

УДК 547.992.2: 543.544

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТОКСИСИЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ 3-ИЗОЦИАНАТОПРОПИЛТРИМЕТОКСИСИЛАНА

Л.А. Карпюк, А.А. Калакин, И.В. Перминова, С.А. Пономаренко*,
А.М. Музафаров*, А.И. Константинов, В.С. Петросян

(кафедра органической химии; e-mail: leo-flogiston@mail.ru)

Описан синтез метоксисилильных производных гуминовых кислот угля с использованием 3-изоцианатопропилтриметоксисилана. Строение полученных препаратов изучено методами ИК- и ЯМР спектроскопии. Исследована сорбционная способность метоксисилильных производных гуминовых кислот по отношению к кремнийсодержащим минералам на примере силикагеля.

Гуминовые вещества (ГВ) представляют собой обширный класс природных соединений, входящих в состав органического вещества почв, природных вод и твердых горючих ископаемых [1]. ГВ состоят из гидрофобного ароматического каркаса с большим содержанием функциональных групп, среди которых преобладают кислородсодержащие функциональные группы: карбоксильные, фенольные, гидроксильные, карбонильные и метоксильные. Наличие указанных функциональных групп обуславливает комплексообразующие свойства ГВ и их способность участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. В работах по изучению сорбции металлов показано, что ГВ обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к тяжелым металлам и радионуклидам [2–4]. Помимо металлов ГВ могут связывать органические соединения [5]. Указанные свойства ГВ могут быть использованы для создания гуминовых сорбентов.

В литературе описан целый ряд способов получения гуминовых сорбентов. Наиболее распространенный подход заключается в том, что минеральную матрицу (чаще всего силикагель) подвергают обработке органосиланами, а затем на активированную поверхность «пришивают» пленку гуминовых веществ [6–9]. Особо следует отметить, что все соответствующие реакции проводят в среде безводных органических растворителей при повышенной (120°C) температуре. На выходе получают твердые гуминовые сорбенты, которые используют в основном в качестве модельных твердых фаз при изучении поведения гербицидов на почвенных частицах [10]. Другим подходом к получению гуминовых сорбентов является

использование золь-гель технологий [11], позволяющих получать гуминовые вещества, заключенные в матрицу силикагеля. Продукт указанной реакции также используют для изучения сорбционной способности гуминовых веществ по отношению к различным экотоксикантам.

Следует отметить, что независимо от способа получения все описанные выше гуминовые сорбенты являются твердофазными. В то же время особенно перспективным представляется синтез водорастворимых гуминовых реагентов, способных образовывать пленки на поверхности минеральных подложек. Наличие таких реагентов открывает новые перспективы для разработки эффективных и экономически целесообразных способов очистки глубоководных горизонтов от загрязнений. Это связано с тем, что указанные реагенты можно закачивать в глубоководный горизонт с помощью системы скважин. При этом гуминовые реагенты образуют пленки на поверхности минеральной матрицы (песка), которая играет роль сорбента для растворенных загрязняющих веществ, мигрирующих с потоком подземных вод.

Для создания таких реагентов природным гуминовым веществам необходимо придать новое свойство – способность необратимо сорбироваться на минеральной поверхности. Это можно сделать путем введения функциональных групп, обладающих высоким сродством к минеральным матрицам. В этом отношении наиболее перспективны алкоксисилильные группы, которые в водной среде гидролизуются с образованием силанольных групп. Силанолы в свою

*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

очередь способны образовывать прочные Si–O–Si и Si–O–M связи с гидроксильными кремний- и металлсодержащими поверхностями.

В связи с вышеизложенным настоящая работа посвящена созданию эффективного способа введения алкоксисилильных группировок в состав ГВ. Ранее [12] мы проводили дериватизацию карбоксильных и фенольных групп с использованием органосиланов с разной функциональностью: 3-аминопропилтриметоксисилана (APTS) и 3-глицидоксипропилтриметоксисилана (GPTS). Дальнейшее исследование показало, что алкоксисилилирование ГВ с использованием APTS сопровождается модификацией карбоксильных групп гуминовых веществ, что снижает сорбционную емкость модифицированных ГВ по отношению к ионам металлов. Модификация ГВ с помощью GPTS проходила по фенольным группам ГВ, но количество введенных в структуру ГВ метоксисилильных групп было невелико. Поэтому в данной работе для модификации ГВ использовали 3-изоцианатопропилтриметоксисилан (IPTS). Присоединение изоцианатной группы происходит по фенольным группам ГВ с высоким выходом продукта. Все полученные производные характеризовали методами структурного анализа и изучали их сорбционную способность по отношению к силикагелю. Показано, что сорбционная способность IPTS модифицированных производных ГВ сравнима с сорбционной способностью полученных ранее APTS- и GPTS-производных ГВ.

Экспериментальная часть

Выделение исходных гуминовых веществ

В качестве исходных гуминовых веществ использовали гуминовые кислоты угля, полученные из коммерческих гуматов калия: “*Powhumus*” (*Humintech Ltd.*, Дюссельдорф, Германия) и “*Гумат сахалинский*” (компания “*Биомир 2000*”, Москва). Для проведения исследований оба исходных препарата переводили в протонированную форму следующим образом: навеску препарата (50 г) растворяли в 5 л воды и оставляли на сутки для осаждения минеральной части. Затем супернатант декантировали и подкисляли концентрированной HCl до pH 1–2. Выпавшие в осадок ГВ отделяли центрифугированием и промывали несколько раз дистиллированной водой. Промытый препарат диализовали, используя мембраны из целлюлозы с диаметром пор 14 кДа до отрицательной реакции промывных вод на СГ по AgNO₃. Диализованный препарат упаривали на роторном испарителе и хранили в эксикаторе над P₂O₅. Выход гуминовых

веществ, выделенных из “*Powhumus*” (СНР), составил 67%, а выделенных из “*Гумата сахалинского*” (СНС) – 54%.

Модификация ГВ с помощью 3-изоцианатопропилтриметоксисилана

1. Модификация препарата СНР в ацетонитриле

1 г препарата СНР обезвоживали азеотропной отгонкой с ацетонитрилом. Ацетонитрил предварительно сушили и перегоняли над СаН₂. К СНР добавляли 50 мл безводного ацетонитрила, после чего к полученной суспензии при перемешивании прикапывали эквимолярное количество (0,41 мл) 3-изоцианатопропилтриметоксисилана (IPTS). Спустя 30 мин реакционную смесь нагревали до 75°C и проводили реакцию в течение 8 ч при постоянном перемешивании в среде аргона. После окончания реакции ацетонитрил отгоняли из реакционной смеси в вакууме (2–3 мм рт. ст.), охлаждая приемник жидким азотом. Вакуум в системе компенсировали аргоном. Полученное вещество сушили в вакуумном шкафу при 40°C. Полученный препарат растирали в агатовой ступке и хранили в герметично закрытом бюксе. Выделенный препарат обозначали СНР–IPTS (схема 1). Выход продукта составил 78%.

2. Модификация препарата СНС в ДМФА

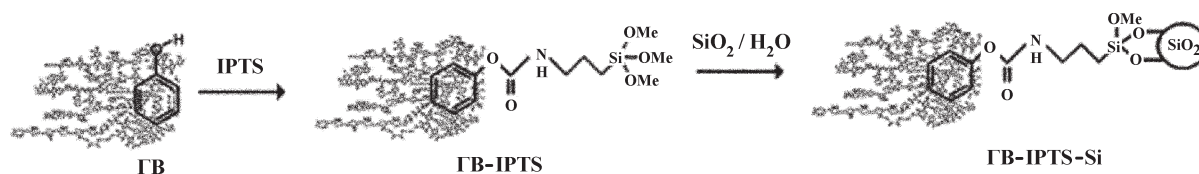
Навеску препарата СНС (1 г) обезвоживали путем азеотропной отгонки с толуолом, который предварительно перегоняли над СаН₂. К осушенному СНС приливали 50 мл безводного диметилформаида (ДМФА) и добавляли эквимолярное количество (1,1 мл) IPTS. Реакционную смесь нагревали до 120°C и вели реакцию в течение 10 ч при постоянном перемешивании. После окончания реакции растворитель отгоняли из реакционной смеси в вакууме (2–3 мм рт. ст.), охлаждая приемник жидким азотом. Вакуум в системе компенсировали аргоном. Полученное вещество сушили в вакуумном шкафу при 40°C, после чего несколько раз промывали сухим эфиром для удаления побочных продуктов реакции ДМФА с IPTS. Очищенный препарат растирали в агатовой ступке и хранили в герметично закрытом бюксе. Выделенное вещество обозначали СНС–IPTS (схема). Выход продукта составил 87%.

Изучение строения полученных производных ГВ

Исходные и модифицированные препараты гуминовых веществ характеризовали методами элементного анализа и титриметрии. Элементный состав опреде-

Схема

Модификация ГВ при добавлении IPTS с последующей иммобилизацией на силикагеле



ляли на С-, Н-, N-анализаторе, модель 1106 фирмы “Carlo Erba Strumentazione” (Италия). Содержание кремния определяли спектрофотометрически с помощью анализатора “Specord M40” (Германия). Результаты элементного анализа приведены без коррекции на зольность препаратов.

Содержание функциональных карбоксильных и фенольных групп определяли методом титриметрии. Для этой цели использовали Са-ацетатный и баритовый метод, как описано в работе [13]. По баритовому методу определяли общую кислотность, а по кальций-ацетатному – карбоксильную кислотность препаратов. Фенольную кислотность определяли как разность общей и карбоксильной кислотности. Титрование проводили на автотитраторе “Metrohm” модели 716 “DMS Titrino” (“Metrohm”, Швейцария), оснащенном стеклянным электродом.

Регистрацию ИК-спектров препаратов проводили в таблетках КВг с разрешением 4 см^{-1} и количеством сканов 64 на спектрофотометре “Perkin Elmer”.

ЯМР-спектры гуминовых веществ регистрировали в ЯМР-ампуле (5 мм) на приборе “Bruker Avance 400” с рабочей частотой 100 МГц на ядрах ^{13}C . Для этого навеску препарата 50–70 мг растворяли в 0,7 мл 0,3 М NaOD. Ширина развертки спектра составляла 400 м.д., время регистрации сигнала спада свободной индукции (ССИ) – 0,6 с, интервал между импульсами (T_d) – 8 с при ширине импульса 90° , длительность накопления спектра – 72 ч. При регистрации использовали внешний стандарт MeOH/D₂O ($\delta = 49,0$ м.д.). Фурье-преобразование выполняли с предварительным экспоненциальным взвешиванием сигнала ССИ с константой времени, эквивалентной уширению линий 75 Гц [14].

Методика иммобилизации модифицированных ГВ на силикагеле

Для характеристики средства модифицированных ГВ к минеральным поверхностям получены изотермы сорбции на силикагеле. С целью определения времени достижения равновесия был проведен кинетичес-

кий эксперимент по сорбции ГВ. Для этого готовили водные растворы модифицированных препаратов с концентрацией 0,1 г/л. Производные ГВ растворяли путем добавления нескольких капель концентрированной щелочи к навескам твердых препаратов с последующим разбавлением фосфатным буфером (0,028 М, рН 6,8) до 10 мл. Для этой цели использовали силикагель (“Merck”) с размером частиц 0,063–0,100 мм и поверхностью $540 \text{ м}^2/\text{г}$. В полученные растворы производных ГВ вносили точную навеску силикагеля 0,1 г. Выход равновесной концентрации ГВ на плато определяли спектрофотометрически. Кинетическая кривая сорбции модифицированных препаратов на силикагеле в водной среде выходит на плато по истечении трех суток. Поэтому при регистрации всех изотерм время установления сорбционного равновесия принимали равным трем суткам.

Для получения изотерм сорбции готовили растворы гуминовых производных с концентрациями в интервале от 0,01 до 5,50 г/л. К аликвотам (10 мл) приготовленных растворов добавляли по 0,1 г силикагеля. Полученные суспензии помещали в ротационную мешалку на 3 дня. По истечении этого времени измеряли оптическую плотность растворов на длине волны 254 нм. Концентрацию ГВ в растворе рассчитывали, используя калибровочный график. Спектры поглощения регистрировали с помощью спектрофотометра “Cary 50” (“Varian Inc.”, США), снабженного кварцевыми кюветами с длиной оптического пути 1 см. По полученным данным строили изотермы сорбции модифицированных препаратов на силикагеле. Количество сорбированных препаратов рассчитывали по формуле:

$$M_{\text{ГВ}} = (\Delta C_{\text{ГВ}} \cdot V_{\text{раствора}}) / M_{\text{SiO}_2}(\text{г}),$$

где $M_{\text{ГВ}}$ – масса гуминовых производных (мг), иммобилизованных на 1 г силикагеля, $\Delta C_{\text{ГВ}}$ – изменение равновесной концентрации гуминовых производных в растворе в процессе сорбции ($\text{мг} \cdot \text{мл}^{-1}$), $V_{\text{раствора}}$ – объем аликвоты (мл), M_{SiO_2} – масса навески силикагеля (г).

Таблица 1

Элементный и функциональный состав исходных и модифицированных ГВ

Препарат	Содержание элементов (мас,%)					Атомные соотношения		Функциональный состав (ммоль/г)	
	зольность (%)	C	H	N	Si	H/C	C/N	COOH	ArOH
СНР	10,6	52,8	3,85	1,11	2,11	0,87	55,6	3,8	1,8
СНР-IPTS	15,2	52,9	4,37	2,32	3,97	0,99	26,3	3,6	0,8
СНС	6,3	51,4	3,42	1,94	0,89	0,80	31,3	4,1	5,2
СНС-IPTS	24,8	49,4	4,76	7,58	7,52	1,16	7,6	3,8	0,7

Суспензии с максимальной концентрацией модифицированных ГВ (5,5 г/л) центрифугировали и многократно промывали осадок фосфатным буфером. Полученный силикагель с иммобилизованными ГВ высушивали в вакуумном шкафу. В зависимости от типа производных полученные препараты обозначали СНР-IPTS-Si и СНС-IPTS-Si (схема).

Обсуждение результатов

Известно, что метоксисилильные группы могут реагировать с гидроксильными группами силикагеля в водной среде с образованием прочных силоксановых связей [15]. Поэтому для получения препаратов на основе ГВ, способных сорбироваться на поверхности силикагеля, было предложено вводить в гуминовый каркас метоксисилильные группы [12]. При этом модификацию силилирующими агентами нужно проводить в безводной среде, так как даже примеси воды могут инициировать процесс поликонденсации метоксисилильных групп с образованием полисилоксанов. По этой причине проводили тщательную осушку всех используемых растворителей и исходных гуминовых кислот.

Синтез обоих препаратов сначала вели в ацетонитриле. При этом на основании идентификации выделенных продуктов реакции методом элементного анализа было установлено, что модификация СНР протекала с высоким выходом, тогда как для СНС реакция практически не прошла. Вероятной причиной могла послужить более низкая растворимость препарата СНС в ацетонитриле, вызванная его высокой фенольной кислотностью, в три раза превосходящей данный параметр для СНР (табл. 1). Дальнейшие эксперименты по модификации СНС проводили в среде

ДМФА, в котором ранее проводили синтезы по алкоксисилилированию ГВ при добавлении 3-аминопропилтриметоксисилана [12].

Реакционные соотношения рассчитывали, исходя из функционального состава ГВ, а именно содержания фенольных групп, которые в первую очередь подвергаются модификации при реакции с 3-изоцианатопропилтриметоксисиланом. Таким образом, в реакцию вводили 1 моль 3-изоцианатопропилтриметоксисилана на 1 моль фенольных групп ГВ, определенных как разность общей и карбоксильной кислотности.

Исходные препараты СНР и СНС были модифицированы 3-изоцианатопропилтриметоксисиланом, в результате чего были получены метоксисилильные производные ГВ СНР-IPTS и СНС-IPTS.

Полученные производные характеризовали методами элементного анализа и титриметрии. Результаты представлены в табл. 1.

Низкое атомное соотношение H/C, найденное для исходных ГВ, говорит о высоком содержании ароматических структур в указанных препаратах, что характерно для ГВ угля [16]. Увеличение этого показателя для модифицированных препаратов свидетельствует о появлении в структуре алифатических фрагментов IPTS. Уменьшение показателя C/N для IPTS-модифицированного препарата подтверждает включение азотсодержащих групп IPTS в каркас ГВ. Об этом также свидетельствует увеличение содержания кремния в модифицированных препаратах по сравнению с исходными ГВ.

Особо следует отметить, что исходные гуминовые кислоты существенно различались по количеству карбоксильных и фенольных групп. Так, содержание Ar-OH групп в СНС намного превышало количество та-

ких групп в СНР. При этом логично предположить, что чем выше фенольная кислотность исходного препарата, тем большее количество IPTS может вступить с ним в реакцию. Полученные результаты согласуются с данным предположением: с препаратом СНS прореагировало большее количество IPTS (1,0 г), нежели с препаратом СНР (0,21 г). Следовательно, как содержание кремния, так и количество метоксисилильных групп в СНS–IPTS выше.

Содержание фенольных групп является важной характеристикой для IPTS-модифицированных препаратов, так как она позволяет определить полноту прохождения реакции. Из титриметрических данных следует, что содержание фенольных групп существенно уменьшилось в IPTS-модифицированных препаратах ГВ по сравнению с исходными. Из этого можно сделать вывод, что большая часть фенольных групп ГВ вступила в реакцию с изоцианатной группой модификатора. Структуру полученных соединений характеризовали методами ИК- и ЯМР ^{13}C -спектроскопии.

Общий вид ЯМР ^{13}C -спектров для исходных ГВ соответствует приведенным в литературе [14] (рис. 1). Спектры препаратов СНР и СНS имеют сходный набор пиков, из которых преобладают перекрывающиеся сигналы в области ароматического углерода (100–150 м.д.) и углерода карбоксильных групп (COOH) (160–180 м.д.).

Спектры модифицированных препаратов характеризуются сходным набором пиков.

СНР–IPTS (м.д.). 168.35 (COOH); 156.02 (OCO–NH); 110–148 (Ar); 48.57 (CH₃O); 43.30 (CH₂–CH₂–CH₂–Si); 24.43 (CH₂–CH₂–CH₂–Si); 12.32 (CH₂–CH₂–CH₂–Si).

СНС–IPTS (м.д.). 168,36 (COOH); 155.71 (OCO–NH); 110–150 (Ar); 48.61 (CH₃O); 43.63 (CH₂–CH₂–CH₂–Si); 24.51 (CH₂–CH₂–CH₂–Si); 12.60 (CH₂–CH₂–CH₂–Si).

На спектрах модифицированных препаратов наблюдаются пики, характерные как для исходных ГВ, так и для IPTS. Появление пиков при 156 м.д. свиде-

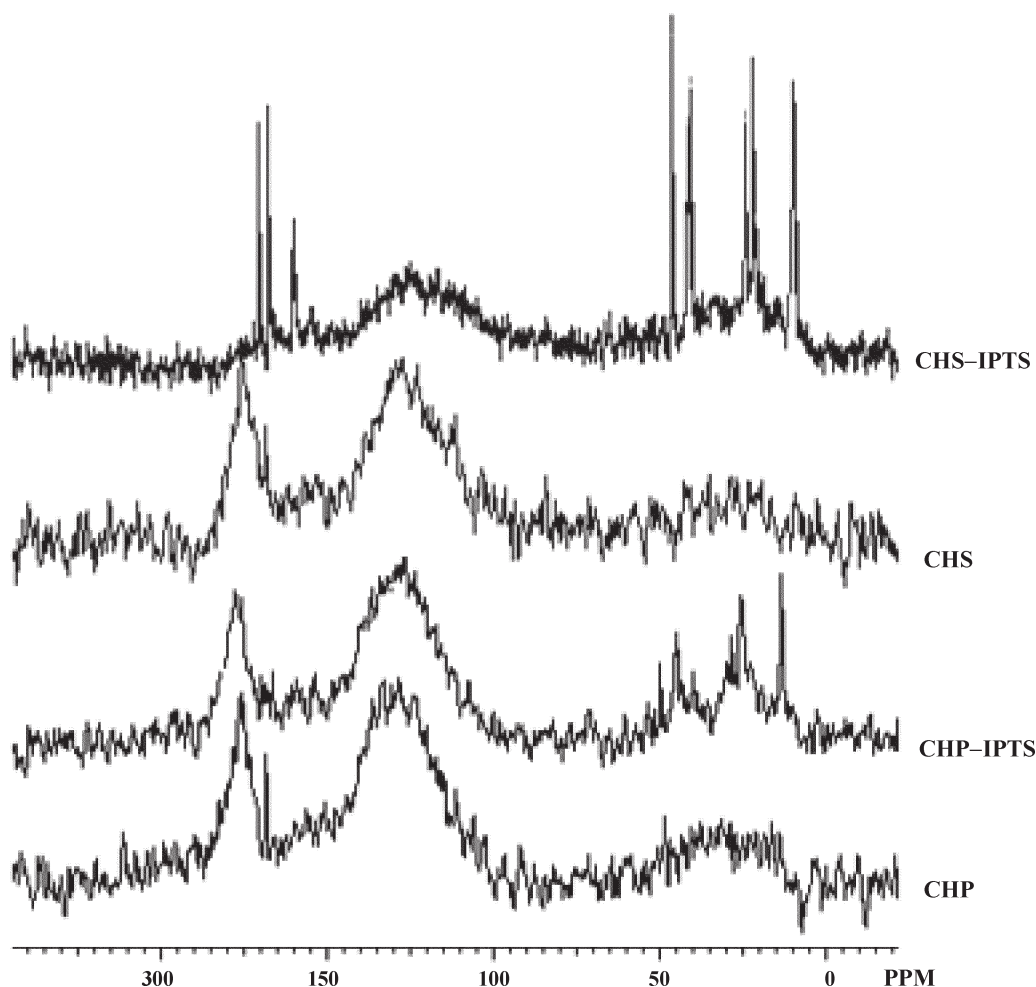


Рис. 1. Спектры ^{13}C ЯМР исходных и модифицированных гуминовых веществ

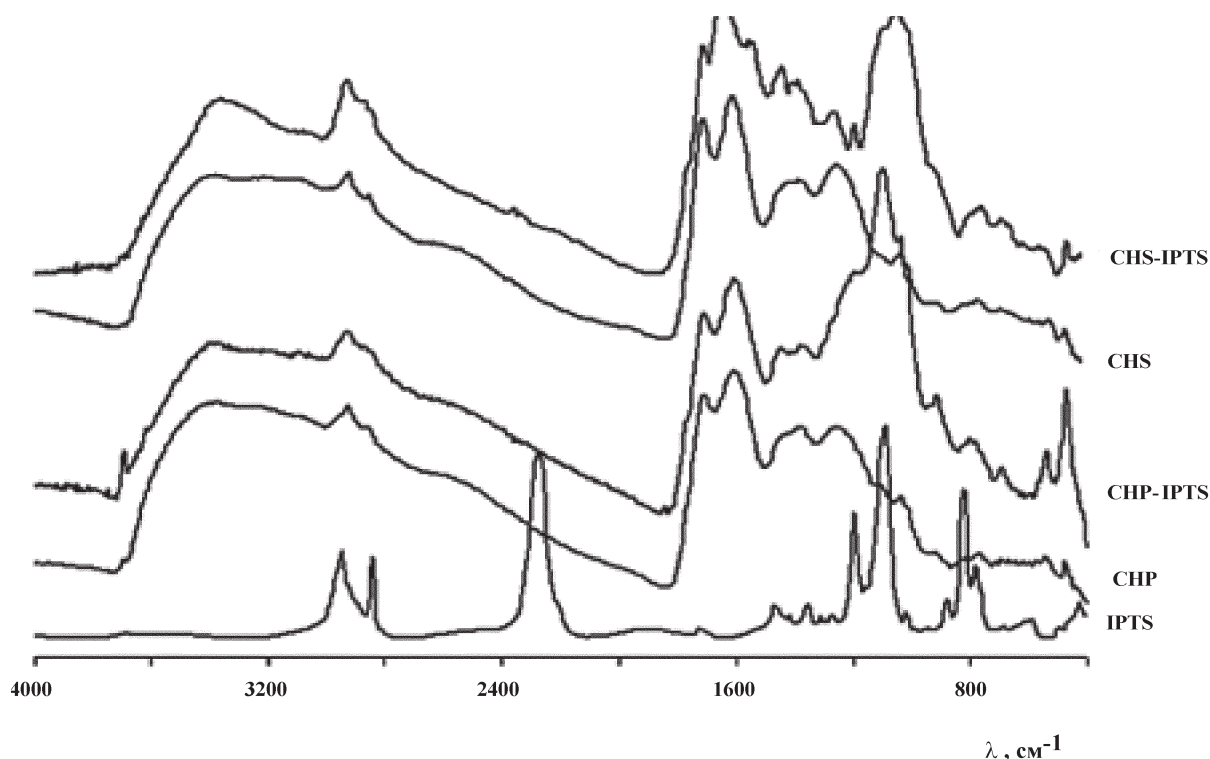


Рис. 2. ИК-спектры исходных ГВ, модифицированных препаратов и IPTS

тельствует об образовании новой химической связи (ОСО–NH) между фенольными группами ГВ и изоцианатной группой модификатора. Пики в сильном поле соответствуют алифатическим атомам углерода пришитого IPTS, а также группам (CH₃O).

Наличие пиков при 26,91 и 160,87 м.д. в спектре препарата CHS–IPTS свидетельствует о наличии ДМФА, который остался в препарате после проведения реакции. Пик при 171 м.д. соответствует побочному продукту реакции ДМФА и IPTS.

Таким образом, методом ЯМР-спектроскопии показано, что в результате присоединения 3-изоцианатопропилтриметоксисилана к гуминовому каркасу образуется химическая связь через уретановую группировку. При этом для различных гуминовых веществ характерен сходный набор продуктов реакции.

Выводы о строении модифицированных ГВ, сделанные на основании ЯМР ¹³C-спектроскопии подтверждаются данными ИК-спектров.

ИК-спектры полученных производных представлены на рис. 2. Отнесение полос осуществляли в соответствии с литературными данными [17].

В ИК-спектре IPTS наблюдается интенсивная полоса при 2250 см⁻¹, которая характерна для изоцианатной группы (–N=C=O). Полосы при 2940–2845 см⁻¹ соответствуют колебаниям –CH₂– групп.

Область 1090–1020 см⁻¹ характерна для алкоксисиланов (Si–O–C).

Общий вид ИК-спектров, полученных для СНР и CHS, согласуется со спектрами, приводимыми в литературе [1]. Наличие интенсивной полосы колебаний связей C=C ароматического кольца (около 1610 см⁻¹) свидетельствует о присутствии ароматической каркасной части в ГВ. Полоса в области 1710 см⁻¹ относится к колебаниям связей C=O (в карбоксильных и карбонильных группах), полоса при 1250 см⁻¹ относится к валентным колебаниям C–O фенольных и карбоксильных групп, полосы в области 1050–1150 см⁻¹ соответствуют колебаниям связи C–O спиртовых групп. Наличие этих полос указывает на присутствие различных кислородсодержащих функциональных групп в ГВ.

В спектрах модифицированных препаратов присутствуют полосы, характерные как для ГВ, так и для алкоксисиланов. Так, появление в спектрах модифицированных препаратов полос в области 1090–1020 см⁻¹, отвечающих за колебания связей Si–O–C, свидетельствует о наличии в полученных производных метоксисилильных групп. При этом в спектрах модифицированных ГВ не наблюдаются пики изоцианатных групп, что может свидетельствовать о прохождении химической реакции между ГВ и IPTS. Увеличение

Т а б л и ц а 2

Характеристики сорбционной способности метоксисилильных производных ГВ угля по отношению к силикагелю

Препарат	Q* (мг)	C** (%)
СНР-IPTS-Si	135	6,22
СНС-IPTS-Si	298	9,25
СНР-АPTS-Si ***	220	9,20
СНР-GPTS-Si ***	51	3,56

* Максимальное количество ГВ, иммобилизованных на 1 г силикагеля.

** Содержание углерода в силикагеле после иммобилизации ГВ.

*** Ранее полученные результаты, опубликованные в [12].

интенсивности полос для модифицированных препаратов в интервале 2940–2845 см⁻¹, отвечающих за колебания группы –СН₂–, подтверждает включение в структуру модифицированных ГВ алифатических фрагментов. Кроме того, в модифицированных препаратах уменьшилась интенсивность полосы в области 1250 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям С–О фенольных и карбоксильных групп. Это подтверждает, что фенольные группы ГВ вступили в реакцию с IPTS.

Появление полосы при 1580 см⁻¹ (–О–С(О)–NH–) в модифицированных препаратах указывает на образование новых связей между изоцианатной группой IPTS и Ar–ОН группами ГВ. Эти полосы не характерны для исходных ГВ и IPTS.

На спектрах как модифицированных, так и исходных препаратов наблюдаются широкие полосы при 3500–3300 см⁻¹, которые соответствуют связанной гуминовыми веществами воде.

Сорбционную способность полученных производных ГВ изучали методом изотерм.

На рисунке 3 представлены изотермы сорбции исходных препаратов ГВ и модифицированных ГВ.

Из представленных изотерм видно, что немодифицированные ГВ не сорбируются на поверхности силикагеля, в то время как модифицированные препараты проявляют высокую сорбционную способность.

Из полученных экспериментальных данных было рассчитано максимальное количество ГВ, которое может быть иммобилизовано на силикагеле из водной среды (табл. 2). Эти данные сопоставимы с полученными ранее результатами по модификации ГВ с помощью других функциональных органосиланов. Максимальная сорбционная способность ГВ (СНР),

модифицированных с помощью 3-аминопропилтриметоксисилана, составляла 220 мг на 1 силикагеля, в то время как для тех же ГВ, модифицированных с помощью 3-глицидоксипропилтриметоксисилана – 51 мг [12]. При этом модификация аminosиланом проходила по карбоксильным, а глицидоксисиланом – по фенольным группам ГВ.

Для характеристики иммобилизованных на силикагеле ГВ было определено в них содержание органического углерода (табл. 2).

Из представленных данных видно, что сорбционная способность препарата СНС-IPTS оказалась гораздо выше по сравнению с препаратом СНР-IPTS. По-видимому, это связано с тем, что в исходном препарате СНС содержалось гораздо больше фенольных групп, чем в СНР. Как результат, модифицированный препарат СНС-IPTS характеризовался большим содержанием метоксисилильных групп, что и обусловило его более высокую сорбционную способность.

Этот вывод хорошо согласуется с данными по содержанию органического углерода в иммобилизованных ГВ (табл. 2): препарат СНС-IPTS-Si содержал большее количество органического углерода, чем СНР-IPTS-Si.

Сравнивая характеристики модифицированных препаратов с данными, полученными ранее (табл. 2), можно сделать вывод о том, что модификация с помощью IPTS позволяет получить препараты с сорбционной способностью сопоставимой с АPTS-модифицированными препаратами и превышающей GPTS-модифицированные препараты. Но при этом, в отличие от АPTS модифицированных препаратов, модификация с помощью IPTS, оставляет карбоксильные группы свободными, что сохраняет их высокую комплексообразующую способность по отношению к ионам металлов и определяет перспективность их использования для очистки грунтовых вод, загрязненных тяжелыми металлами.

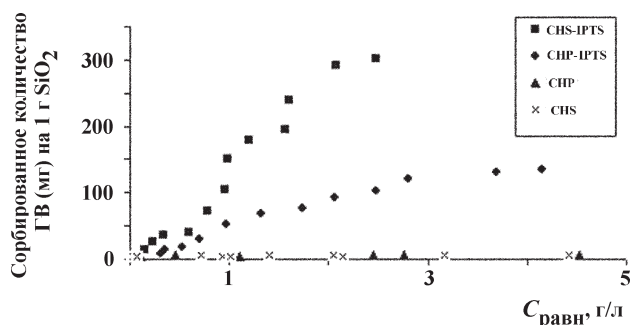


Рис. 3. Изотермы сорбции исходных и модифицированных гуминовых веществ на силикагеле (рН=6.8)

Таким образом, комплекс проведенных исследований показал перспективность метода направленной химической модификации для получения гуминовых производных с заданными свойствами. Обе представленные методики позволяют провести полную модификацию ГВ 3-изоцианатопропилтриметоксисиланом.

Однако при использовании полученных производных для очистки грунтовых вод методика проведения реакции в ацетонитриле является предпочтительной по сравнению с ДМФА в связи с низкой токсичностью ацетонитрила и меньшим количеством про-

текающих в нем побочных реакций. Полученные метоксильные производные ГВ являются водорастворимыми и устойчивыми при нейтральных значениях pH. Они обладают гораздо более высокой сорбционной способностью по сравнению с исходными ГВ и могут иммобилизоваться на минеральных поверхностях из водной среды. Наличие таких реагентов открывает новые перспективы для разработки эффективных и экономически целесообразных способов очистки глубоких водоносных горизонтов от загрязнений.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов US DOE (RUC2-20006) и NATO-CLG (983197).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М., 1990.
2. Cherwinski K.R., Buckau G., Scherbaum F., Kim J.I. // *Radiochim. Acta.* 1994. **65**. P. 111.
3. Kim J.I., Wimmi H., Klenze R. // *Radiochim. Acta.* 1991. **54**. P. 35.
4. Artinger R., Marquardt C.M., Kim J.L. // *Radiochim. Acta.* 2000. **88**. P. 609.
5. Kopinke F.D. // *Environ. Sci. Technol.* 1995. **29**. P. 941.
6. Prado A.G.S. // *Surface Science* 2003. **542**. P. 276.
7. Prado A.G.S. // *Coll. Surf.* 2004. **242**. P. 137.
8. Klavins M., Eglite L. // *Coll. Surf.* 2002. **203**. P. 47.
9. Koopal L.K., Yang Y., Minnaard A.J., Theunissen P.L.M. // *Coll. and Surf.* 1998. **14**. P. 385.
10. Szabo G., Bulman R.A. *Humic substances in aquatic environment.* Wiley; N.Y., 1991.
11. Laor Y., Zolkov Ch. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. **36**. P. 1054.
12. Perminova I.V., Ponomarenko S.A., Karpouk L.A., Hatfield K. Patent pending, PCT application № /RU2006/000102. Organizations: Moscow State University, ISPM RAS, University of Florida USA.
13. Swift R.S. *Organic matter characterization.* N.Y., 1996.
14. Ковалевский Д.В., Пермин А.Б., Перминова И.В., Петросян В.С. // *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 2000. **41**. С. 39.
15. Андрианов К.А. *Кремнийорганические соединения.* М., 1955.
16. Lawson G.J., Stewart D. *Coal humic acids // Search of Structure.* N.Y., 1989.
17. Беллами Л. *ИК-спектры сложных молекул.* М., 1963.

Поступила в редакцию 17.03.08

SYNTHESIS OF METHOXYSILYL HUMIC DERIVATIVES WITH THE USE OF 3-ISOCYANATOPROPYLTRIMETHOXYSILANE

L.A. Karpouk, A.A. Kalakin, I.V. Perminova, S.A. Ponomarenko, A.M. Muzafarov, A.I. Konstantinov, V.S. Petrosyan

(Division of Organic Chemistry)

A new method of chemical modification of coal humic acids based on the reaction with 3-isocyanatopropyltrimethoxysilane is described. The structure of the substances obtained is determined by FTIR and NMR spectroscopy. Sorption ability of the derivatives obtained on silica gel is investigated under the static conditions.