Molecular weight, polydispersity, and spectroscopic properties of aquatic humic substances. // *Environ. Sci. Technol.* 1994. V. 28 P.1853-1858.
227. Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. Т1.М.: Химия. 1976. 686 с.

228. Жилин Д.М. Исследование реакционной способности и детоксицирующих свойств гумусовых кислот по отношению к соединениям ртути (II). Дисс. канд. хим. наук. Москва. МГУ. 1998. 187 с.
229. Lawson G.J., Stewart D. Coal humic acids. In Humic Substances II. In Search of Structure. (Ed. by Hayes M.H.B., MacCarthy P., Malcolm R.L., Swift R.S.) John Wiley & Sons, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore. 1989. 642 p.
230. Swift R.S. Organic matter characterization. Part 3. Chemical methods. In Methods of soil analysis. 1996. 1036 p.
231. Brederech H., Hofmann A. Orthoamide, XXIV. Synthese und Reaktionen von Amidthioacetalen und Aminalthioestern. // Chem. Ber. 1964. V. 97. P. 61-64.
232. Perminova I.V., Frimmel F.H., Kovalevskii D.V, Abbt-Braun G., Kudryavtsev A.V., and Hesse S. Development of a predictive model for calculation of molecular weight of humic substances.// Wat. Res. 1998. V. 32. P. 872-881.
233. Morgenstern A., Choppin G.R. Kinetics of the oxidation of Pu(IV) by manganese dioxide. // Radiochim. Acta. 2002. V. 90. P. 69-74.
234. Ozdoba D.M., Blyth J.C., Engler R.F., Dinel H., Schnitzer, M. Leonardite and humified organic matter. In Proc Humic Substances Seminar V, Boston. MA, March 21-23. 2001. P. 34.
235. Aiken G.R. Humic Substances and their role in the environment. (Ed. by Frimmel, F. H., Christman, R. F.) // Dahlem Konferenzen. 1988. P. 23-34.

## Выражение признательности

Автор выражает глубокую признательность:

- Заведующему лабораторией синтеза элементоорганических полимеров Института синтетических полимерных материалов РАН, член-корр. РАН, проф. Музафарову А.М. за оказанную помощь при обсуждении результатов.
- Заместителю заведующего лабораторией органического анализа Химического факультета МГУ, доценту Тарасевичу Б.Н., оказавшему помощь при проведении ИК-спектроскопических исследований.
- Сотруднику Института экологической химии (ИОС), Мюнхен, Германия, Dr. N. Hertkorn за оказанную помощь в постановке ЯМР экспериментов и обсуждении полученных результатов.

А также организациям, оказавшим финансовую поддержку при выполнении данной работы:

- Международному научно-техническому центру (МНТЦ) (грант KR-964),
- Фонду NATO (Collaborative linkage grant №980580).

## Приложения

### Приложение 1

*<sup>13</sup>C ЯМР спектры исходных и модифицированных модельных соединений ГВ*

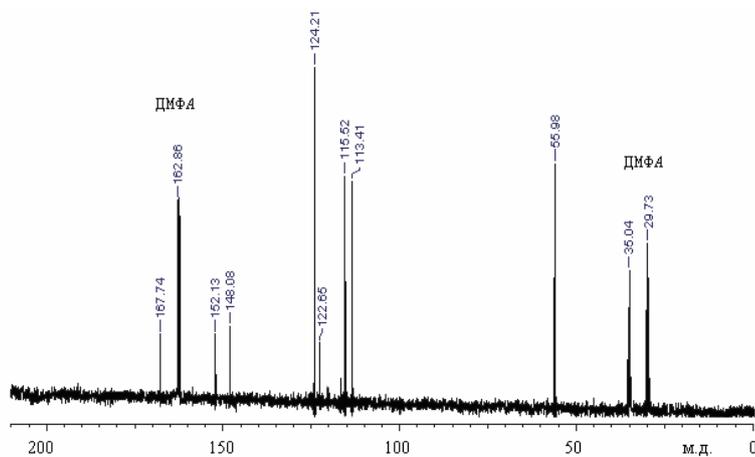


Рис. 1. Ванилиновая кислота

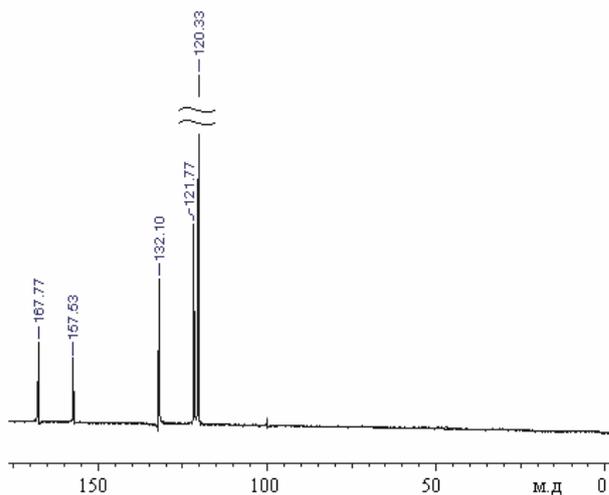


Рис. 2. 5-гидрокси-изофталевая кислота

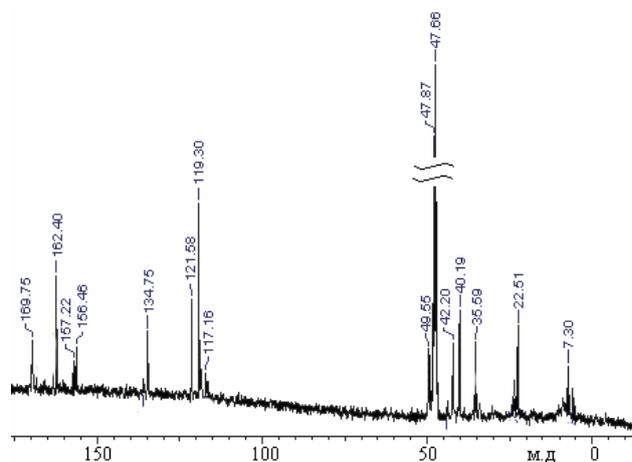


Рис.3. Модельное соединение 1а (5-гидрокси-изофталевая кислота, модифицированная АРТС в ДМФА)

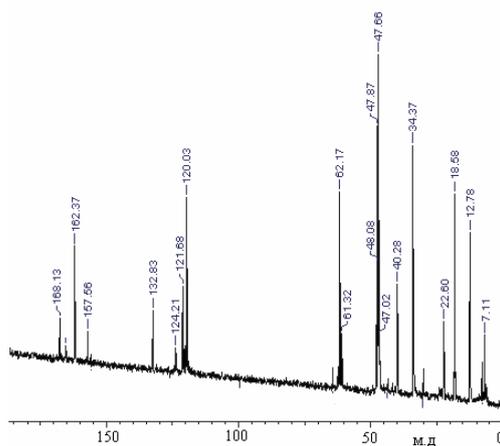


Рис.4. Модельное соединение 1a (5-гидрокси-изофталевая кислота, модифицированная APTS в бутаноле)

$^1\text{H}$  ЯМР спектры исходных и модифицированных модельных соединений ГВ

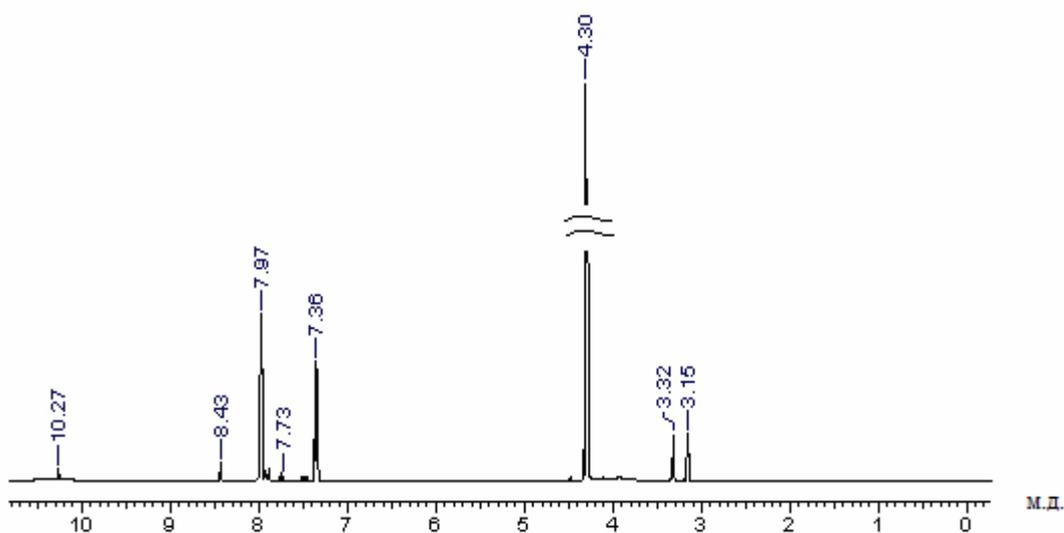


Рис.1. Ванилиновая кислота

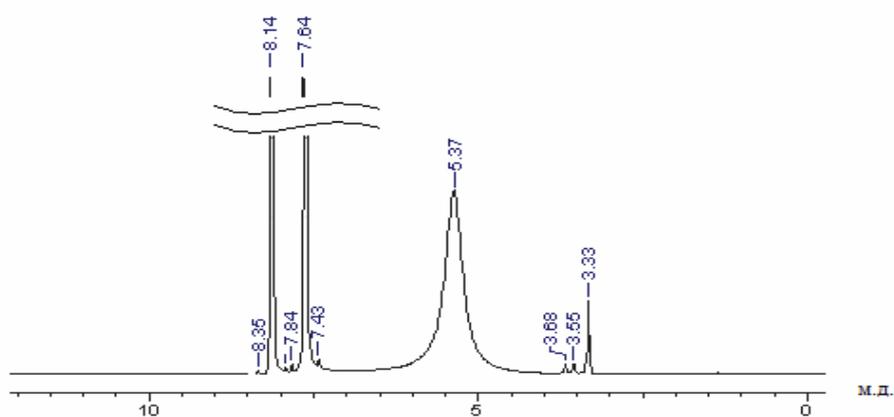


Рис.2. 5-гидрокси-изофталевая кислота

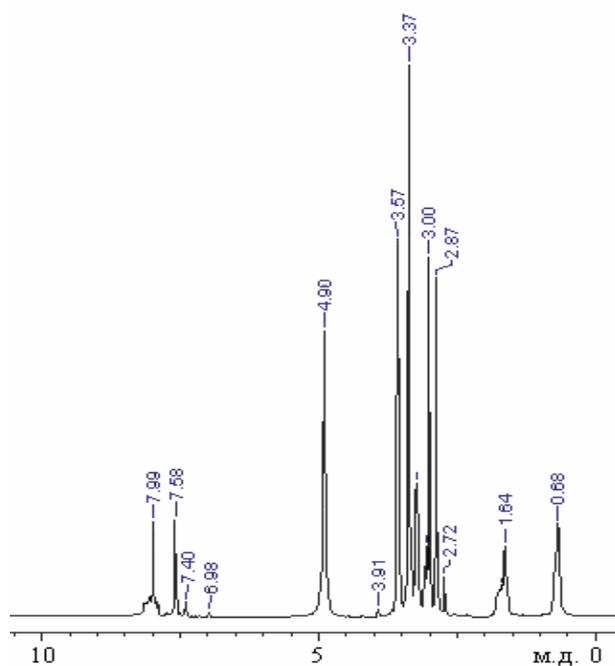


Рис.3. Модельное соединение 1a (5-гидрокси-изофталевая кислота, модифицированная APTS в ДМФА)

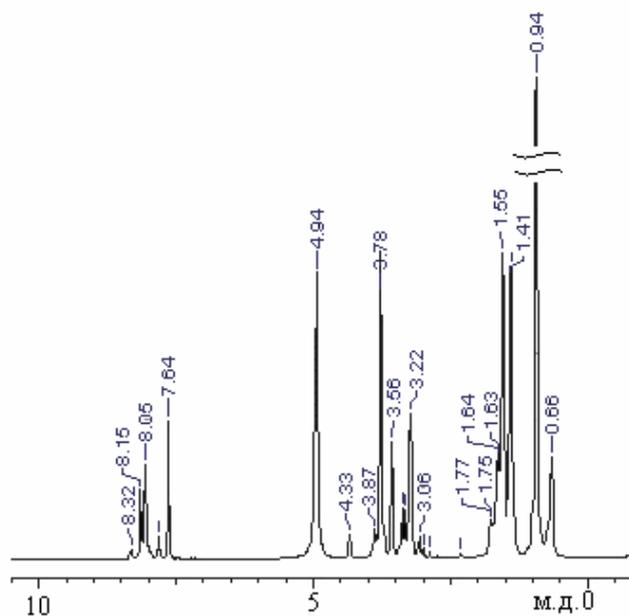
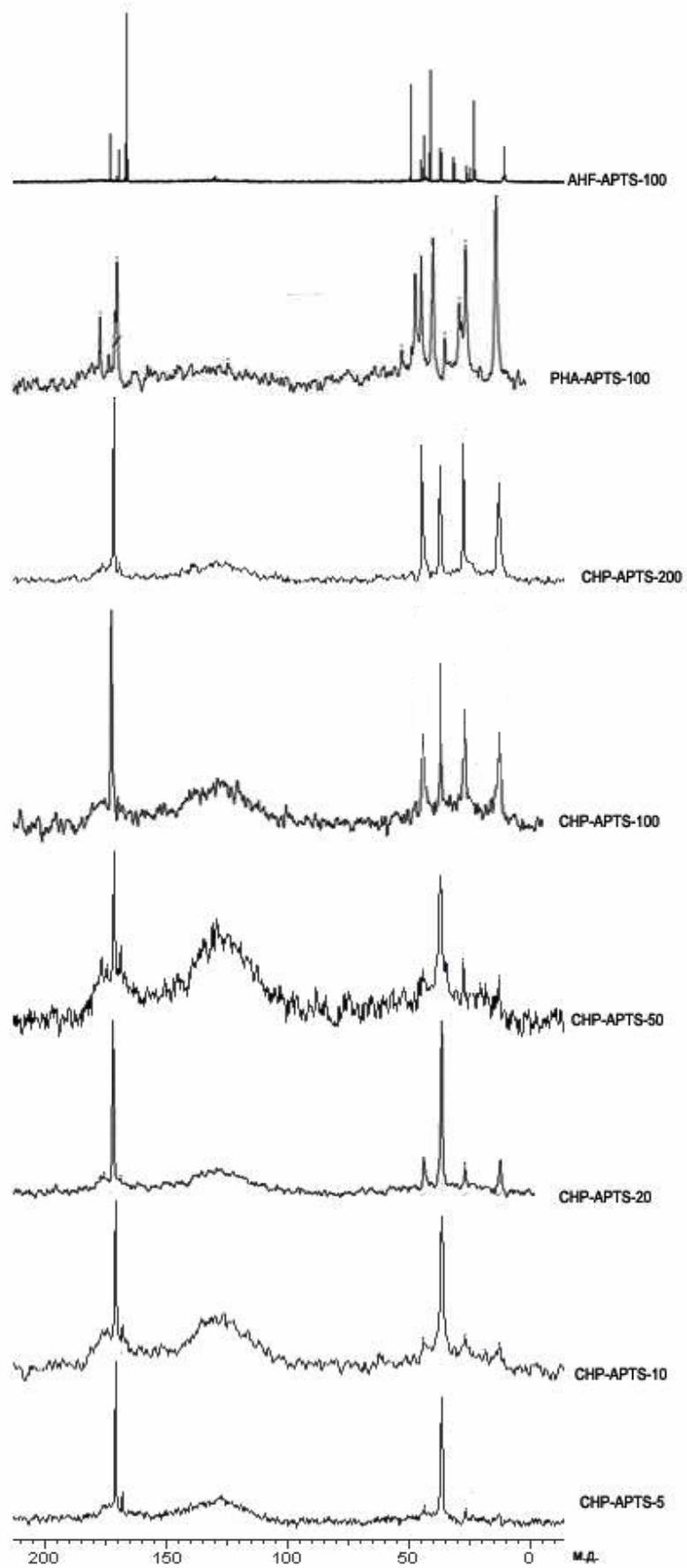
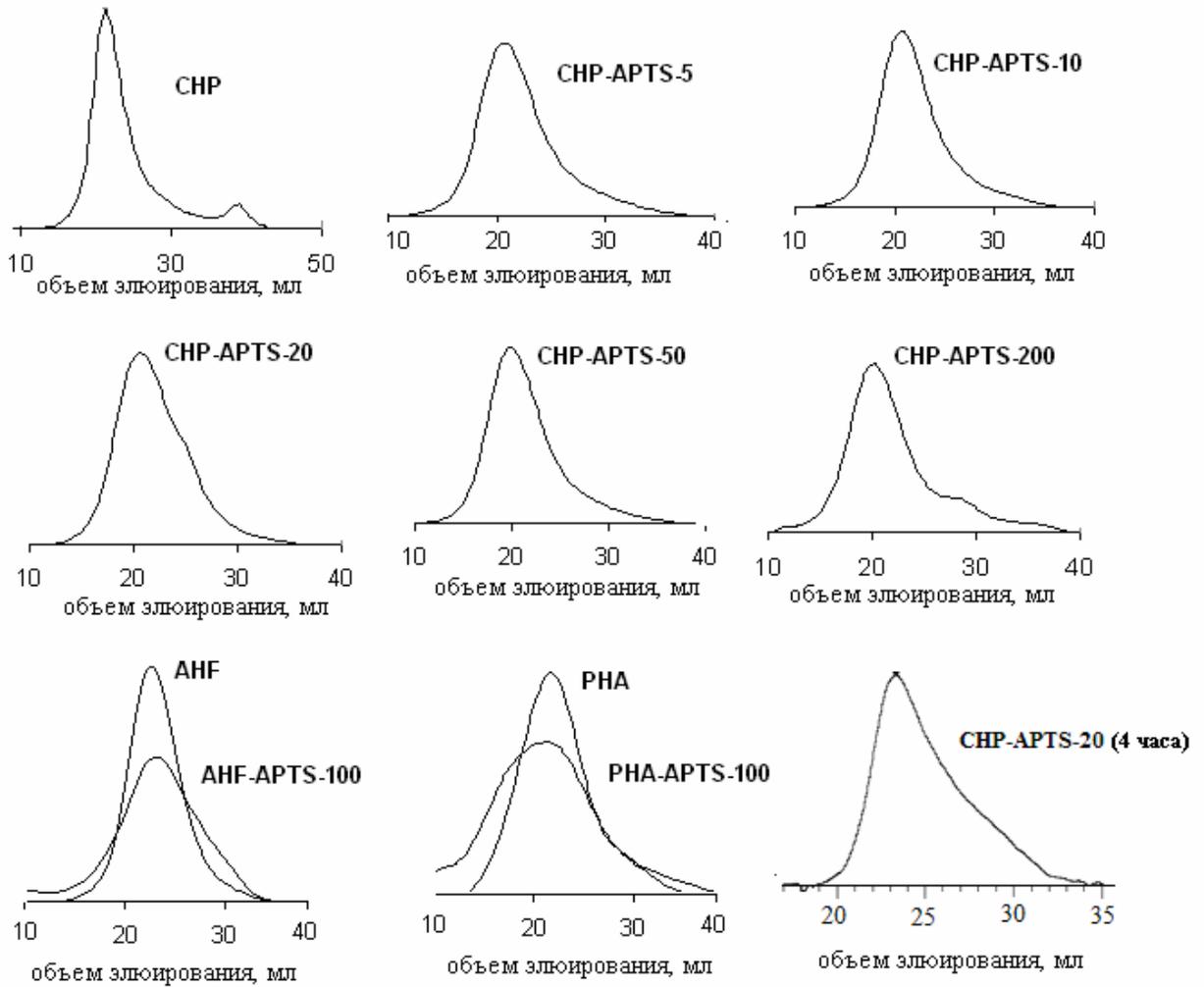
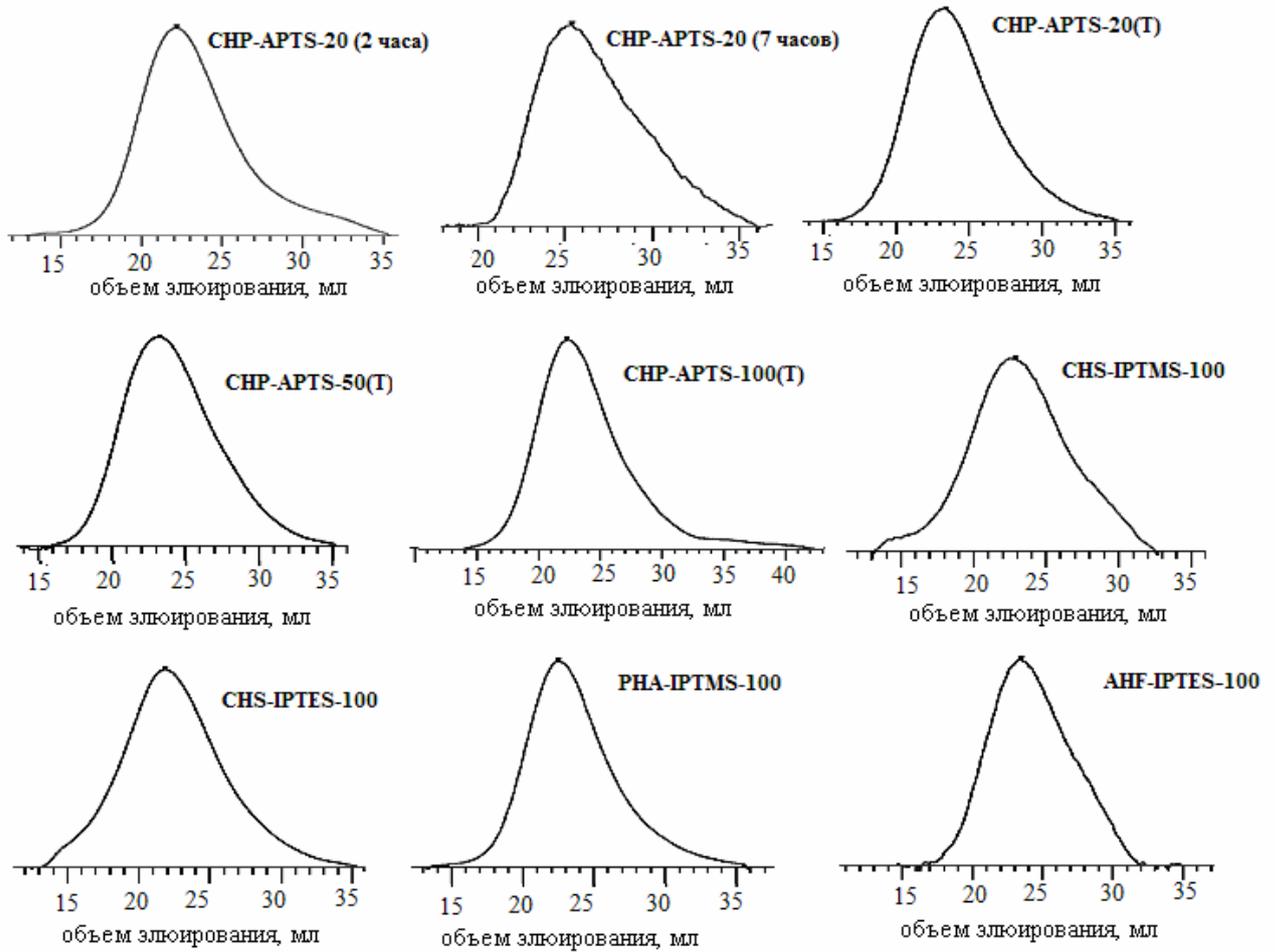


Рис.4. Модельное соединение 1a (5-гидрокси-изофталевая кислота, модифицированная APTS в бутаноле)

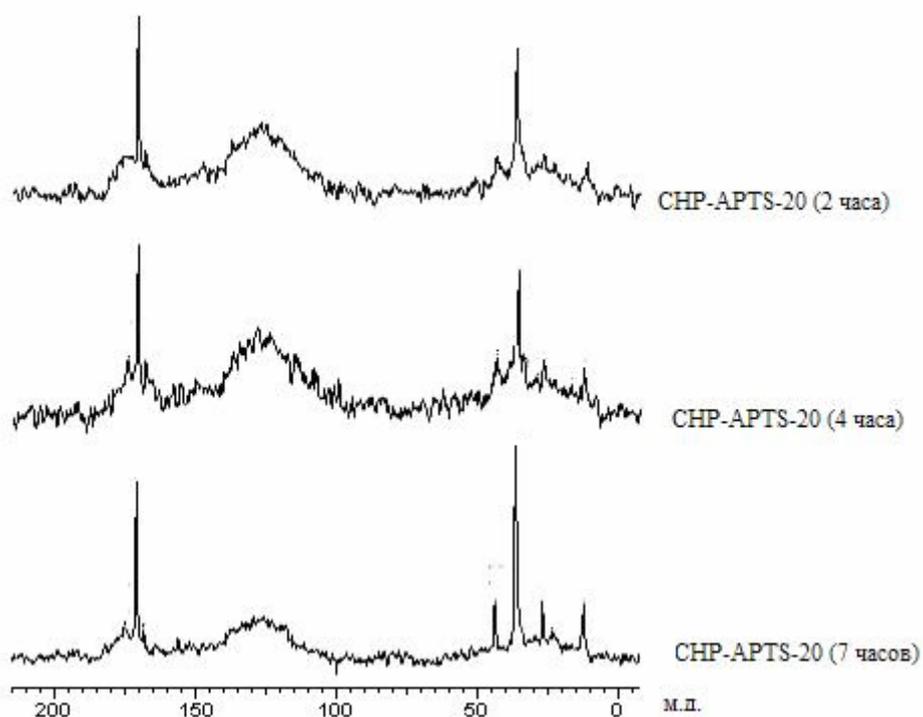
$^{13}\text{C}$  ЯМР спектры ГВ, модифицированных с помощью APTS

*Гель-хроматограммы исходных и модифицированных ГВ*



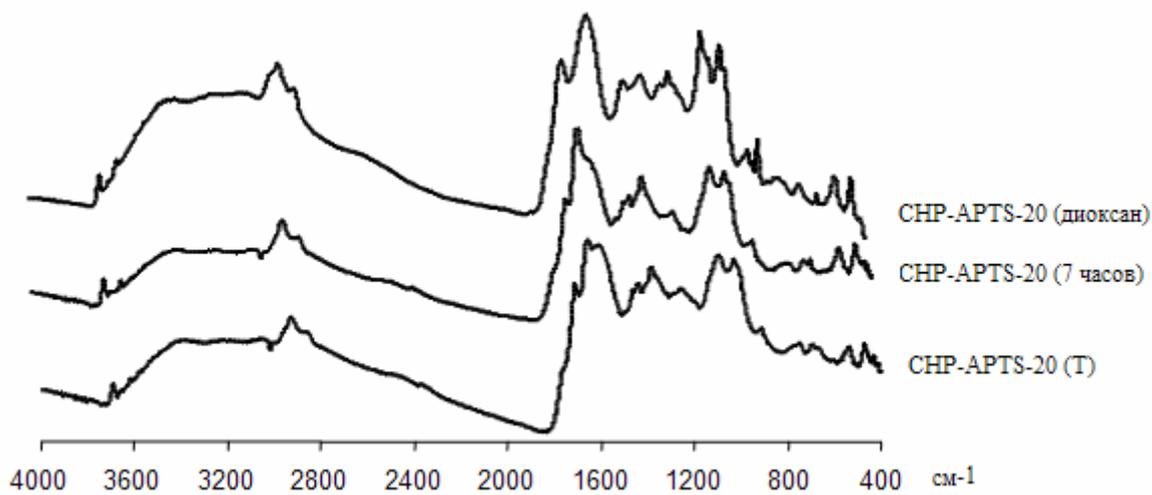
*Гель-хроматограммы исходных и модифицированных ГВ*

$^{13}\text{C}$  ЯМР спектры препаратов СНР-АРТС-20, полученных  
в течение 2, 4 и 7 часов

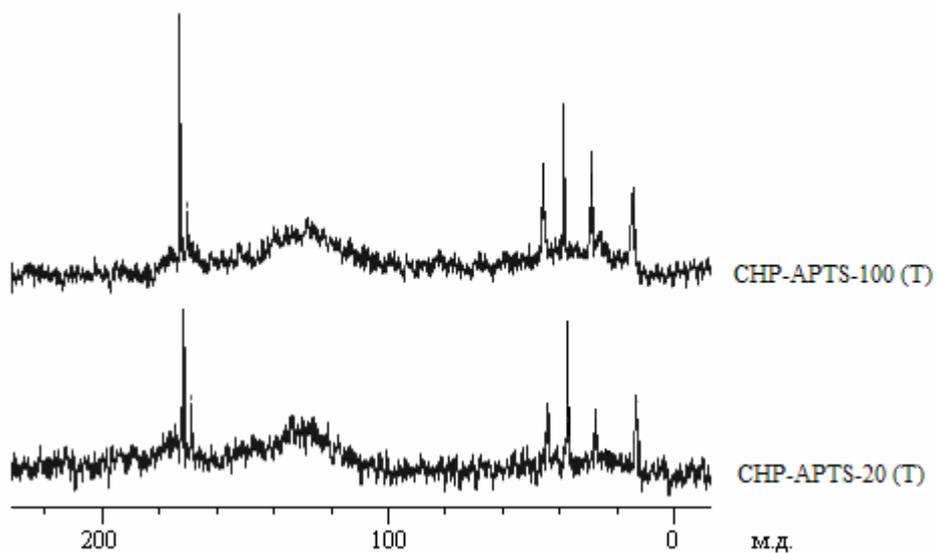


## Приложение 6

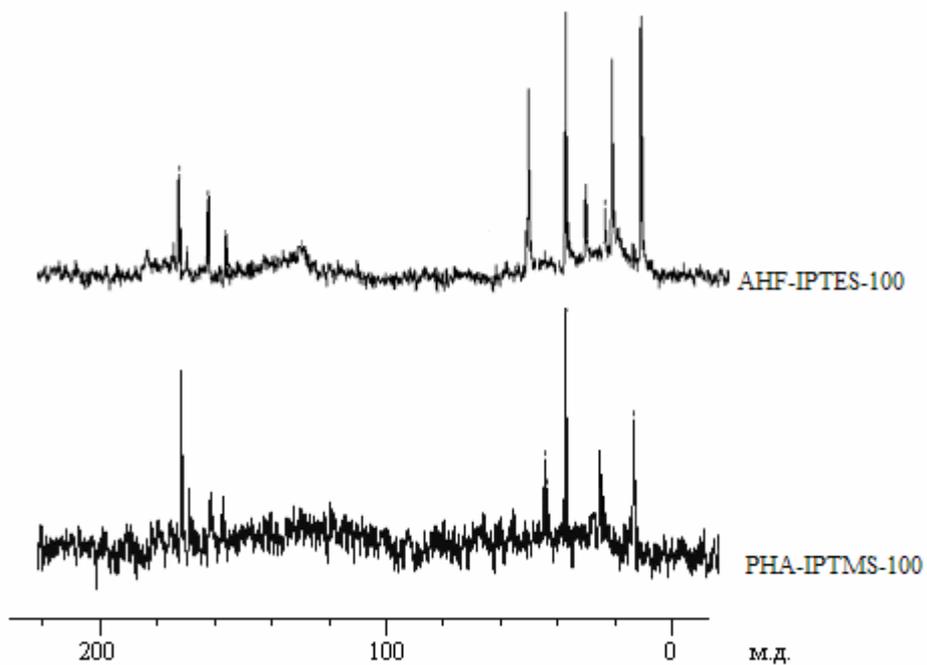
ИК спектры препаратов СНР-АРТС-20<sub>(диоксан)</sub>, СНР-АРТС-20 (7 часов) и  
СНР-АРТС-20 (Т)



$^{13}\text{C}$  ЯМР спектры прокаленных препаратов *СНР-АРТС-20(Т)* и  
*СНР-АРТС-100(Т)*



$^{13}\text{C}$  ЯМР спектры препаратов *АНФ-ИРТЕС-100* и *РНА-ИРТМС-100*



*Изотермы сорбции модифицированных гуминовых веществ на силикагеле*

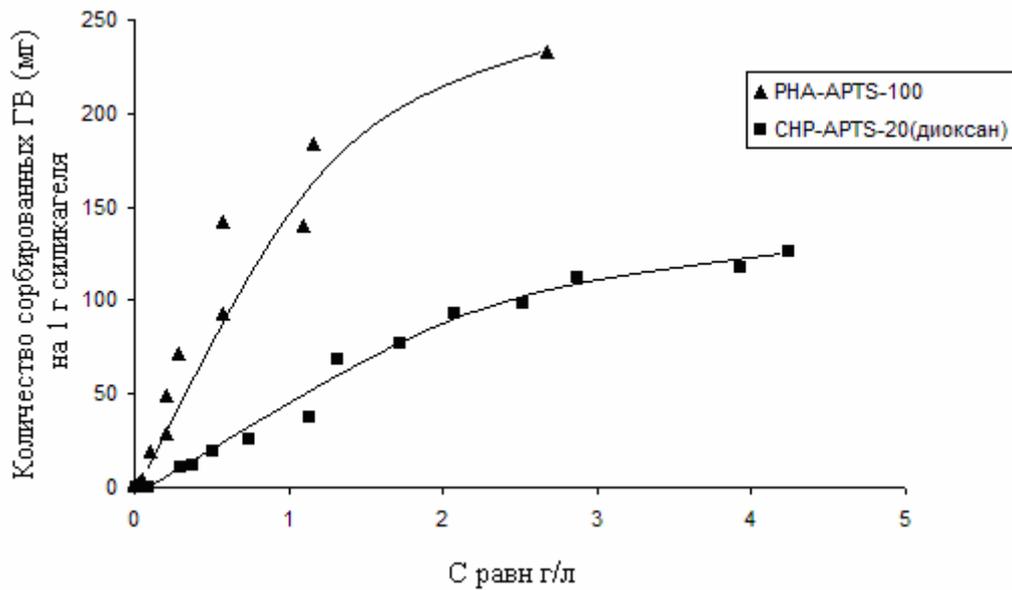


Рис.1. Изотермы сорбции на силикагеле препаратов SHP-APTS-20(диоксан) и PHA-APTS-100

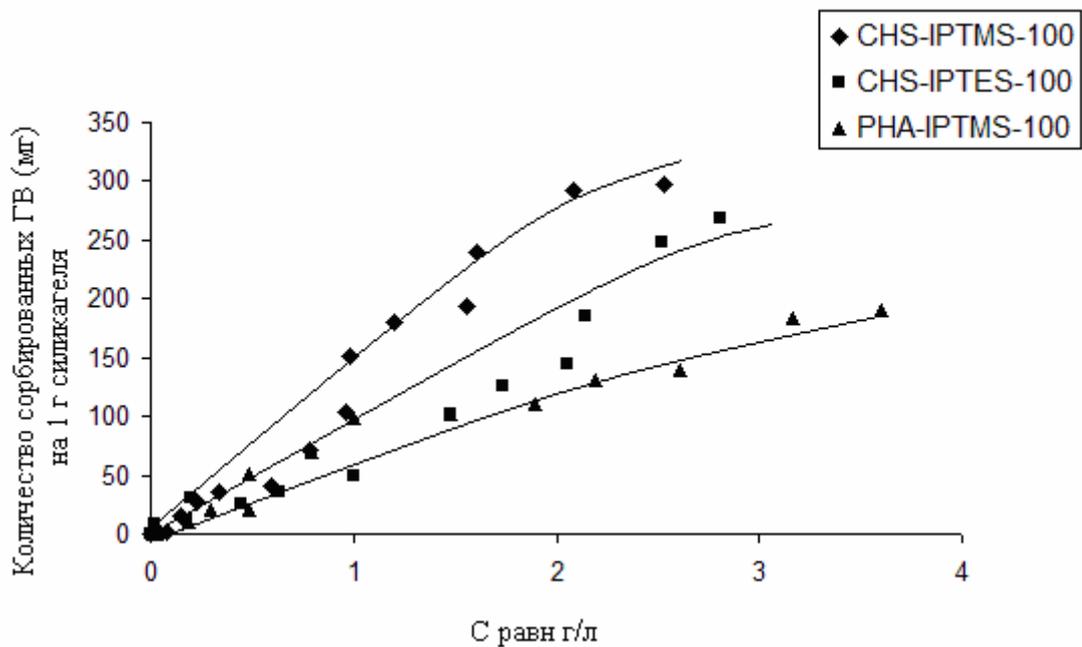


Рис.2. Изотермы сорбции на силикагеле ГВ, модифицированных с помощью изоцианатосиланов в ДМФА

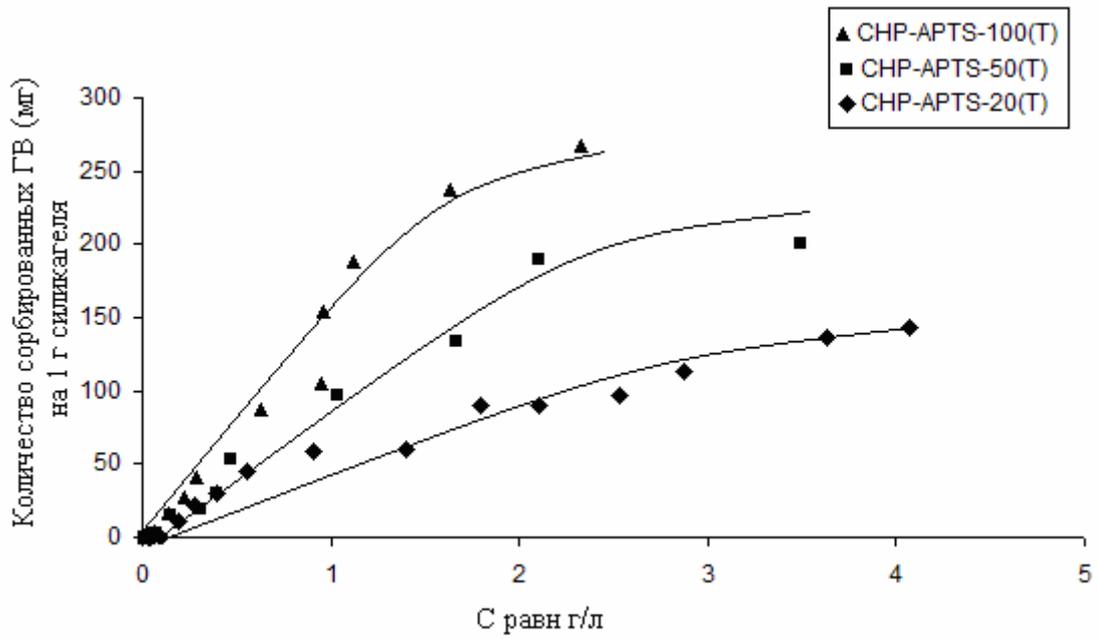


Рис. 3. Изотермы сорбции на силикагеле прокаленных АPTS-модифицированных препаратов ГВ

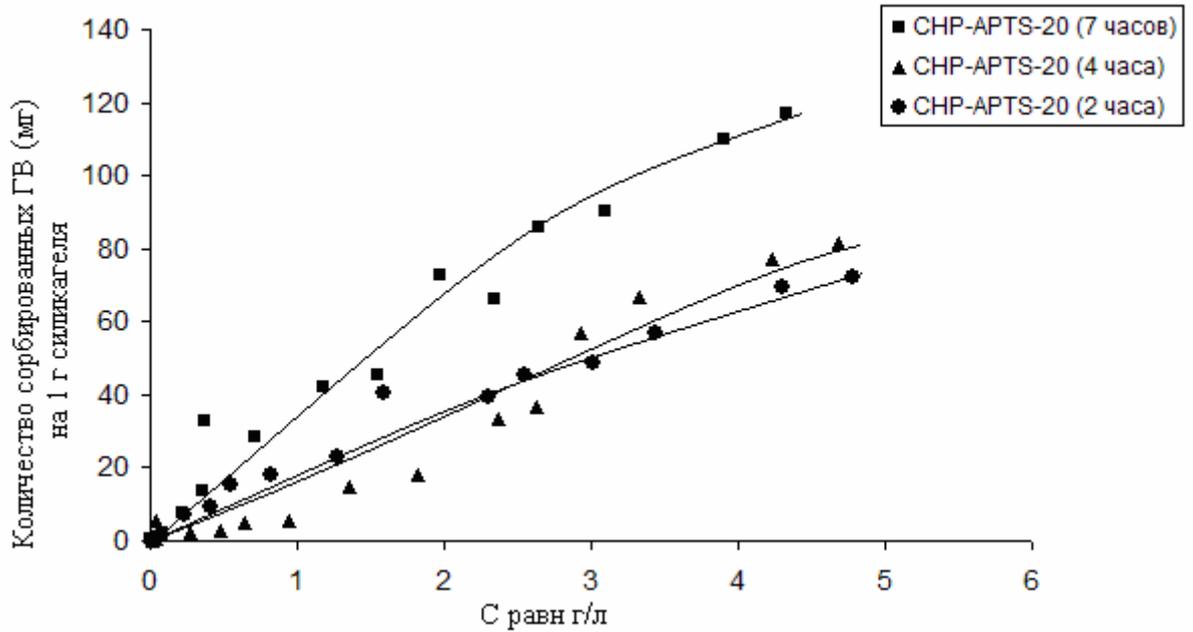


Рис.4. Изотермы сорбции на силикагеле препаратов CHP-APTS-20, полученных в течение 2, 4 и 7 часов

*ИК спектры иммобилизованных на силикагеле ГВ*

