

На правах рукописи

Карпюк Леонид Александрович

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

Специальности

02.00.03 – органическая химия

03.00.16 – экология

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва 2008

Работа выполнена в лаборатории физической органической химии на кафедре органической химии Химического факультета Московского Государственного Университета имени М.В. Ломоносова и в лаборатории синтеза элементоорганических полимеров Института синтетических полимерных материалов имени Н.С. Ениколопова РАН.

Научные руководители: доктор химических наук, профессор
Перминова Ирина Васильевна
кандидат химических наук
Пономаренко Сергей Анатольевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук,
член-корреспондент РАН, профессор
Тарасова Наталия Павловна
доктор химических наук, профессор
НеGREБЕЦКИЙ Вадим Витальевич

Ведущая организация: Институт элементоорганических соединений
имени А.Н. Несмеянова РАН

Защита состоится “26” ноября 2008 года в 11⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 501.001.69 по химическим наукам при МГУ имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д.1, стр.3, ГСП-1, Химический факультет, аудитория 337.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан “ 24 ” октября 2008 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор

Магдесиева Т.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. 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.

Научная новизна. Путем введения алкоксисилильных фрагментов в гуминовые макромолекулы получен новый тип кремнийорганических производных ГВ, обладающих способностью иммобилизоваться на минеральных кремнийсодержащих поверхностях в водных средах. Предложено три способа селективного введения

алкоксисилильных фрагментов в структуру ГВ путем модификации карбоксильных или фенольных групп гуминовых макромолекул органосиланами с различной функциональностью: аминной, эпоксидной и изоцианатной. При этом впервые показано, что алкоксисилильные производные ГВ, вне зависимости от способа их синтеза, являются водорастворимыми и обладают способностью сорбироваться на поверхностях кремнийсодержащих минеральных пород (на примере силикагеля) в водных растворах. Предложенный подход к иммобилизации гуминовых веществ на минеральных поверхностях в водных растворах является новым и ранее в литературе описан не был. Впервые экспериментально показано, что реализация данного подхода позволяет получать гуминовые покрытия с высокой сорбционной способностью по отношению к различным типам экотоксикантов. Тем самым разработаны научные основы новой одностадийной технологии установки гуминовых проницаемых реакционных барьеров в водоносных горизонтах, которая не могла быть реализована до получения предложенных в данной работе высокоадгезионных алкоксисилильных производных ГВ.

Практическая значимость работы. Уникальные свойства полученных в работе высокоадгезионных алкоксисилильных производных открывают целый ряд новых применений гуминовых веществ в природоохранных и биомедицинских технологиях. Так, алкоксисилильные производные могут быть использованы в качестве реагентов при установке проницаемых реакционных барьеров с целью очистки грунтовых вод от загрязнений. Большим преимуществом такой технологии по сравнению с существующими является то, что алкоксисилильные производные ГВ можно помещать в подземные горизонты без вскрышных работ, путем закачки их раствора через систему скважин. При этом процесс формирования гуминового ПРБ происходит в результате гидролиза и самопроизвольной иммобилизации алкоксисилильных производных ГВ на поверхности кремнийсодержащих пород водоносных горизонтов. В работе показано, что сформировавшийся гуминовый ПРБ способен связывать подвижные формы радионуклидов, тяжелых металлов и органических токсикантов. Следовательно, тот же принцип может быть использован для получения гуминовых покрытий на любых гидроксидобогатенных поверхностях кремний- или металлсодержащих подложек. Такие подложки с гуминовым покрытием могут быть использованы в качестве сорбентов, а так же в качестве носителей для иммобилизации ферментов и/или микроорганизмов. Принимая во внимание появление новых данных о значительной роли кремнийорганических соединений в защитной системе растений от стресса, можно ожидать, что алкоксисилильные производные гуминовых веществ могут быть использованы в

качестве элиситоров - средств защиты растений нового поколения, направленных на активацию иммунной системы живых организмов.

Апробация работы. Отдельные части работы представлены на: XIII и XIV конференциях Международного общества по изучению гумусовых веществ (IHSS) (Карлсруэ, Германия 2006; Москва - Санкт-Петербург, Россия, 2008), Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006» (Москва, 2006), Международной конференции "Pu-Futures. The Science-2006" (США, 2006), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007), Всероссийской конференции "Гуминовые вещества в биосфере" (Москва, 2007).

Публикации. По материалам диссертационной работы опубликовано 7 статей (из них 3 в журналах, рекомендованных ВАК), 2 заявки на патент и 5 тезисов докладов.

Структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, трех глав (включая обзор литературы), выводов, списка цитируемой литературы и приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Краткая характеристика объекта исследования

Гуминовые вещества образуются в природных средах в результате химического и биологического разложения растительных и животных остатков. В основе данного процесса лежит отбор кинетически устойчивых структур и объединение их в макромолекулы случайным образом. ГВ представляют собой макромолекулы, состоящие из каркасной и периферической частей. Каркасная часть образована высокозамещенными ароматическими фрагментами, соединенными алкильными, эфирными и др. мостиками. Преобладающими заместителями являются кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильные, фенольные и спиртовые гидроксильные, карбонильные и метоксильные. Периферийная часть представлена углеводно-протеиновым комплексом, ковалентно связанным с каркасной частью. В молекулы ГВ часто включаются и неорганические компоненты, в первую очередь, силикаты и алюмосиликаты, ионы алюминия, железа и вода (рис.1).

Обилие функциональных групп в сочетании с ароматическими фрагментами обеспечивает высокую комплексообразующую способность ГВ по отношению к металлам и радионуклидам. Кроме того, ГВ могут связывать органические соединения за счет гидрофобных взаимодействий. Несмотря на указанные свойства, использование ГВ в качестве сорбентов затруднено из-за их растворимости в воде. Для решения этой проблемы ГВ иммобилизуют на минеральных частицах. Однако до сих пор не разработаны методы синтеза гуминовых производных, способных

самопроизвольно иммобилизоваться на минеральных поверхностях в водных средах путем образования прочно связанной гуминовой пленки. Получение таких производных может оказаться весьма перспективным для очистки грунтовых вод.

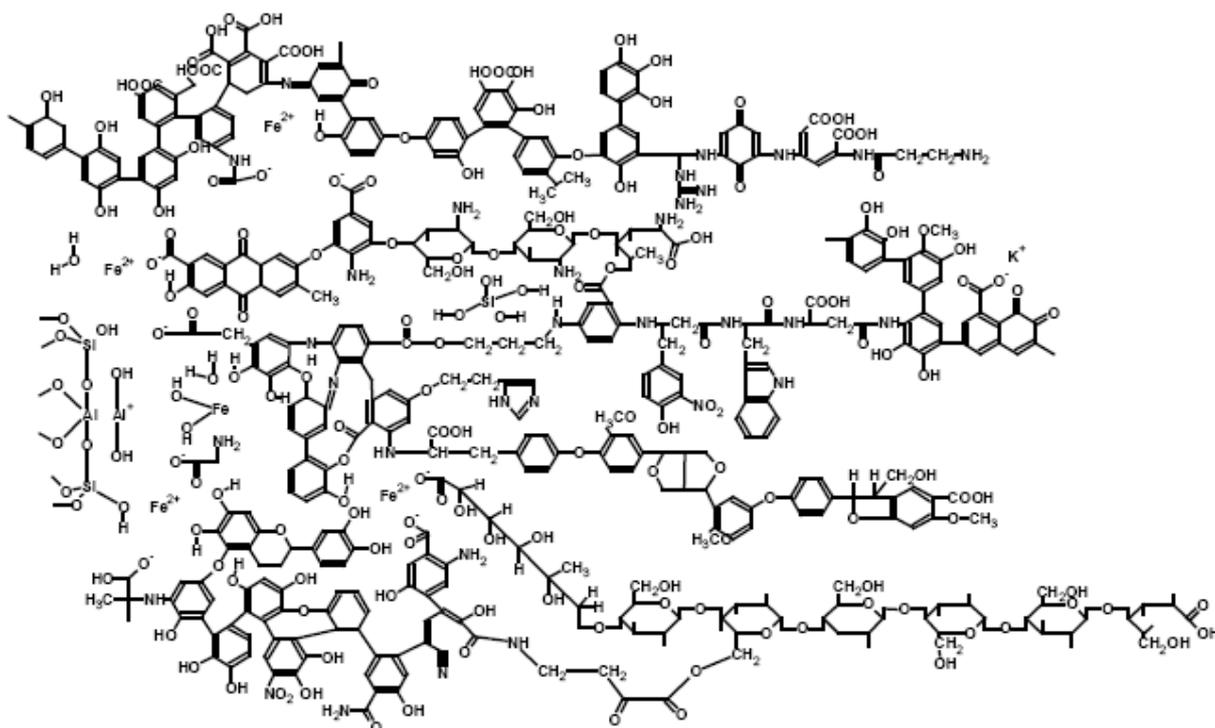


Рис. 1. Гипотетический средний структурный фрагмент ГВ почв¹.

Выделение и характеристика препаратов гуминовых веществ

Для проведения исследований было использовано четыре препарата ГВ, выделенных из воды, торфа и угля. Нефракционированный препарат ГВ природных вод АНФ-IsX2-05 (далее - АНФ) выделяли из вод реки Истра по стандартной методике, включающей в себя адсорбцию на смоле "Amberlite XAD-2" с последующим элюированием 0.1 М NaOH. ГВ торфа РНА-T10L-98 (далее - РНА) были выделены методом щелочной экстракции из низинного торфа Тверской области. Угольные ГВ СНР-Pow-05 (далее - СНР) и СНС-НА-07 (далее - СНС) получали путем переосаждения и обессоливания коммерческих гуматов калия (Powhumus, Humintech Ltd, Германия) и натрия («Сахалинский гумат», Россия), соответственно.

Выделенные твердые препараты ГВ представляли собой аморфные порошки коричневого цвета (более светлая окраска была характерна для образца водного происхождения). Препараты не имели точки плавления, разлагались при нагревании свыше 200°C, были практически нерастворимы в большинстве неполярных органических растворителей, ограниченно растворимы в полярных апротонных

¹ Kleinhempel D. Ein Beitrag zur Theorie des Huminstoffzustandes. Albrecht-Thaer-Archiv. 1970. Bd. 14. N. 1. P. 3-14.

растворителях (ДМСО и ДМФА) (до 10 г/л) и хорошо растворимы в щелочах (до 100 г/л).

Все препараты ГВ были охарактеризованы методами элементного анализа и титриметрии. Молекулярно-массовые характеристики определялись методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) (табл.1). Исследование методами ИК- и ¹³C-ЯМР-спектроскопии показало наличие в структуре выделенных ГВ ароматических, алифатических и углеводных фрагментов, гидроксильных и карбоксильных групп.

Угольные препараты СНР и СНS характеризовались наиболее высоким содержанием ароматических структур, речной и торфяной - высоким вкладом алифатических фрагментов в их структуру. В препарате АНФ было определено высокое содержание карбоксильных групп, что типично для гуминовых веществ водного происхождения. Это отражает их большую окисленность и определяет высокую растворимость в водных средах.

Таблица 1

Элементный и функциональный составы и средневесовые молекулярные массы (Mw) исходных препаратов ГВ

Препарат	Элементный состав*, (%)				Н/С	Функциональный состав, (ммоль/г)		Mw, (кДа)
	С	Н	Н	Si		СООН	Ar-ОН**	
СНР	52,8	3,85	1,11	2,11	0,88	3,5	2,1	6,0
СНС	51,4	3,42	1,94	0,89	0,79	4,1	5,2	9,3
РНА	52,4	4,69	3,35	0	1,07	4,2	1,5	11,1
АНФ	50,6	4,43	2,43	1,26	1,05	5,4	1,1	5,5

*Данные элементного анализа представлены без корректировки на зольность.

** Фенольная кислотность была определена как разность общей и карбоксильной кислотностей.

Исходные препараты ГВ значительно различались по молекулярным массам. Наименьшими средневесовыми молекулярными массами характеризовались ГВ пресных вод (АНФ); максимальными – ГВ торфа (РНА).

Получение гуминовых адгезионных пленок путем иммобилизации гуминовых веществ на модифицированных силикагелях

На первом этапе исследования был воспроизведен описанный в литературе метод² иммобилизации ГВ на аминированном силикагеле в среде органического растворителя. Для этого проводили модификацию поверхности силикагеля с помощью 3-аминопропилтриметоксисилана (АРТС), а затем иммобилизовали на нем ГВ угля и торфа (СНР и РНА соответственно) в среде безводного ДМФА.

² Koopal L.K., Yang Y., Minnaard A.J.. Chemical immobilization of humic acid on silica. //Coll.and Surf. 1998.V. 141. P. 385-395.

Аналогичный подход был реализован с использованием 3-изоцианатопропилтриметоксисилана (ИПТМС) с последующей иммобилизацией на модифицированном силикагеле ГВ угля (препарат СНС), как показано на приведенной ниже схеме (рис.2).

Полученные на каждой стадии препараты подвергали элементному анализу, результаты которого использовали для расчета количества хемосорбированных ГВ. Сорбция препаратов СНР и РНА на аминомодифицированном силикагеле составила 269 и 330 мг/г, соответственно. Сравнимое количество (312 мг/г) препарата СНС иммобилизовалось на изоцианато-модифицированном силикагеле.

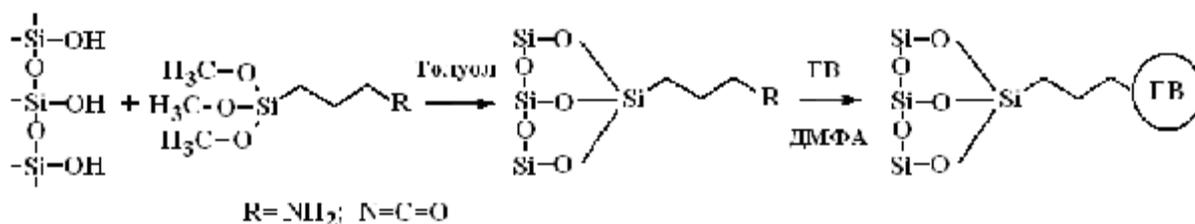


Рис.2. Схема иммобилизации ГВ на поверхности силикагеля, модифицированного с помощью амино- или изоцианато-органосиланов.

Таким образом, была подтверждена высокая эффективность традиционного способа иммобилизации гуминовых веществ на модифицированных силикагелях, который предполагает использование безводных органических растворителей и повышенных температур. Однако очевидно, что указанный подход не может быть реализован в условиях водоносных горизонтов. Для решения этой проблемы необходимо было синтезировать такие производные ГВ, которые были бы водорастворимы и образовывали адгезионные пленки при контакте с кремнийсодержащими минеральными поверхностями.

Было выдвинуто предположение, что указанными свойствами будут обладать гуминовые макромолекулы, если в их структуру ввести алкоксисилильные группы путем модификации функциональными органосиланами.

Алкоксисилилирование модельных соединений гуминовых веществ

Так как ГВ представляют собой сложные природные системы, отработку способа получения алкоксисилильных производных проводили на модельных соединениях. В качестве моделей были выбраны 5-гидроксиизофталевая и ванилиновая кислота, которые являются основными структурными фрагментами в составе гуминовых макромолекул.

Для модификации с помощью 3-аминопропилтриметоксисилана (АПТС) использовали обе оксикислоты, с помощью 3-изоцианатопропилтриметоксисилана (ИПТМС) – только 5-гидроксиизофталевую. Предполагалось, что АПТС будет

реагировать с карбоксильными группами, а IPTMS – с гидроксильными группами оксикислот. Схемы проведенных реакций представлены на рис. 3.

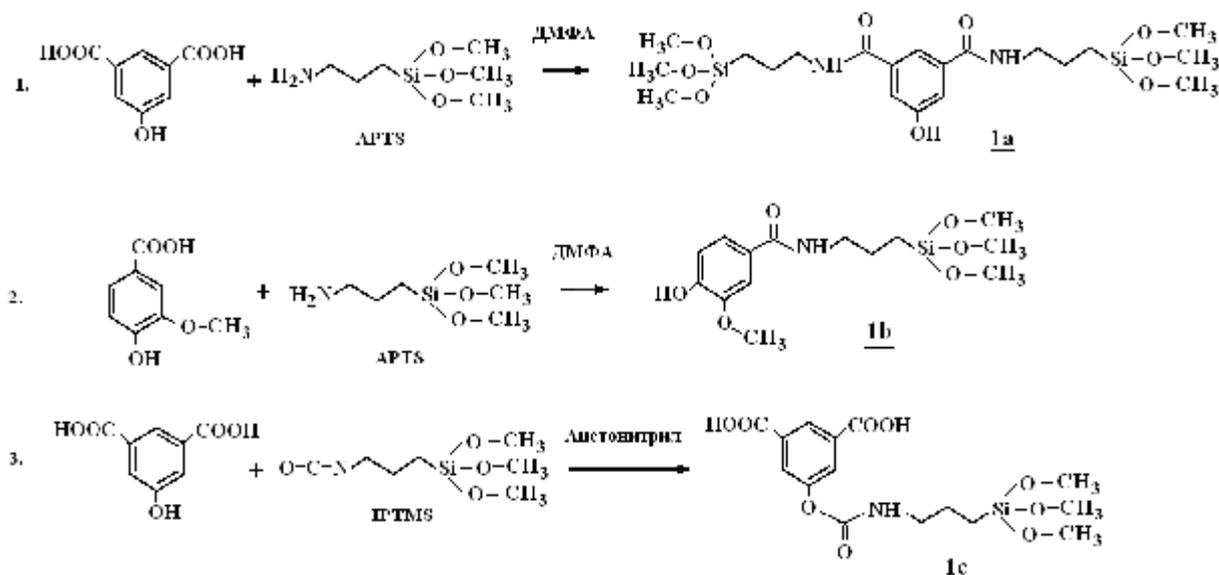


Рис.3. Схемы реакций алкоксисилилирования ароматических оксикислот:
1 и 2: – модификация 5-гидроксиизофталевой и ванилиновой кислоты,
соответственно, с помощью APTS; 3: – модификация 5-гидроксиизофталевой
кислоты с помощью IPTMS.

В результате реакций были получены: **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.

Результаты элементного анализа полученных препаратов представлены в табл. 2.

Таблица 2

Элементный состав и выход алкоксисилильных производных ароматических оксикислот

Препарат	Элементный состав, (%)				Выход, (%)
	C	H	N	Si	
1a	44,4	7,20	8,89	10,98	98
1b	46,2	7,59	9,72	6,98	80
1c	44,0	5,09	4,32	6,94	96

Реакции модификации ароматических оксикислот обоими функциональными органосиланами прошли с высокими выходами. Во всех полученных производных был обнаружен кремний, что подтверждает прохождение модификации. Повышенное содержание азота в APTS-модифицированных образцах, равно как и отличие содержания C(%) и H(%) от расчетных значений, было вызвано наличием в

препаратах остатков ДМФА, который использовали в синтезе в качестве растворителя.

Структуры полученных соединений были изучены методами ЯМР- и ИК-спектроскопии. Данные ^{13}C ЯМР-спектроскопии представлены ниже:

1a (MeOD, δ , м.д.). 169.70 (CO-NH); 106-163 (Ar); 49.55 (CH_3O); 42.20 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$); 22.51 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$); 7.30 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$).

1b (MeOD, δ , м.д.). 169.22 (CO-NH); 112-152 (Ar); 55.58 (Ar-O- CH_3); 47.33 (CH_3O); 39.19 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$); 23.12 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$); 9.49 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$).

1c ((CD_3) $_2\text{CO}$, δ , м.д.). 166.21 (COOH); 157.68 (OCO-NH); 120-133 (Ar); 51.13 (CH_3O); 43.28 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$); 23.38 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$); 10.09 ($\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}$).

Анализ структуры полученных соединений с помощью ЯМР- и ИК-спектроскопии показал, что аминогруппа APTS реагирует с карбоксильными группами ароматических оксикислот с образованием амидной связи. В случае использования IPTMS происходит образование уретановой связи между изоцианатной группой модификатора и фенольной группой 5-гидроксиизофталевой кислоты. Наличие интенсивного пика при 166 м.д., соответствующего атому углерода в карбоксильной группе, на ^{13}C ЯМР спектре препарата **1c** свидетельствует о том, что карбоксильные группы 5-гидроксиизофталевой кислоты в реакцию с изоцианатом не вступают.

На основании проведенных синтезов были определены время и условия реакций, необходимые для количественной модификации модельных соединений гуминовых веществ функциональными органосиланами. Также были подобраны растворители для реакций модификации различными органосиланами. Найденные условия были использованы для проведения аналогичных реакций модификации гуминовых веществ с целью введения в их структуру алкоксисилильных групп.

Получение и характеристика алкоксисилильных производных гуминовых веществ

Для селективного введения алкоксисилильных группировок в структуру ГВ были использованы органосиланы с аминной, эпоксидной и изоцианатной функциональностью. Предполагалось, что в случае аминоорганосилана будет происходить модификация карбоксильных групп ГВ с образованием амидных связей, в случае глицидоорганосилана – модификация фенольных групп с образованием эфирных связей, а для изоцианатоорганосилана – модификация фенольных групп с образованием уретановых связей. Помимо этого, были использованы органосиланы с различными алкоксигруппами: метокси и этокси. Это делалось с целью сравнения сорбционной способности метокси- и этокси-производных по отношению к кремнийсодержащим минералам.

Для проведения соответствующих синтезов были использованы: 3-аминопропилтриметоксисилан (APTS), 3-глицидоксипропилтриметоксисилан (GPIS), 3-изоцианатопропилтриметоксисилан (IPTMS) и 3-изоцианатопропилтриэтоксисилан (IPTES). Реакции модификации ГВ органосиланами проводили в безводных средах, так как даже примеси воды могут инициировать процесс гидролитической поликонденсации алкоксисилильных групп органосиланов с образованием полисилоксанов. Схемы описанных реакций представлены на рис. 4.

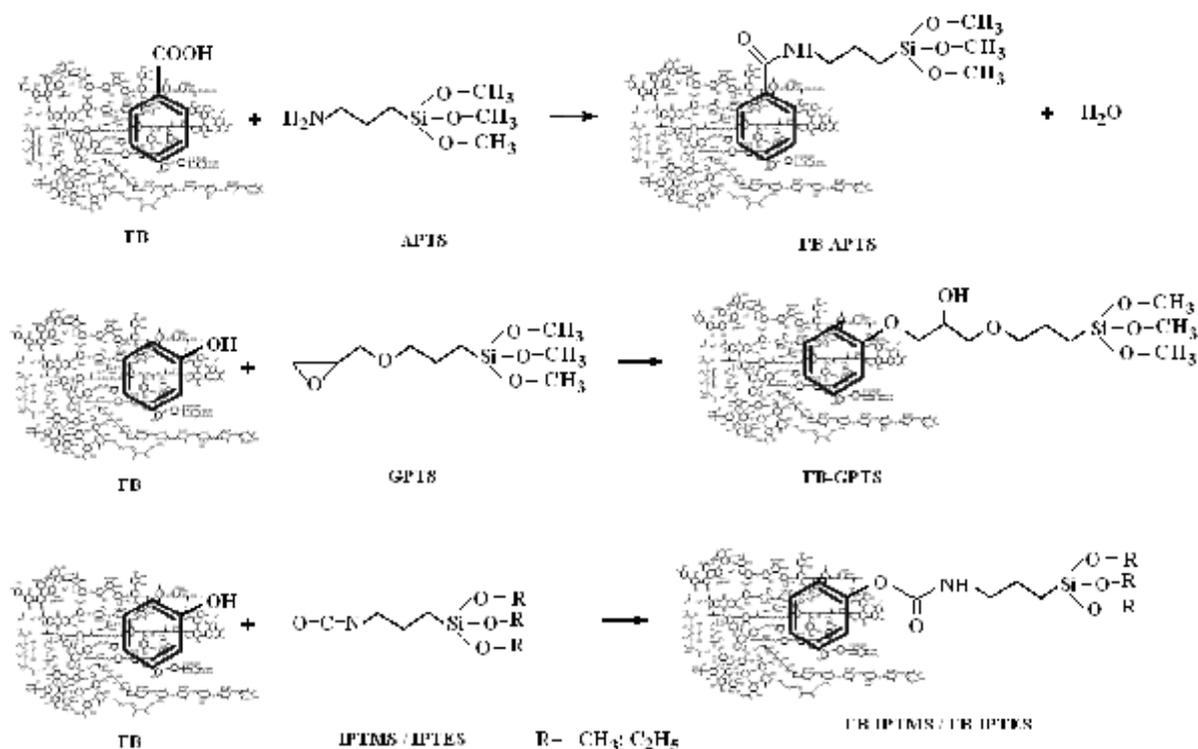


Рис.4. Схемы реакций модификации ГВ различными функциональными органосиланами.

Модификация гуминовых веществ с помощью APTS. Синтезы препаратов с использованием APTS проводили в ДМФА в течение 20 часов. Аминосилан вводили в реакционную смесь в количестве, эквимолярном содержанию карбоксильных групп в структуре ГВ. Для модификации использовали препараты СНР, РНА и АНФ. С целью определения влияния мольного соотношения исходных реагентов на степень модификации гуминовых веществ были проведены эксперименты по модификации препарата СНР с количеством APTS, равным 200, 50, 20, 10 и 5 % от эквимолярного.

Модифицированные ГВ были получены с высокими выходами. Элементный и функциональный составы, а также молекулярно-массовые характеристики, определенные методом ГПХ, всех полученных препаратов представлены в табл. 3.

Анализ элементного состава полученных производных ГВ позволил установить, что во время модификации происходило введение алифатических кремнийсодержащих фрагментов в структуру гуминовых веществ.

Таблица 3

Элементный и функциональный составы, молекулярно-массовые характеристики ГВ, модифицированных с помощью APTS

Препарат	Элементный состав, (%)*				Н/С	Функциональный состав, (ммоль/г)		Mw, (кДа)
	С	Н	Н	Si		СООН	Ar- ОН**	
СНР-APTS-100	61,8	7,40	6,72	8,25	1,43	0,40	1,6	12,7
АНФ-APTS-100	65,7	7,42	11,86	13,22	1,35	0,07	0,8	20,1
РНА-APTS-100	57,7	7,43	12,93	11,44	1,55	0,09	1,3	22,8
<i>Препараты с различным мольным соотношением исходных реагентов</i>								
СНР-APTS-5	55,5	4,90	6,44	2,58	1,06	1,39	1,9	8,7
СНР-APTS-10	54,7	5,21	7,37	2,68	1,14	1,25	1,7	8,8
СНР-APTS-20	53,3	4,97	5,51	4,22	1,12	1,09	1,9	8,6
СНР-APTS-50	51,5	5,53	7,82	6,44	1,29	0,63	1,7	11,6
СНР-APTS-200	43,2	5,35	8,76	9,17	1,49	0,00	1,7	15,7
<i>Препарат, полученный в диоксане</i>								
СНР-APTS-20 (диоксан)	52,2	4,94	2,26	3,97	1,13	1,11	1,8	8,2
<i>Прокаленные препараты</i>								
СНР-APTS-20(Т)	55,1	5,50	5,44	4,27	1,20	1,11	2,1	8,6
СНР-APTS-50(Т)	51,3	4,71	6,60	7,48	1,10	0,65	1,9	10,4
СНР-APTS-100(Т)	47,8	4,60	5,46	9,98	1,15	0,46	1,8	12,8
<i>Сокращение времени проведения синтеза</i>								
СНР-APTS-20 (7 часов)	52,6	5,03	6,53	4,17	1,15	1,15	2,0	7,9
СНР-APTS-20 (4 часа)	53,4	5,02	5,65	3,85	1,13	1,4	1,9	6,9
СНР-APTS-20 (2 часа)	56,1	5,33	5,48	3,73	1,14	1,63	1,9	7,2

* Данные элементного анализа представлены без корректировки на зольность.

**Фенольная кислотность была определена как разность общей и карбоксильной кислотностей.

Титриметрические анализы показали уменьшение карбоксильной кислотности в APTS-модифицированных препаратах, что свидетельствует о прохождении химической реакции между карбоксильными группами ГВ и аминогруппой APTS. При этом содержание гидроксильных групп в модифицированных производных в сравнении с исходными ГВ не изменилось. Гель-хроматограммы модифицированных гуминовых веществ характеризовались наличием одного пика, что свидетельствует о равномерном распределении алкоксисилильных групп в ГВ. Молекулярные массы модифицированных производных по сравнению с исходными ГВ возросли.

С увеличением степени модификации с 5 до 200% содержание кремния в модифицированных препаратах возрастало, а количество карбоксильных групп уменьшалось. Также с увеличением степени модификации наблюдали рост молекулярных масс полученных производных. Таким образом, варьируя количество

вводимого в реакцию APTS, можно получать гуминовые производные с разным содержанием алкоксисилильных и карбоксильных групп в их структуре.

Для изучения влияния растворителя на протекание реакции проводили модификацию препарата СНР в диоксане. Содержание кремния в препаратах СНР-APTS-20, полученных в диоксане и в ДМФА, оказалось практически одинаковым (см. табл. 3). Основное различие в их элементных составах заключалось в высоком содержании азота в соединении, полученном в ДМФА, вызванное оставшимся в препарате растворителем.

Для удаления остатков 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%. Из представленных в табл. 3 результатов видно, что в прокаленных препаратах уменьшилось содержание азота. Из разностей элементных анализов препаратов до и после прокаливания установили, что потеря массы была обусловлена удалением остатков ДМФА.

С целью определения оптимального времени проведения реакции модификации ГВ с помощью APTS проводились синтезы препарата СНР-APTS-20 в течение меньшего времени (7, 4 и 2 часов). Из представленных в табл. 3 данных следует, что сокращение времени реакции с 20 до 7 часов не привело к уменьшению содержания кремния в полученном производном. В то же время дальнейшее уменьшение времени реакции сопровождалось существенным снижением содержания кремния в модифицированных препаратах, что свидетельствует о неполном протекании реакции модификации за 2 и 4 часа.

¹³С ЯМР спектры APTS-модифицированных производных ГВ, полученных в ДМФА, характеризовались сходным набором пиков. Типичный ¹³С ЯМР спектр APTS-модифицированных ГВ (на примере СНР-APTS-100) представлен на рис.5. Введение алифатических фрагментов в структуру ГВ было подтверждено наличием пиков в области сильного поля на спектрах модифицированных препаратов, относящихся к атомам углерода пропильной цепочки пришитого органосилана (12,6; 27,0 и 43,9 м.д.). Анализ ¹³С ЯМР спектров показал, что карбоксильные группы ГВ вступили в реакцию с аминогруппами APTS с образованием амидных связей (168 м.д.).

Для выяснения природы интенсивных пиков при 36 и 171 м.д. были проведены дополнительные исследования, которые показали, что эти пики относятся к атомам углерода ДМФА (использовавшегося в качестве растворителя), связанном с полученным продуктом. В частности, анализ ¹³С ЯМР спектров прокаленных препаратов показал, что при прокаливании происходит существенное уменьшение

данных пиков. Тот же вывод подтверждается отсутствием данных пиков на ^{13}C ЯМР спектре модифицированных ГВ, синтезированных в диоксане. В настоящее время сделать однозначного вывода о природе данного связывания нельзя, однако можно предположить как абсорбцию за счет нековалентных взаимодействий (например, водородных связей), так и ковалентное связывание путем взаимодействия ДМФА с алкосилильными группами препарата. Последнее, если и происходит, то является обратимым как при термическом воздействии, так и при гидролизе продукта при его растворении в воде.

Интенсивность пиков атомов углерода пропильной цепочки в спектрах препаратов, синтезированных в течение 2 и 4 часов низкая, а пика карбоксильных групп (175 м.д.) – относительно высокая. Это подтверждает сделанный ранее вывод о неполном прохождении реакции за 2 и 4 часа. Спектры препаратов, синтезированных за 7 и 20 часов идентичны, из чего следует, что оптимальным временем проведения модификации ГВ с помощью APTS является 7 часов.

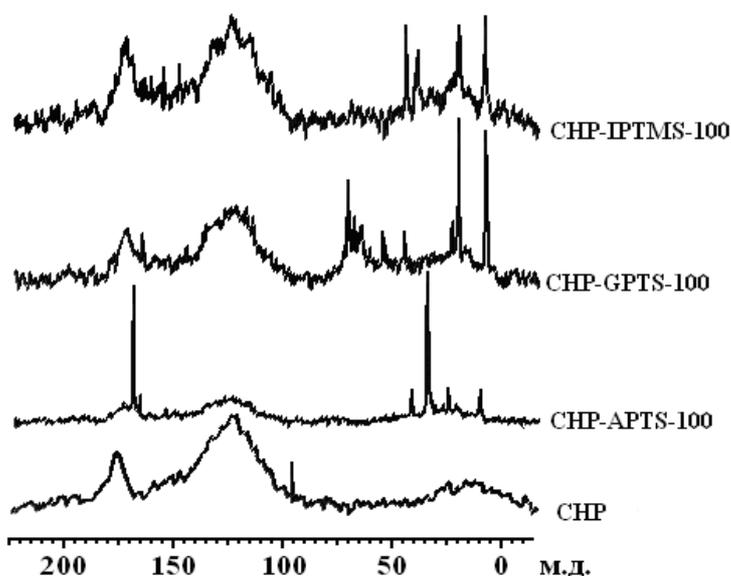


Рис.5. Типичные ^{13}C ЯМР-спектры алкосилильных производных и исходных гуминовых веществ.

Типичные ИК-спектры алкосилильных производных и исходных гуминовых веществ приведены на рис.6.

Методом ИК-спектроскопии было также подтверждено введение алкосилильных алифатических фрагментов в структуру ГВ ($1090\text{-}1020\text{ см}^{-1}$ – Si-O-C; $2940\text{-}2845\text{ см}^{-1}$ – CH_2). С увеличением степени модификации наблюдали уменьшение интенсивности полосы свободных карбоксильных групп 1720 см^{-1} . В свою очередь, появление интенсивных полос при 1690 см^{-1} указывало на образование амидных связей вследствие реакции карбоксильных групп ГВ с аминогруппами APTS.

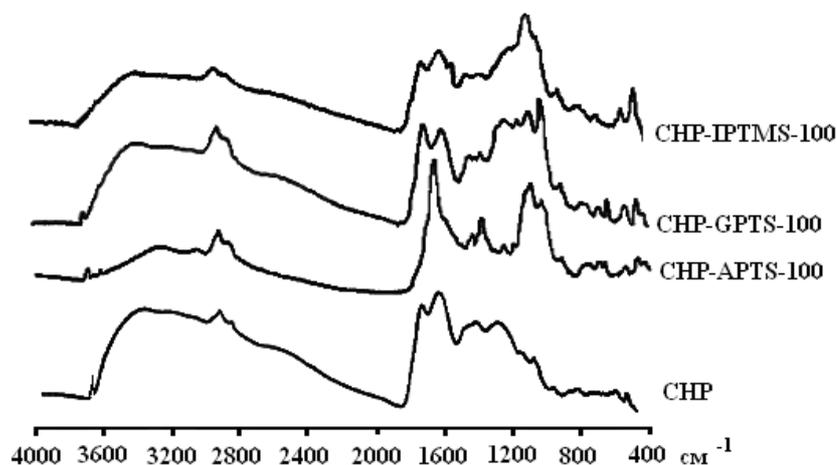


Рис.6. Типичные ИК-спектры алкоксисилильных производных и исходных гуминовых веществ.

Модификация гуминовых веществ с помощью GPTS. С целью получения алкоксисилильных производных ГВ со свободными карбоксильными группами проводили модификацию ГВ с использованием 3-глицидоксипропилтриметоксисилана (GPTS). Реакцию раскрытия эпоксидного цикла катализировали трифторметансульфоновой кислотой. Эпоксисилан вводили в реакцию в количестве, эквимолярном содержанию фенольных групп в исходном препарате. Для модификации использовали препарат СНР. Продукт был получен с выходом 91%. Элементный состав полученного препарата составил: С-47,3%, Н-4,73%, N – 0,98%, Si-6,75%, зольность – 9,4%, Н/С – 1,2; функциональный состав: COOH – 3,40 ммоль/г, Ag-OH – 1,4 ммоль/г. Увеличение содержания кремния и величины степени ненасыщенности (Н/С) для препарата СНР-GPTS-100 по сравнению с исходным препаратом СНР свидетельствовало о введении алкоксисилильных алифатических фрагментов в структуру ГВ. Методом титриметрического анализа было показано уменьшение содержания фенольных групп с 2,1 до 1,4 моль/г в ГВ в результате модификации. Содержание карбоксильных групп, в сравнении с исходными ГВ, после модификации оставалось без изменений. Средневесовая молекулярная масса ГВ после модификации увеличилась с 6,0 до 8,1 кДа.

Исследование полученного препарата методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии (см. рис.5) показало наличие в структуре препарата СНР-GPTS-100 алифатических фрагментов (11, 24 и 71-79 м.д.), метоксигрупп (49 м.д.), а также свободных карбоксильных групп ГВ (175 м.д.).

Анализ ИК-спектра препарата СНР-GPTS-100 (см. рис.6) подтвердил введение алкоксисилильных алифатических фрагментов в структуру ГВ.

Таким образом, различными физико-химическими методами анализа было показано, что модификация ГВ с использованием GPTS позволяет вводить алкоксисилильные группы в структуру ГВ, не затрагивая карбоксильные группы.

Модификация гуминовых веществ с помощью IPTMS и IPTES. С целью разработки альтернативного метода модификации ГВ использовали изоцианатосиланы. Изоцианатосиланы вводили в реакционную смесь в количестве, эквимолярном содержанию фенольных групп в гуминовых веществах. Реакции модификации препаратов СНР и СНS с помощью IPTMS проводили в ацетонитриле. Однако анализ элементного состава полученных препаратов показал, что реакция с СНS в ацетонитриле не прошла, а выход реакции с СНР составил 56%. Было установлено, что причиной этого является низкая растворимость ГВ в ацетонитриле. Поэтому дальнейшие модификации препарата СНS, а также препаратов АНF и РНА, проводили в ДМФА.

Элементный и функциональный составы, а также молекулярно-массовые характеристики всех изоцианато-модифицированных препаратов представлены в табл. 4.

Таблица 4

Элементный и функциональный составы и молекулярно-массовые характеристики ГВ, модифицированных с помощью IPTMS и IPTES

Препарат	Элементный состав, (%)*				Н/С	Функциональный состав, (ммоль/г)		Mw, (кДа)
	С	Н	Н	Si		СООН	Ar-ОН**	
СНР-IPTMS-100	52,9	4,73	2,32	3,97	1,07	3,52	0,8	8,5
СНС-IPTMS-100	49,4	4,76	7,58	7,51	1,16	3,91	0,3	13,7
РНА-IPTMS-100	50,1	5,73	7,72	5,13	1,37	4,18	0,1	12,1
СНС-IPTES-100	48,2	5,01	8,84	7,82	1,25	3,94	0,2	14,5
АНF-IPTES-100	49,6	6,16	5,27	5,12	1,49	4,91	0,3	11,2

* Данные элементного анализа представлены без корректировки на зольность.

** Фенольная кислотность была определена как разность общей и карбоксильной кислотностей.

Увеличение содержания кремния и степени ненасыщенности (Н/С) в полученных веществах, равно как и рост средневесовых молекулярных масс препаратов после модификации, свидетельствует о введении алкоксисилильных фрагментов в структуру ГВ.

Методом титриметрического анализа было установлено, что в результате модификации ГВ изоцианатосиланами происходит уменьшение содержания фенольных групп, а количество карбоксильных групп в ГВ остается без изменений. Следовательно, при модификации ГВ изоцианатосиланами в реакции участвуют фенольные группы ГВ, а карбоксильные группы остаются незатронутыми.

Типичный ^{13}C ЯМР спектр ГВ, модифицированных с помощью изоцианатосиланов, (на примере СНР-IPTMS-100) представлен на рис. 5. На основании ЯМР спектров полученных производных было доказано, что изоцианатосиланы реагируют с фенольными группами ГВ с образованием уретановых связей (153 м.д.). Это подтвердилось наличием

на ИК-спектрах модифицированных препаратов полосы при 1605 см^{-1} , относящейся к уретановой группе.

Таким образом, исследование строения полученных алкоксисилильных производных ГВ показало, что использование любого из четырех описанных функциональных органосиланов позволяет вводить в структуру ГВ алкоксисилильные фрагменты. При этом использование APTS позволяет оставлять свободными фенольные группы ГВ, а GPTS, IPTMS и IPTES – карбоксильные группы ГВ.

Изучение сорбционной способности алкоксисилильных производных гуминовых веществ

Для оценки сорбционной способности полученных алкоксисилильных производных ГВ были получены изотермы сорбции модифицированных препаратов на силикагеле из водной среды. Схема иммобилизации алкоксисилильных производных ГВ представлена на рис.7. Она включает в себя элементарную стадию гидролиза с образованием силанольных производных ГВ, которые и взаимодействуют с силикагелем. Однако, учитывая значительное количество алкоксисилильных групп в макромолекуле модифицированного ГВ, данные процессы, вероятно всего, происходят одновременно. С целью определения времени достижения равновесия был проведен кинетический эксперимент по сорбции ГВ, который показал, что равновесная концентрация ГВ выходит на плато по истечении двух суток. Концентрацию ГВ в растворе определяли спектрофотометрически.

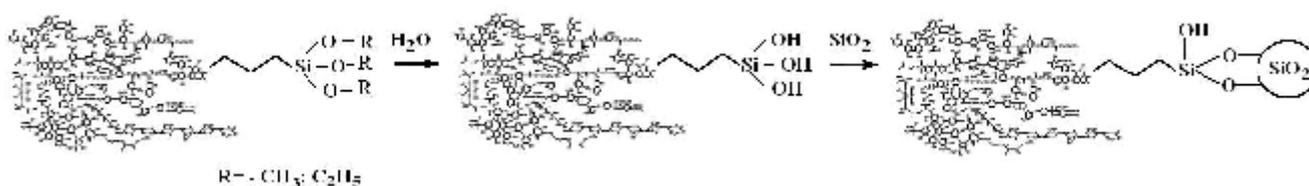


Рис.7. Схема иммобилизации алкоксисилильных гуминовых веществ на силикагеле.

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 – 0,100 г. На рис.8 представлены типичные изотермы сорбции для алкоксисилильных препаратов и для исходного препарата ГВ.

Эксперименты показали, что немодифицированные ГВ не сорбировались на силикагеле. Препарат СНР-APTS-100 проявлял большую сорбционную способность, чем препарат, модифицированный IPTMS, а препарат, модифицированный GPTS, обладал самой низкой сорбционной способностью. Это обусловлено тем, что содержание карбоксильных групп, с которыми реагирует APTS в препарате СНР больше, чем содержание фенольных, с которыми вступают в реакцию IPTMS и GPTS. Следовательно, количество введенных метоксисилильных групп, а значит и сорбционная способность, для препарата СНР были выше в случае его модификации с помощью APTS.

Для проверки предположения о необратимости сорбции модифицированных ГВ, иммобилизованные на силикагеле гуминовые вещества отделяли от раствора, одну часть высушивали, а другую многократно промывали водой с рН, близким к нейтральному (6-8), после чего в обоих образцах определяли содержание органического углерода (табл. 5). Результаты исследования показали, что содержание углерода в образцах до и после промывания оказалось практически одинаковым, что свидетельствует о необратимой сорбции иммобилизованных ГВ на силикагеле в условиях природных водных сред, для которых характерен диапазон рН 6-8. Содержание органического углерода в иммобилизованных препаратах достигало 11%, что превышает данный показатель для самых обогащенных органическим веществом почв – черноземов (7%).

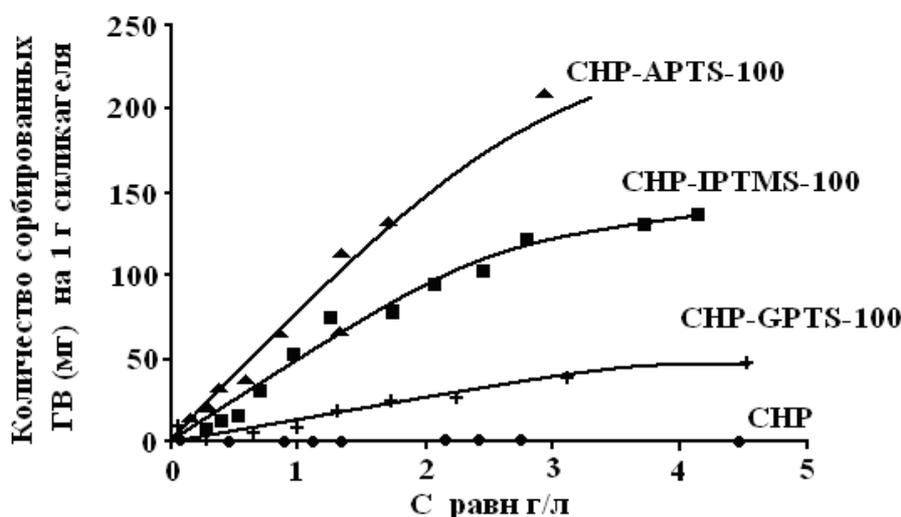


Рис.8. Типичные изотермы сорбции алкоксисилильных производных и исходных гуминовых веществ на силикагеле.

Для количественной оценки сорбционной способности модифицированных ГВ из изотерм сорбции рассчитывали максимальное сорбированное количество гуминовых веществ на 1 г силикагеля (Q) (табл. 5).

Показано, что с увеличением степени модификации АРТС-модифицированных препаратов увеличивается и их сорбционная способность. Было установлено, что оптимальная степень модификации ГВ с использованием АРТС составляет 20%, так как такой препарат обладает высокой сорбционной способностью (113 мг на 1 г силикагеля) и содержит значительную часть незатронутых карбоксильных (1,09 ммоль/г) и свободные гидроксильные (1,9 ммоль/г) группы, которые могут связывать различные экотоксиканты.

Проведенные исследования показали, что сорбционные способности АРТС-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.

Было обнаружено, что сорбция прокаленных APTS-модифицированных препаратов выше, чем у непрокаленных в среднем на 25%. Это связано с тем, что во время прокаливания из препарата удалялся связанный растворитель, массовая доля которого в препарате до прокаливания составляла в среднем 15%.

Таблица 5

Характеристики способности алкоксисилильных производных гуминовых веществ к адсорбции на силикагеле

Препарат	Q^* (мг)	Содержание углерода до промывания, %	Содержание углерода после промывания, %
<i>APTS-модифицированные производные</i>			
AHF-APTS-100-Si	230	10,5	10,4
PHA-APTS-100-Si	232	10,9	10,7
CHP-APTS-5-Si	60	1,0	1,0
CHP-APTS-10-Si	50	1,1	1,1
CHP-APTS-20-Si	113	2,2	2,2
CHP-APTS-50-Si	155	4,7	4,6
CHP-APTS-100-Si	210	9,2	9,1
CHP-APTS-200-Si	194	11,0	10,8
CHP-APTS-20-Si (диоксан)	125	3,5	3,5
<i>Прокаленные препараты</i>			
CHP-APTS-20-Si(T)	143	3,6	3,6
CHP-APTS-50-Si(T)	201	10,2	9,8
CHP-APTS-100-Si(T)	267	10,1	10,1
<i>Сокращение времени проведения синтеза (APTS-модифицированные препараты)</i>			
CHP-APTS-20 (7 часов)-Si	117	-	-
CHP-APTS-20 (4 часа) -Si	81	-	-
CHP-APTS-20 (2 часа) -Si	72	-	-
<i>GPTS-модифицированный препарат</i>			
CHP-GPTS-100-Si	47	3,5	3,4
<i>IP TMS и IP TES- модифицированные препараты</i>			
CHP-IP TMS-100-Si	135	6,2	6,1
CHS-IP TMS-100-Si	298	10,8	10,2
CHS-IP TES-100-Si	269	10,7	10,5
PHA-IP TMS-100-Si	190	7,0	7,1
AHF-IP TES-100-Si	170	7,2	6,9

*максимальное количество модифицированных ГВ, иммобилизованных на 1 г силикагеля.

Было показано, что сокращение времени синтеза APTS-модифицированных гуминовых производных до 2 и 4 часов привело к уменьшению количества введенных алкоксисилильных групп. Как следствие, данные препараты проявили низкую сорбционную способность. В то же время было определено, что препарат CHP-APTS-20,

полученный в течение 7 часов, обладал сорбционной способностью, сравнимой с аналогичным препаратом, полученным за 20 часов.

Для препаратов CHS-IP-TMS-100 и CHS-IP-TES-100 наблюдали сравнимую сорбционную способность. Этоксисилильное производное ГВ является более предпочтительным для практического применения с точки зрения «зеленой химии», так как в процессе гидролиза этоксисилильных групп на первой стадии иммобилизации происходит выделение этилового спирта, который не токсичен, в отличие от метилового, выделяющегося при гидролизе метоксисилильных производных.

Количество модифицированных ГВ, иммобилизованных на силикагеле из водной среды, оказалось ненамного ниже, нежели при использовании методики иммобилизации ГВ на модифицированном силикагеле в среде органического растворителя, описанной ранее. Таким образом, было показано, что оба метода иммобилизации сравнимы по эффективности, однако только предложенный в данной работе метод с использованием алкоксисилильных производных ГВ позволяет проводить иммобилизацию ГВ из водной среды.

Оценка перспективности применения алкоксисилильных производных гуминовых веществ в природоохранных технологиях

Для доказательства возможности использования алкоксисилильных производных ГВ в качестве реагентов для очистки окружающей среды, были выполнены совместные исследования с кафедрой радиохимии химического факультета МГУ и Институтом органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН.

Оценка сорбционной способности алкоксисилильных производных ГВ, иммобилизованных на силикагеле, по отношению к актинидам. В экспериментах по оценке эффективности иммобилизованных алкоксисилильных производных ГВ по отношению к Pu(V) использовали ряд алкоксисилильных производных, иммобилизованных на силикагеле (CHP-APTS-100-Si, CHP-APTS-50-Si и CHP-APTS-20-Si) с различными степенями модификации: 100, 50 и 20%, соответственно. Цель данного исследования заключалась в определении степени модификации, обеспечивающей максимальную сорбцию Pu(V) на алкоксисилильных производных ГВ*.

Полученные результаты представлены на рис. 9. Было показано, что все иммобилизованные алкоксисилильные производные ГВ обладали гораздо более высокой сорбционной способностью по отношению к Pu(V), чем немодифицированный силикагель. При этом иммобилизованные на силикагеле ГВ связывали до 80% Pu(V) из раствора, в то время как чистый силикагель - только 20%.

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

На рис. 10 представлены изотермы сорбции Pu(V) на иммобилизованных на силикагеле ГВ. Наибольшей сорбционной способностью характеризовались препараты с меньшей степенью модификации – (20 и 50%). Наблюдаемый эффект обусловлен участием карбоксильных групп ГВ в связывании Pu(V): препарат с наименьшим количеством карбоксильных групп (СНР-АРТС-100-Si) проявлял самую низкую связывающую способность к Pu(V). На основании проведенных экспериментов был сделан вывод, что для обеспечения высокой эффективности алкоксисилильных производных в мероприятиях по иммобилизации растворенных актинидов наиболее предпочтительным является использование производных с невысокой степенью модификации – 20-50%. Указанный интервал степеней модификации обеспечивает и большую экономическую целесообразность применения алкоксисилильных производных гуминовых веществ.

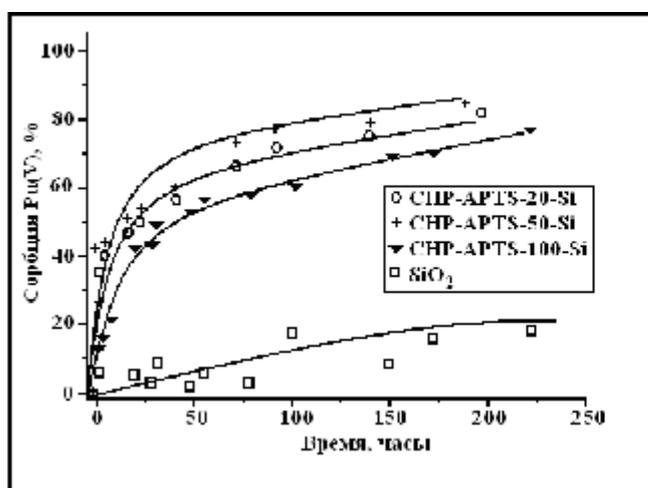


Рис.9. Кинетика сорбции Pu(V) на силикагеле и гуминовых производных, аэробные условия, pH 7,5; $C(\text{Pu}) = 1,14 \cdot 10^{-8}$ М, $C(\text{SiO}_2) = 0,35$ г/л, $C(\text{СНА-АРТС-Si}) = 0,35$ г/л.

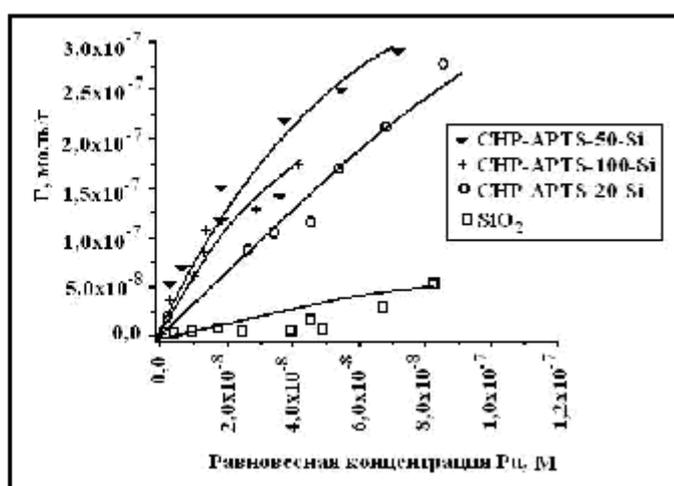


Рис.10. Изотерма адсорбции Pu(V) для силикагеля и ГВ, иммобилизованных на силикагеле; аэробные условия, $C(\text{SiO}_2) = 0,35$ г/л, $C(\text{СНА-АРТС-SiO}_2) = 0,35$ г/л, pH 7,5, $t = 100$ часов.

Для оценки устойчивости образовавшихся комплексов в присутствии растворенных гуминовых веществ (СНР) были проведены эксперименты по изучению десорбции плутония с поверхности препарата СНР-АРТС-100-Si. Примечательно, что десорбция с поверхности немодифицированного силикагеля в четыре раза превышала таковую с поверхности ГВ, иммобилизованных на силикагеле. При этом десорбция плутония увеличивалась с уменьшением pH раствора. Для исследованного препарата СНР-АРТС-100-Si десорбция не превышала 10% и практически не зависела от pH среды в диапазоне 3,5-5,5.

Таким образом, на основании проведенных экспериментов можно сделать вывод о том, 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, конкурирующего за связывание с плутонием.

Оценка сорбционной способности алкоксисилильных производных ГВ, иммобилизованных на силикагеле, по отношению к липополисахариду. С целью изучения связывающей способности модифицированных ГВ по отношению к органическим экотоксикантам (на примере липополисахарида (ЛПС)), были проведены дополнительные исследования*. ЛПС – это высокотоксичное вещество (эндотоксин), подавляющее иммунную систему человека, которое образуется в результате разложения грам-негативных бактерий и обнаруживается практически во всех природных средах, в частности в грунтовых водах.

Для экспериментов использовали липополисахарид, выделенный из культуры кишечной палочки *Escherichia coli*. Сорбцию ЛПС изучали на препарате СНР-АPTS-100-Si с использованием метода изотерм. Параллельно проводили контрольный эксперимент с использованием немодифицированного силикагеля. Изотермы сорбции представлены на рис. 11.

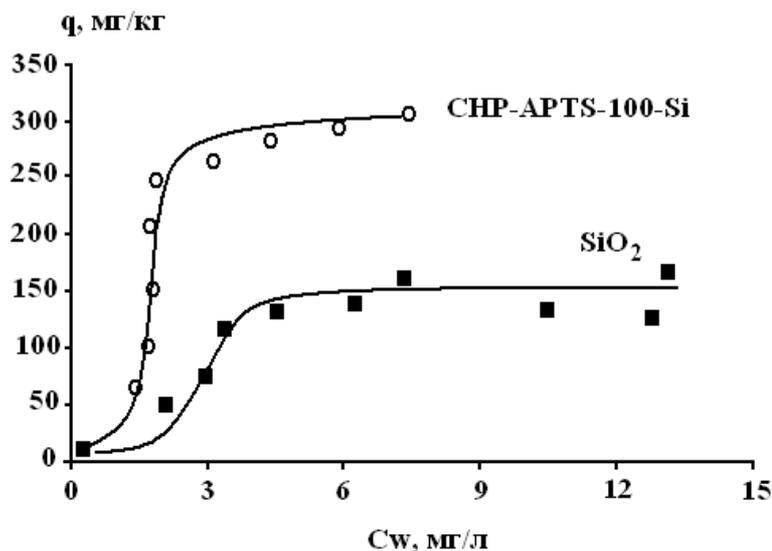


Рис. 11. Изотермы сорбции ЛПС на исходном и модифицированном силикагелях.

Анализ полученных результатов показал значимое увеличение сорбционной способности СНР-АPTS-100-Si по сравнению с исходным силикагелем. Рассчитанное из полученных изотерм максимальное количество сорбированного ЛПС составило 150 ± 30 и 300 ± 10 мг/кг для силикагеля и иммобилизованных ГВ, соответственно.

Проведенные исследования показали перспективность использования алкоксисилильных производных ГВ, иммобилизованных на силикагеле, в качестве

* Блок работ по определению ЛПС выполнялся совместно с Е.А. Цветковой – к.х.н., с.н.с. ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН[0].

сорбентов для связывания органических экотоксикантов биогенного происхождения, присутствующих в окружающей среде.

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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ ИЗЛОЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Цветкова Е.А., Куликова Н.А., **Карпюк Л.А.**, Перминова И.В. Перспективы использования силикагеля, модифицированного гуминовыми кислотами, для очистки природных сред от липополисахаридов. // Бюллетень Московского общества испытателей природы, отдел Биологический. 2007. т 12. вып. 1. прил. 1. С. 188-194.
2. Perminova I.V., **Karpiouk L.A.**, Shcherbina N.S., Ponomarenko S.A., Kalmykov St. N., Hatfield K. Preparation and use of humic coatings covalently bound to silica gel for Np(V) and Pu(V) sequestration. // J. Alloys and Compounds. 2007. V. 444-445. P. 512-517.
3. **Карпюк Л.А.**, Калакин. А.А., Перминова И.В., Пономаренко С.А., Получение метоксисилильных производных гуминовых кислот с использованием 3-изоцианатопропилтриметоксисилана. // Вестн. МГУ. Сер.2. Химия. 2008. Т. 49. №6. С. 395-402.

Патенты:

1. Perminova I.V., Ponomarenko S.A., **Karpiouk L.A.**, Hatfield K. Humic derivatives, methods of preparation and use. PCT application. Pub. No.: #WO/2007/102750.
2. Перминова И.В., Пономаренко С.А., **Карпюк Л.А.**, Хатфилд К. Гуминовые производные, методы их получения и применения. Патент РФ на изобретение. Заявка №: 2008137508.

Статьи в научных сборниках:

1. **Karpiouk L.A.**, Perminova I.V., Ponomarenko S.A., Hatfield K. Synthesis of alkoxy-silylated humic derivatives capable of self-adhering to mineral surfaces. In: Humic substances - linking structure to functions. (Ed.by F.H. Frimmel, G. Abbt-Braun). Proc. of 13th Meeting of the Int. Humic Substances Soc., Germany, Karlsruhe, July 30 - August 4. 2006. P. 1033-1036.
2. Перминова И.В., **Карпюк Л.А.**, Пономаренко С.А., Коваленко А.Н., Щербина Н.С., Куликова Н.А., Соркина Т.А., Лунин В.В. Дизайн гуминовых препаратов с заданными свойствами. Труды IV Всерос. конф. "Гуминовые вещества в биосфере", Москва, 19-21 дек. 2007. С. 508-509.
3. **Karpiouk L.A.**, Perminova I.V., Ponomarenko S.A., Muzafarov A.M., Hatfield K. Synthesis of alkoxy-silylated humic derivatives with different modification rate capable of self-adhering to mineral surfaces. In: From molecular understanding to innovative applications of humic substances. (Ed.by I.V. Perminova, N.A. Kulikova). Proc. of 14th

Meeting of the Int. Humic Substances Soc., Russia, Moscow-Saint Petersburg, September 14-19. 2008. P. 521-524.

4. Philippova O.I., Kulikova N.A., Karpouk L.A., Lebedeva G.F., Perminova I.V. Mitigating activity of humic substances and their Si-enriched derivatives in relation to wheat seedlings under salt-stress condition. (Ed.by I.V. Perminova, N.A. Kulikova). Proc. of 14th Meeting of the Int. Humic Substances Soc., Russia, Moscow-Saint Petersburg, September 14-19. 2008. P. 573-576.

Тезисы докладов на научных конференциях:

1. **Карпюк Л.А.**, Перминова И.В., Пономаренко С.А. Получение алкоксисилильных производных гуминовых веществ. Тезисы докладов Международной конференции молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006». Москва. 12-15 апреля, 2006. т. 2, С. 25.
2. Perminova I.V., **Karpouk L.A.**, Shcherbina N.S., Ponomarenko S.A., Kalmykov St.N., Hatfield K. Synthesis and Use of Humic Derivatives Covalently Bond to Silica Gel for Np(V) Sequestration. Extended abstracts of Proceedings of the conference "Pu-Futures. The Science-2006". Monterey, CA, USA. 9-13 July, 2006. P. 43.
3. Перминова И.В., **Карпюк Л.А.**, Пономаренко С.А., Коваленко А.Н., Щербина Н.С., Болкова А.Н., Куликова Н.А., Цветкова Е.А., Музафаров А.М., Петросян В.С. Дизайн "зеленых" химикатов и биоматериалов с заданными свойствами на основе гуминовых веществ. Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва. 23-28 сентября, 2007. т. 5. С. 373.
4. **Карпюк Л.А.**, Перминова И.В., Пономаренко С.А., Музафаров А.М. Синтез алкоксисилильных производных гуминовых веществ и их иммобилизация на минеральных поверхностях. Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 23-28 сентября 2007. т. 5, С. 408.
5. Щербина Н.С., Перминова И.В., **Карпюк Л.А.**, Калмыков С.Н., Пономаренко С.А. Сорбционная способность гуминовых веществ с различным содержанием свободных карбоксильных групп по отношению к актинидам. Тезисы докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Москва, 23-28 сентября 2007. т. 5, С. 334.