

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра хімії високомолекулярних сполук

Кваліфікаційна робота
ТРАЛО МИКОЛА ЄВГЕНОВИЧ
**Синтез та сорбційні властивості силікагелю та природних глин,
модифікованих азополімерами для очистки стічних вод**
на здобуття освітнього ступеня «магістр»
спеціальність 102 «Хімія»
спеціалізація «Хімія високомолекулярних сполук»
галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:
САВЧЕНКО І.О.,
доктор хімічних наук, професор.

Допустити до захисту:
завідувач кафедри, доктор хімічних наук, професор
САВЧЕНКО І.О.

“ _____ ” _____ 2021 р.

Київ – 2021

Синтез та сорбційні властивості силікагелю та природних глин, модифікованих азополімерами для очистки стічних вод

Дипломна робота присвячена синтезу нових полімерно-неорганічних композитів на основі метакрилатів бісазобарвників для їх подальшої гетерофазної *in situ* полімеризації на поверхні силікагелю, кліноптилоліту, вермикуліту, сапоніту. Метакрилові мономері отримано ацилюванням відповідних азобарвників. Будову всіх синтезованих сполук підтверджено ¹H ЯМР-спектроскопією. Вивчено їх адсорбційні властивості щодо йонів важких металів.

Ключові слова: силікагель, природні глини, модифікація, адсорбція, йони токсичних металів.

SUMMARY

Synthesis and sorption properties of silica gel and natural clays modified with azopolymers for wastewater treatment.

Thesis is devoted to the synthesis of new polymer-inorganic composites based on methacrylates of bis azo dyes for their subsequent heterophase *in situ* polymerization on the surface of silica gel, clinoptilolite, vermiculite, saponite. Methacrylic monomers were obtained by acylation of the corresponding azo dyes. The structure of all synthesized compounds was confirmed by ¹H NMR spectroscopy. Their adsorption properties with respect to heavy metal ions have been studied.

ЗМІСТ

ВСТУП	3
РОЗДІЛ 1 Літературний огляд	4
1.1 Джерела забруднення та токсичність важких металів	4
1.2 Властивості та класифікація поверхонь носіїв	9
1.2.1 Силікагель	11
1.2.2 Вермікуліт	12
1.2.3 Монтморилоніт	13
1.2.4 Бентоніт	15
1.3 Класифікація та синтез органо-неорганічних гібридних полімерів	16
1.3.1 Золь-гель процес	17
1.3.2 Процес самозбірки мезопористих силікатів	18
1.3.3 Метод <i>in situ</i> полімеризації	20
1.4 Адсорбційні властивості модифікованих глин	21
1.4.1 Модифікація вермікулітів	21
1.4.2 Модифікація монтморилонітів	23
1.4.3 Модифікація бентонітів	24
РОЗДІЛ 2 Експериментальна частина	26
2.1 Синтез азономерів	28
2.2 Синтез ХМАК	28
2.3 Метакрилювання азономеру	29
2.4 Методики <i>in situ</i> полімеризації азономерів на поверхнях носіїв	30
РОЗДІЛ 3 Обговорення експериментальних результатів	31
РОЗДІЛ 4 Висновки	39
РОЗДІЛ 5 Перелік використаної літератури	40

ВСТУП

Екстенсивний характер розвитку людської цивілізації веде до порушень екологічного оточення в природних екосистемах. В даний час та в найближчому майбутньому повна нейтралізація негативного впливу людини на біосферу неможлива, тому на перший план виходять проблеми поступового зниження антропогенного засмічення Землі.

Однією із найбільших проблем є очистка води від важких металів. Забруднення водних мас зв'язана із щорічним зростанням населення світу та відповідним збільшенням виробництва, що в свою чергу викликає більшу кількість викидів. Актуальним є пошук недорогих нетоксичних сорбентів, які можна ефективно використовувати для вилучення іонів токсичних металів зі стічної чи забрудненої природної води. Для цього доречно застосовувати поруваті природні мінерали, наприклад: бентоніти, вермікуліти, монтморилоніти та інші.

Дана робота присвячена модифікації поверхні силікагелю азополімерами BAZ-NO₂ та BAZ-AC, шляхом гетерофазної полімеризації *in situ* та вивченню адсорбційних властивостей модифікованого силікагелю щодо йонів Cu (II), Pb (II) та Fe (III).

РОЗДІЛ 1. ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1 ДЖЕРЕЛА ЗАБРУДНЕННЯ ТА ТОКСИЧНІСТЬ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ

За останні кілька десятиліть багато дослідників зосередили увагу на видаленні із стічних вод різних токсичних забруднювачів. Проблеми забруднення води викликані використанням добрив [1], інсектицидів [2], гербіцидів [3], мила та миючих засобів [4], а також промислова діяльність, включаючи видобуток корисних копалин [5], текстильна промисловість [6] та інші хімічні галузі (Схема 1). Отже, найбільш ефективним рішенням є видалення токсичних хімічних речовин до того, як вони потраплять в екосистему.



Схема 1 – Різні причини забруднення навколишнього середовища

В нашій роботі ми зосередили увагу на проблемі забруднення води важкими металами (Схема 2). Основна маса важких металів в екосистемах формується за рахунок їх вмісту в породах. Також поповнення цих елементів відбувається за рахунок діяльності людини. Забруднення ґрунтів навколо промислових центрів відбувається в основному під дією викидів шкідливих

сполук від промислових підприємств і транспорту. Одними із основних забрудників промислового забруднення є Cu (II), Hg (II), Pb (II), Cd (II) і Cr (VI).

Головними забруднювачами є енергетична та металургійна промисловість, а також пов'язаний з ними видобуток вуглеводневої сировини та переробка рудовмісних порід. Спалювання вугілля, горіння сланців та нафти викликає переважне і більш інтенсивне забруднення, ніж металургійне виробництво. Щорічно спалюється до 5 млрд. тон горючих копалин. Майже всі метали можна знайти в золі вугілля та нафти, ба навіть часом в концентраціях, які економічно виправдовують вилучення їх із золи.

При бурінні свердловин на нафту і газ з пластовими водами і шлаками на поверхню ґрунту надходить значна кількість важких металів [7]. З вихлопними газами на ґрунт потрапляє більше 250 тис. тон свинцю на рік - це головне джерело забруднення ґрунтів свинцем [8, 9, 10]. Дослідження Л.М. Скіпіна та ін. (2007) показали, що забруднення свинцем та кадмієм придорожніх смуг автомагістралей досягає в радіусі 100 м [11]. Характер джерела забруднення, будь то природне або антропогенне, визначає кількість викидів, при цьому ступінь розсіювання залежить від висоти. Повітряні маси розбавляють викиди і переносять тверді частинки і аерозолі в напрямках, що відповідають розі вітрів. Чим більшу відстань проходить викид, тим нижче стає його концентрація. В межах однорідного ландшафту в міру віддалення від джерела викиду зменшується рівень забруднення ґрунтів.

Чим більша швидкість вітру, тим активніше викиди розповсюджуються повітряною масою і тим менше забруднення на одиницю площі. Розсіюванню викидів та зменшенню їх концентрації також сприяє турбулентний обмін повітряних мас.

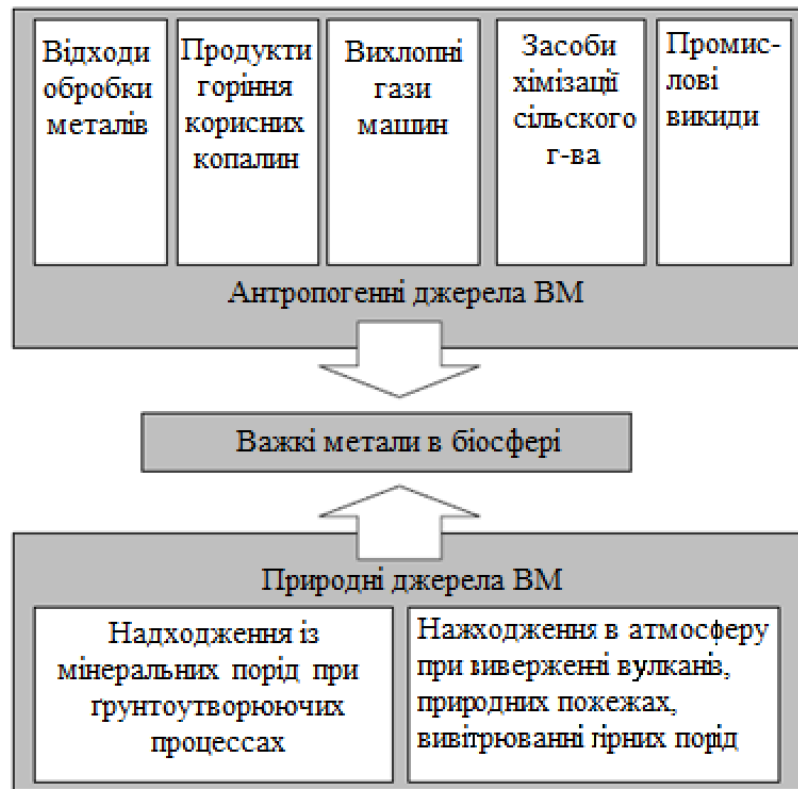


Схема 2 – Причини забруднення навколишнього середовища

За температурної інверсії турбулентний обмін послаблюється і поле розсіювання забруднювачів скорочується при збільшенні їх концентрації.

Вологість повітря також впливає на розподіл продуктів викидів. Тверді частинки конденсують на себе вологу, що збільшує їх розміри та масу і веде до падіння на земну поверхню поблизу джерела забруднення.

Збереження важких металів, таких як Cu (II), Hg (II), Pb (II), Cd (II), Cr (VI) у водному середовищі призвело до численних проблем зі здоров'ям у людей і тварин [12, 13]. Важкі метали є основними неорганічними забрудниками та входять до складу багатьох пестицидів, добрив та миючих засобів. Вони є канцерогенами та можуть представляти серйозну загрозу для здоров'я усіх живих істот. У Таблиці 1 показано вплив важких металів на людину та захворювання, які викликаються ними. У Таблиці 2 наведені гранично допустимі концентрації (ГДК) важких металів для питної води у різних країнах світу. Водночас деякі важкі метали відіграють незамінну роль в якості основних речовин в метаболічних системах ссавців, наприклад, цинк

відіграє важливу роль у розвитку мозку та інтелекту; мідь є складовим елементом гемоціаніну в організмі людини; марганець може сприяти нормальному росту та розвитку кісток, а також підтримувати нормальний метаболізм глюкози і жирів [14].

Важкий метал	Захворювання викликані важкими металами
Pb	Анемія, нефропатія, хвороби серця, нервової системи
Hg	Хвороба Мінамата, гепатопатія, шкірні захворювання, захворювання травної та дихальної систем
Cu	Гепатоцироз, гострий гастроентерит
Cd	Ниркова недостатність, захворювання кісток і травної системи
Cr	Діабет, гіпертонія, ниркова недостатність, захворювання дихальних шляхів
Sb	Шкірні захворювання, хвороби серця, захворювання нервової систем

Таблиця 1 - Загальні захворювання для людини, викликані Pb, Hg, Cu, Cd, Cr і Sb

Для видалення токсичних іонів металів з промислових стоків і стічних вод розроблено різні методи, такі як осадження [15], екстракція розчинниками [16], хімічні та електрохімічні методи [17], іонообмінні методи [18] ультрафільтрації [19] і зворотного осмосу [20 , 21], флотація [22] і коагуляція [23]. Однак більшість з цих процесів є неприйнятними в зв'язку з їх утилізацією, їх високою вартістю та низькою ефективністю щодо широкого кола забруднюючих речовин [24]. В світлі всього вищесказаного ми зосередили погляд на використанні природних та модифікованих глин, як екологічно безпечних адсорбентів.

Важкий метал	ВООЗ	IS 10500	ЄС	USEPA	МЕР, China
	Максимально допустимі значення для питної води (мг/л)				
Cu	2,000	0,050	2,000	1,300	1,000
Cd	0,003	0,003	0,005	0,005	0,005
Pb	0,010	0,010	0,010	0,015	0,010
Hg	0,001	0,001	0,001	0,002	0,000
Cr	0,050	0,050	0,050	0,100	0,050
Sb	0,005	-	0,005	0,006	0,005

ВООЗ – Всесвітня організація охорони здоров'я, IS 10500 – стандарти питної води в Індії, ЄС – стандарти питної води в Європейському Союзі, USEPA – стандарти питної води Агентства з охорони навколишнього середовища США, МЕР – Міністерства охорони навколишнього середовища Китаю.

Таблиця 2 - Максимально допустимі границі вмісту важких металів у питній воді в світі

Глина - це вид дрібної частинки, природним чином існуючої на поверхні землі. В основному вона складається з води, глинозему, кремнезему та обвітрених порід [25]. На її основі розроблені глинисті і глинисті композиційні матеріали, які використовують як високоефективні адсорбенти для видалення важких металів з водних розчинів [26]. До складу глинистих матеріалів також входять обмінні катіони, що включають Na^+ , Ca^{2+} і K^+ , що робить їх ефективними адсорбентами [27]. Більшість глинистих мінералів є негативно зарядженими (через заміщення Si^{4+} і Al^{3+} іншими катіонами) та екстенсивно застосовують при видаленні катіонів важких металів з стічних вод з огляду на їх великі площі поверхонь та високої обмінної здатності катіонів [28]. Адсорбція важких металів глинистими композитами складається з ряду складних механізмів адсорбції, включаючи іонообмін,

поверхнєве комплексоутворення та прямий зв'язок катіонів важких металів з поверхнею глин [29, 30].

Крім того, попередня обробка глин може поліпшити адсорбційну здатність до важких металів. Процес попередньої обробки глини збільшує обсяг пор, площа поверхню та кількість поверхневих кислотних ділянок [31]. Таким чином, глинисті матеріали можуть стати більш органіфільними та гідрофобними, що також підвищує адсорбційну здатність неіонних органічних речовин після обробки або модифікації.

1.2 ВЛАСТИВОСТІ ТА КЛАСИФІКАЦІЯ ПОВЕРХОНЬ НОСІЇВ

Глинисті мінерали - це в основному шаруваті силікатні мінерали, які характеризуються шаруватими структурними одиницями, що складаються з одного або двох тетраедричних кремнеземистих шарів навколо октаедричного алюмінієвого шару [32].

Глинисті породи і матеріали на їх основі можуть мати різний гранулометричний та мінеральний склад. Глинисті мінерали відносяться до підкласу шаруватих силікатів, клас силікати, за номенклатури, прийнятої Міжнародної мінералогічною асоціацією ММА, підрозділяються на дві групи [33, 34] за типом з'єднання між собою тетраедричних і октаедричних сіток - 1: 1 (ТО) і 2: 1 (ТОТ), і відрізняються кількістю ізоморфних заміщень, що визначають заряд шару. Особливості будови глинистих мінералів визначають їх фізико-хімічні і механічні властивості. В основі будови мінералів типу 1: 1 лежить з'єднання однієї тетраедричної та однієї октаедричної сітки. До цього типу належать мінерали групи каолініту-серпентину: каолініт, галлуазит, Лізард, бертєрін і ін. Для мінералів типу 1:1 характерна низький ступінь ізоморфного заміщення в структурі шару, що призводить до низьких ємнісних та сорбційних властивостей в порівнянні до мінералів типу 1:2. Для

мінералів цього типу характерне утворення досить великих агрегатів частинок (в середньому 5-10 мкм), каолінові глинисті породи відрізняються низьким набуханням та більш високою дифузиею. В основі будови мінералів типу 2: 1 лежить шар, що складається з двох тетраедричних сіток і укладеної між ними октаедричної сітки. Для мінералів цього типу характерно присутність катіонів та / або молекул води в складі міжшарового проміжку (міжшар). При схожій будові шару для всіх шаруватих сілікатів типу 2: 1, характер складу проміжного шару відрізняється в значній мірі, що визначається характером і кількістю ізоморфних замісників. До цього типу належать: групи істинних слюд (мусковіт, біотит, флогопит і т. д.), слюд з дефіцитом міжшару (ілліт, глауконіт), смектити (монтморилоніт, сапоніт і т. д.), вермикуліто (вермикуліт), група хлоритів (клінохлор, шамозит і т. д.).

Зазвичай глини мають три різні внутрішні поверхні, край та поверхнізовні між силікатними шарами. Проміжний шар і зовнішні поверхні схильні до змін в процесі іонного обміну та адсорбції. Більшість глинистих мінералів виробляють невелику кількість чистого поверхневого негативного заряду завдяки ізоморфному заміщенню. Більш того, краї частинок глинистих мінералів можуть виробляти заряди відповідно до рН суспензії в результаті розриву первинних зв'язків, таких як Si-O і Al-O. Склад в росповсюджених породах глини відрізняється, так наприклад, співвідношення силікатного шару до алюмінієвого у каолініті становить 1:1, у галлузіату 1:1, у монтмориллоніту, смектиту та вермікуліту 2:1.

1.2.1 СИЛКАГЕЛЬ

Силікагель — висушений гель кремнієвої кислоти пористої будови з сильно розвиненою внутрішньою поверхнею (Фото 1), за хімічним складом – діоксид кремнію SiO₂ (кремнезем). Матеріали на основі діоксиду кремнію вважаються перспективними адсорбентами для рекультивації води завдяки їх

великій площі внутрішньої поверхні, можливості перебудовуви розмірів пор та високій адсорбційній здатності [35, 36]. Мікропори та мезопори утворюють адсорбент із великою питомою площею поверхні в поєднанні із високою щільністю гідроксильних функціональних груп, що призводить до високої адсорбційної здатності (Рисунок 1).

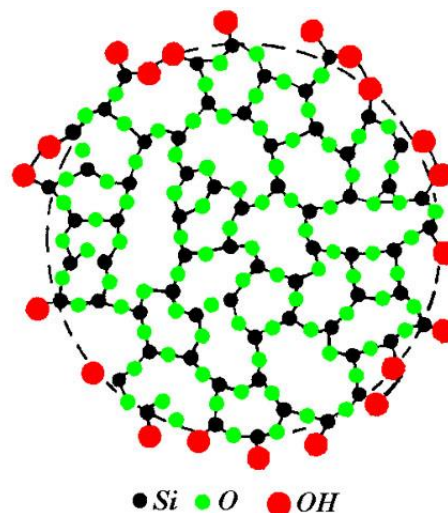
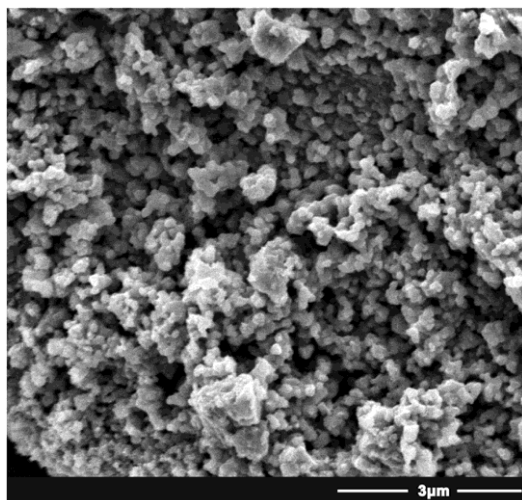


Фото 1 – Мікрофотографія силікагелю Рисунок 1 – Глобулярна будова силікагелю

Залежно від гранулометричного складу, форми частинок та характеру пористості - силікагелі позначають чотирма літерами: перша з яких характеризує розмір гранул (К – крупний, М – мілкий, А – активований, Ш – шихтовий); друга – завжди буква С (силікагель); третя характеризує розмір пор (К – крупнопористий, М – мілкопористий); четверта – форму частинок (Г – гранульований, К – кусковий). Наприклад: КСМГ означає крупний силікагель мілкопористий гранульований. Силікагелі мають різну поверхню, зазвичай площею 100 - 1000 м²/ г та обсяг пор (0,5 - 1,2 мл /г) з переважанням діаметру пор від 5 до 15 нм [37].

Поверхня силікагелей покрита гідроксильними групами. В залежності від їх кількості та концентрації на їх поверхнях залежать адсорбційні властивості силікагелей. Зміна хімічної природи поверхні силікагелей в результаті термічної дегідратації, регідратації або внаслідок

заміщення гідроксилів на різні атоми або органічні радикали викликає різку зміну їх адсорбційних та технологічних властивостей.

Завдяки високій пористості та відносній легкості модифікації поверхні силікагелю у науковій літературі описано багато досліджень з отримання нанокомпозитів на базі кремнезему. Так, у роботах [38, 39] описані методи отримання композиту для спектрофотометричного визначення V (V), Pd (II), Rh (III) та Ru (IV). Описана іммобілізація галової кислоти на поверхні аміногруповмісних кремнегелевих фаз для екстракції свинцю (II), купруму (II), кадмію (II) та нікелю (II) [40]. Також в якості адсорбенту для видалення Cr (VI) з води використовували силікагель модифікований поверхневою радикальною полімеризацією ланцюгів 2-аміноетилметакрилату.[41]

1.2.2 ВЕРМІКУЛІТ

Вермікуліт – поширений гідрослюдовий мінерал, хімічно представлений як $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3 [(AlSi)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$ зустрічається шаруватих силікатах зі структурою шару алюмосилікату 2:1 (Фото 2).

Складається з тетраедричного шару кремнезему та двох октаедричних шарів $MgO_2(OH)_4$, в якому кремній частково заміщується алюмінієм, створюючи стійку пачку слюди (Рисунок 2) Катіони K^+ , Na^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} , розташовані в міжшаровому просторі, компенсують дефіцит позитивного заряду в паралельних шарах . Таким чином, ці два шари об'єднуються, і структура зазвичай відома як силікат з шаром 2:1 [42]. Вермикуліт можна розділити на дві форми: необроблену та спалену. Вермикуліт спалюють та отримують більший обсяг експандованого вермикуліту. Вермикуліт має велику внутрішню поверхню, високий негативний заряд на силікатних шарах і високу катіонообмінну ємність 120-160 мекв./100 г [43].



Фото 2 – Зображення вермікуліту

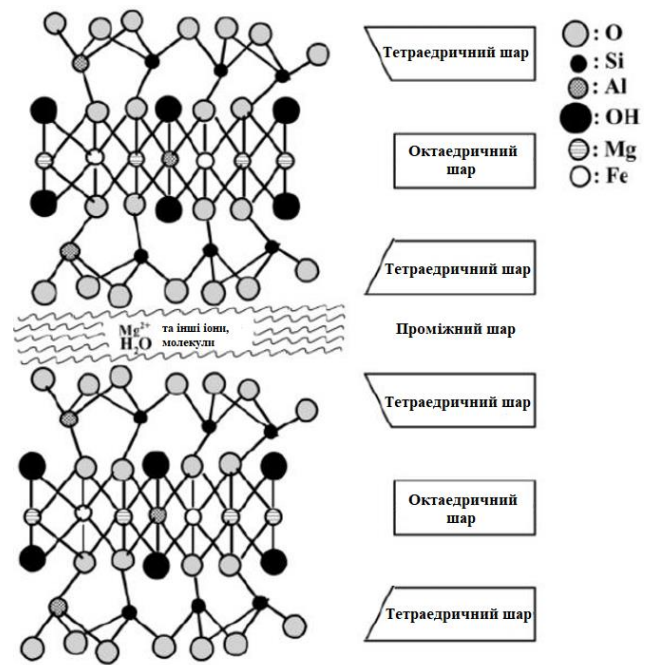


Рисунок 2 – Структура вермікуліту

1.2.3 МОНТМОРИЛОНІТ

Монтморилоніти - це шаруватий силікатний мінерал, адсорбент, хімічно представлений як $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (Фото 3). Широко поширені в природному середовищі, утворюється в процесі вивітрювання вулканічного попелу, назва походить від місця його відкриття - Монтморільон, Франція

Складається з трьох шарів: в центрі - один октаедричний шар алюмінію, оточений двома тетраедричними шарами кремнезему (Рисунок 3). Взаємодія, що відбувається між шарами, зазвичай відбувається через групи -ОН в октаедричному шарі та через кінчики тетраедричного шару. Монтморилоніт набухає через розширення кристалічної решітки, викликаного полярними молекулами, в тому числі водою. Монтморилонітові глини застосовуються в багатьох областях протягом багатьох років [44]. Завдяки своїй значній біологічній активності монтморилонітові глини широко використовують в області лікування тропічних захворювань. Активована кислотою глина широко використовується в харчовій промисловості як відбілювач.



Фото 3 – Зображення
МОНТМОРИЛОНІТУ

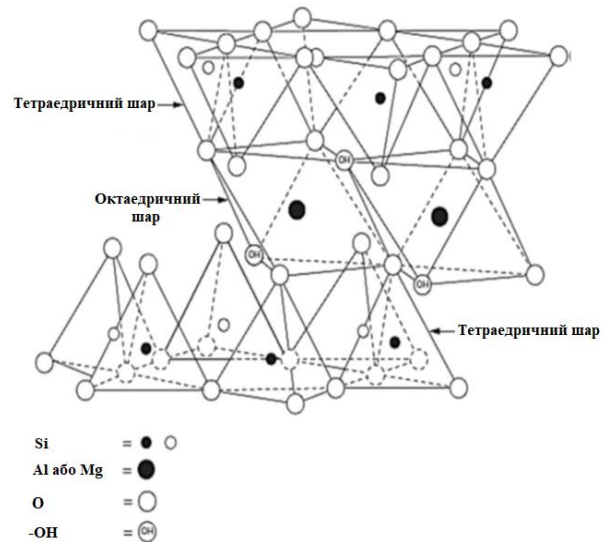


Рисунок 3 – Структура
МОНТМОРИЛОНІТУ

Завдяки великій площі поверхні та розгалуженій шаруватій структурі проявляє відмінні адсорбційні здатності, а модифікований монтморилоніт використовується для видалення різних важких металів у водному розчині, зокрема, іонів ртуті. [45]

1.2.2 БЕНТОНІТ

Бентоніт - це шаруватий силікатний адсорбент, який складається в основному з монтморилоніту (Фото 4).

Це різновид осадової породи, що складається в основному з глин, типова структура шару 2:1 та високими концентраціями іонів Na^+ , Ca^{2+} і Li^+ , розташованих між шарами (Рисунок 4). Синтетична глина має шари алюмосилікатних мінералів з негативними зарядами, які завдяки своїй значній площі поверхні володіють негативним зарядом. Монтморилоніт здатний іммобілізувати молекули H_2O між шарами, яке призводить до значного розширення. Існування звичайних домішкових зв'язків, таких як

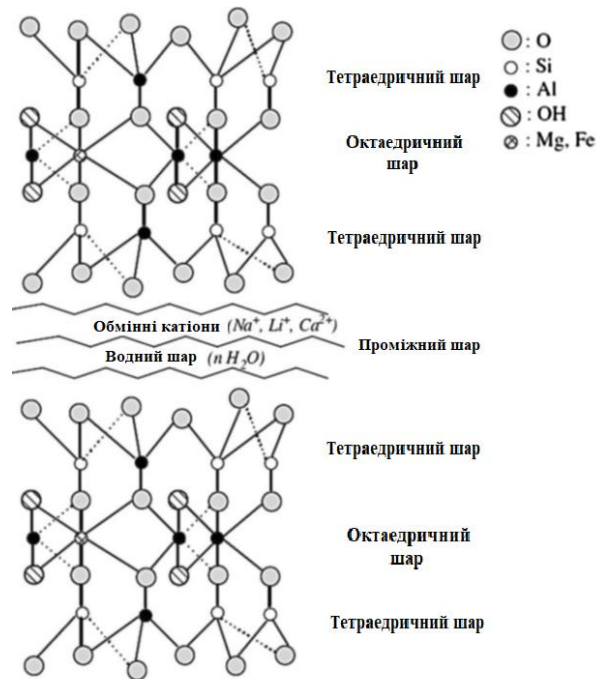


Фото 4 – Зображення бентоніту

Рисунок 4 – Структура бентоніту

слюда, кварц, польовий шпат та кальцит негативно впливають на ємність катіонного обміну і термічну стабільність бентонітів [46, 47]. В кислих середовищах вивільнення іонів H^+ на краях шарів викликає адсорбцію важких металу як $Cd(II)$, $Zn(II)$ та $Pb(II)$. Для того, щоб покращити термічну стабільність та механічні характеристики проводять очистку. У цьому процесі бентонітові глини, як правило, очищаються шляхом осадження та кислотної обробки, послідовно, перед модифікацією поверхні. Для виробництва бентонітових глин використовується сировина, яка обробляється методами кислотної активації, содової активації, термічної обробки та іонного обміну [47]. Глини можна використовувати для отримання нанокompозитів, знебарвлення нафт, рекультивації ґрунтів та синтезу каталізаторів [48]

1.3 КЛАСИФІКАЦІЯ І СИНТЕЗ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИХ ГІБРИДНИХ ПОЛІМЕРІВ

Органо-неорганічні гібридні полімери - це класи матеріалів, в структуру яких входять як органічні, так і неорганічні одиниці, які взаємодіють один з одним на молекулярному рівні. Ці матеріали діляться на два класи на основі взаємодії між органічними і неорганічними компонентами. До класу I відносять органічні і неорганічні компоненти, які вбудовуються у структуру та мають слабкі взаємодії, такі як водневі зв'язки, ван-дер-Ваальса, π - π або слабкі електростатичні взаємодії між ними, а до класу II відносять органо-неорганічні сполуки, які пов'язані між собою сильними ковалентними або координаційними зв'язками [49]. Гібридні органічні-неорганічні полімери отримують за допомогою золь-гель процесу; процесу самозбірки; за допомогою *in situ* іммобілізації [50].

1.3.1 ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ПРОЦЕС

У 1846 р Ебельманн і Грем повідомили, що при гідролізі тетраетилортосилікату (ТЕОС) в кислих умовах утворився SiO_2 у вигляді волокон [51]. У 1950-ті Бреді і ін. [52] запустили ряд фенілсільсескіоксан-алкілсільсескіоксан-кополімерів, які стали першими успішними комерційними органо-неорганічними гібридними полімерами (Схема 3). Золь-гель процес є дешевим та низькотемпературним методом отримання прозорих і однорідних твердих матеріалів з високим ступенем чистоти пор для контролю хімічного складу продуктів. Сполуки отримані золь-гель процесом, знаходять широке застосування в супергідрофобних поверхнях [53], електролітах [54], біосенсорах [55], антикорозійного захисту [56] та ін.

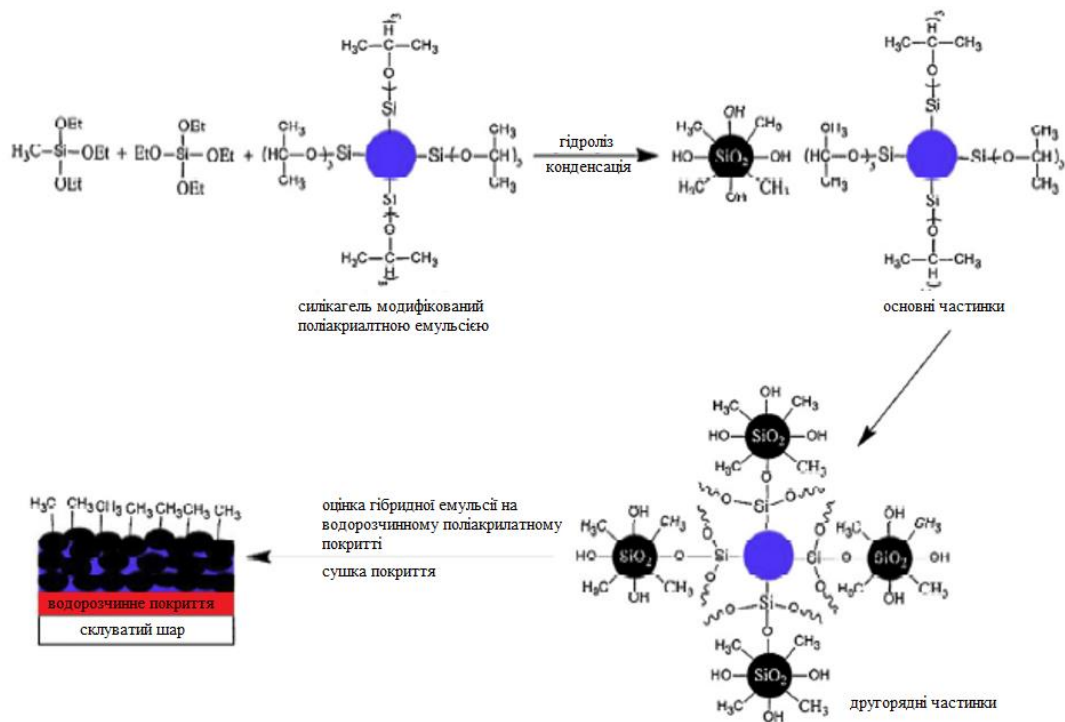


Схема 3 – Схематичні супергідрофобні поверхні, підготовлені за допомогою золь-гель органо-неорганічної гібридної емульсії

Як видно зі Схеми 3 [57], ці матеріали піддаються ряду реакцій гідролізу (або негідролітичному процесу в органічних розчинниках) і конденсації, які через механізми нуклеофільного заміщення призводять до утворення солей. Золь - це колоїдний розчин, в якому окремі частинки слабо взаємодіють один з одним і завдяки зшивати реакцій перетворюється в інтегровану мережу (вологий гель). Ця структура з подальшими процесами сушіння перетворюється в гель. Незважаючи на наявність алкоксидів кремнію, реакції гідролізу інших алкоксидів металів у воді відбуваються надто швидко. Реакція гідролізу алкоксидів кремнію, як правило, каталізована кислотою або лугом [58]. Як повідомлялося [59], кремнеземні мережі, що утворюються в кислотно-каталітичних умовах, щільні, а мережі, які утворюються в присутності луку, пористі та пухкі.

Іншим прикладом використання золь-гель процесів є синтез мікропористих цеолітів (або молекулярних сит). Ці матеріали є каркасними алюмосилкатами та мають тривимірну структуру із високою внутрішньою

поверхнею і впорядкованою кристалічною структурою [60]. Цеоліти з високим вмістом кремнезему синтезуються в присутності громіздких органічних алкіламмонієвих катіонів, відомих як структуроутворюючі агенти або шаблони [61].

Синтетичні цеоліти мікропористі (діаметр їх пор < 2 нм) і мають безліч застосувань, таких як мембрани, каталізатори, сховища газу і ін. [60]. В останні роки великі зусилля були спрямовані на пряме приготування гібридних органічно-неорганічних цеолітів [62]. Введення органічних різновидів в пори або в рамках мікропористих цеолітів розвинуло їх каталітичну активність [63], адсорбційну ємність [64].

1.3.2 ПРОЦЕС САМОЗБІРКИ МЕЗОПОРИСТИХ СИЛКАТІВ

У 1992 році дослідники Mobil Oil Company виявили новий тип мезопористих кремнійорганічних сполук, так званий M41S [65]. Сімейство M41S включає в себе гексагональні MCM-41, кубічні MCM-48 і пластинчасті MCM-50 [66] (Рисунок 5). МКМ є аббревіатурою від "Mobil Crystalline Materials".

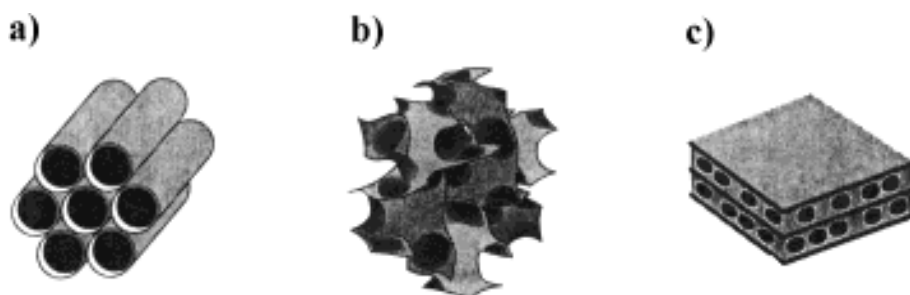


Рисунок 5 - Сполуки підкласу M41S
а) MCM-41; б) MCM-48 і в) MCM-50.

Незважаючи на аморфні стінки пор, кристалічна фаза цих органічно-неорганічних гібридних сполук є упорядкованою на великих відстанях, а розмір мезопор становить від 2 до 10 нм [66]. Мезоструктурні сполуки мають високу питому площу поверхні (більше 1000 м²/ г) [66], а розмір пор цих

матеріалів дозволяє їм адсорбувати набагато більші молекули, ніж це можливо для цеолітів. Мезопористі силікатні сполуки використовуються для каталізу [67], газової адсорбції [68] та ін. Сполуки типу M41S синтезували з використанням кремнеземистого джерела (наприклад, ТЕОС) в присутності довголанцюгових поверхнево-активних речовин алкілтриметилметилгалогенідів, які виступали в ролі шаблонів або структурно-направлених агентів [65]. Ці сполуки утворилися в результаті каталізованого гідролітичного золь-гель процесу. Мезоструктури можуть бути синтезовані з використанням різних іонних і неіонних ПАР або водорозчинних полімерів в якості шаблонів [68, 69].

В останні роки спроби вчених привели до синтезу некремнеземних мезопористих оксидів металів, таких як TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , Nb_2O_5 , SnO_2 , змішаних оксидів, таких як $SiTiO_4$, вуглецевих нанокapsул, мезопористих нітридів вуглецю та ін. [70]. При концентраціях ПАР вище критичної концентрації міцел (ККМ) відбувається самозбірка молекул-прекурсорів в просторі міжміцелярних стрижнів. Ліотропні рідкокристалічні фази створюють стінки між ними. При концентраціях ПАР нижче ККМ, мезоструктури формуються як спільна самозбірні молекули-прекурсори та ПАР [66].

1.3.3 МЕТОД *IN SITU* ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Метод *in situ* полімеризації може бути успішно застосований для носіїв різної форми і жорсткості. Більше того, він є єдиним способом отримання шарів полімеру на пористих і порошкоподібних нанорозмірних носіях. Метод *in situ* полімеризації універсальний також щодо хімічної природи носія, де єдиним обмеженням є стабільність носія в кислих водних середовищах [71].

Одним з перспективних шляхів створення органо-мінеральних композитних матеріалів з цінними адсорбційними властивостями, але разом з тим найменш дослідженим способом іммобілізації полімерів на твердих поверхнях, залишається *in situ* іммобілізація, яка полягає у безпосередньому формуванні іммобілізованого полімерного шару в присутності частинок неорганічного носія. Її перевагами у порівнянні з фізичною адсорбцією полімеру на поверхні неорганічного носія попередньо синтезованих полімерів є:

- оптимальне (як енергетичне, так і геометричне) розташування макромолекул полімеру на твердій поверхні, яке зміцнює закріплення полімеру на неорганічному носії і цим створює додаткові можливості для процесів регенерації при багаторазовому застосуванні такого композитного матеріалу у якості адсорбента;

- можливість самоорганізації полімерних ланцюгів у надмолекулярні структури на поверхні неорганічного носія, наявність якої підвищує адсорбційну ємність композиту;

- у випадку закріплення кополімерів - можливість синтезу на твердій поверхні кополімерів з таким співвідношенням компонентів, якого не можна досягти шляхом синтезу у гомогенному середовищі [72].

In situ полімеризація включає в себе два взаємопов'язані процеси: хімічний – це зростання макромолекул та фізичний – самозбірку зростаючих ланцюгів в складні надмолекулярні структури. У результаті формується певним чином упорядкований шар полімеру, який міцно адсорбований на поверхні носія [73].

У порівнянні з хімічним закріпленням заздалегідь синтезованих полімерів *in situ* іммобілізація характеризується відсутністю на твердій поверхні носія залишків низькомолекулярних сполук, що використовувались у якості місткових груп між неорганічним носієм та полімером [74, 75]. Можливість варіювання параметрів реакції для отримання продукту із заданими властивостями, простота синтезу та здатність масштабування для

застосування в промисловості відносяться до основних переваг даного методу [76].

1.4 АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ РІЗНИХ МОДИФІКОВАНИХ ГЛИН

1.4.1 СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ВЕРМІКУЛІТУ

Для виміру показників адсорбції вермікулиту поверхню було модифіковано за допомогою акриламідного мономера. Спочатку вермікулит був оброблений кислотою, далі в прусутності толуену та пропілметакрилату був отриманий кислотний вермікулит, скорочено OVerm. Кислотна форма була модифікована акриламідним мономером із кінцевим продуктом поліакриламід /вермикулит (РАМ / OVerm). Вплив часу на адсорбцію Рb (II) поліакриламід /вермикулит (РАМ / OVerm) наведено на Рисунку 6. Швидкість була високою протягом перших 20 хвилин, протягом яких видалення Рb (II) склало 120,1 мг/г. Після цього швидкість адсорбції сповільнюється, адсорбційна рівновага настає поступово і завершається протягом 60 хвилин для Рb (II). [77]

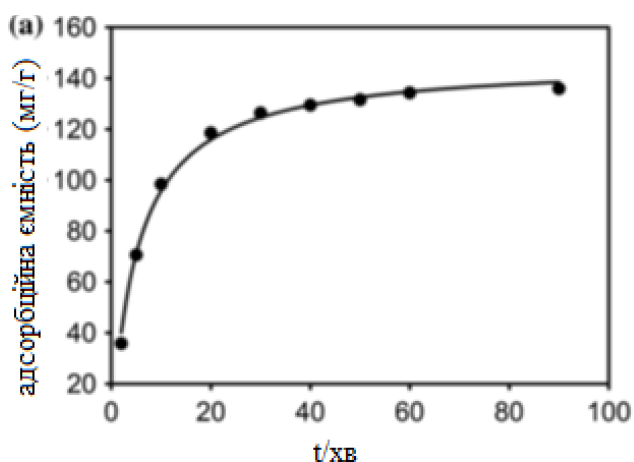


Рисунок 6 – кінетика поглинання Рb (II)

Також можна повторно використовувати PAM/Overm для адсорбції Pb (II). Для цього використаний зразок обробляють соляною кислотою за сталої температури та постійної вібрації протягом 30 хвилин. На Рисунку 7 показана адсорбційна здатність відновлених зразків щодо йонів Pb (II) після п'яти циклів регенерації.

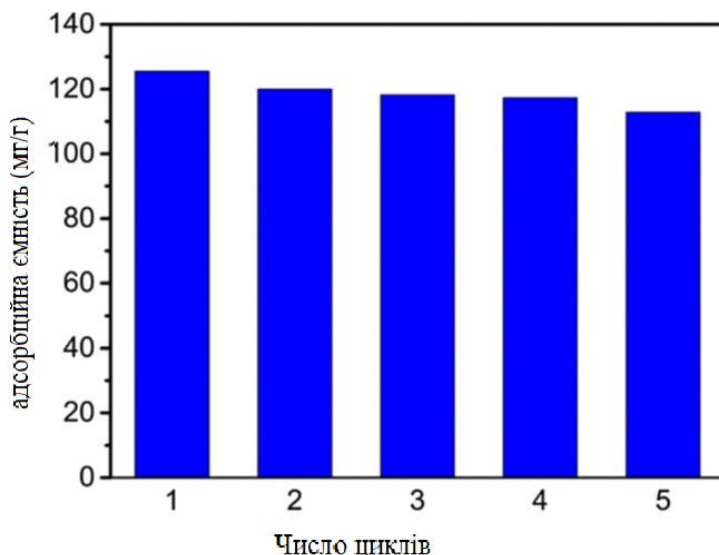


Рисунок 7 – Зміна адсорбційної здатності модифікованого вермікуліту після п'яти циклів регенерації

1.4.2 СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МОНТМОРИЛОНІТУ

Монтморилонітові (карбонові) наноккомпозити були синтезовані процесом гідротермальної карбонізації, в якості вихідної речовини вуглецевих наночастинок виступає глюкоза. Отриманий монтморилоніт/карбоневий наноккомпозит виступає в якості основи для пересадки наступних функціональних груп: -COOH, -OH та -NH₂.

Для отримання -COOH замісника монтморилоніт додають в окиснююче середовище H₂O₂ при енергичному перемешуванні. В кінці отримують чорний порошок, який називають монтморилонітовим/карбоневий-COOH

КОМПОЗИТОМ.

Для отримання монтморилоніт/карбонового-ОН композиту. Для цього монтморилоніт після гідротермальної карбонізації додають у розчин NaOH при 150 °С. [78]

Монтморилоніт/карбонівий-NH₂ композит синтезують шляхом змішування монтморилоніт (карбонового) та NaNO₂ в розчиннику етан-діамін із подальшою ультразвуковою та мікрохвильовою обробкою. Експерименти по визначенню ступеню адсорбції були проведені при різних значеннях рН для визначення впливу рН розчину на видалення Рb (II) монтморилоніт/карбонівим наноккомпозитом. На Рисунку 8 показано зв'язок між рН розчину і адсорбційними ємностями різних адсорбентів. В результаті підвищення рН з 2 до 5 розчину та зростання кількості адсорбційних ділянок, показник адсорбції Рb (II) для всіх зразків збільшився. Порядок адсорбційної ємності композитів росте у ряду: монтморилоніт, монтморилоніт/карбонівий, монтморилоніт/карбонівийNH₂, монтморилоніт/карбонівий-ОН, монтморилоніт/карбонівий-COОН.

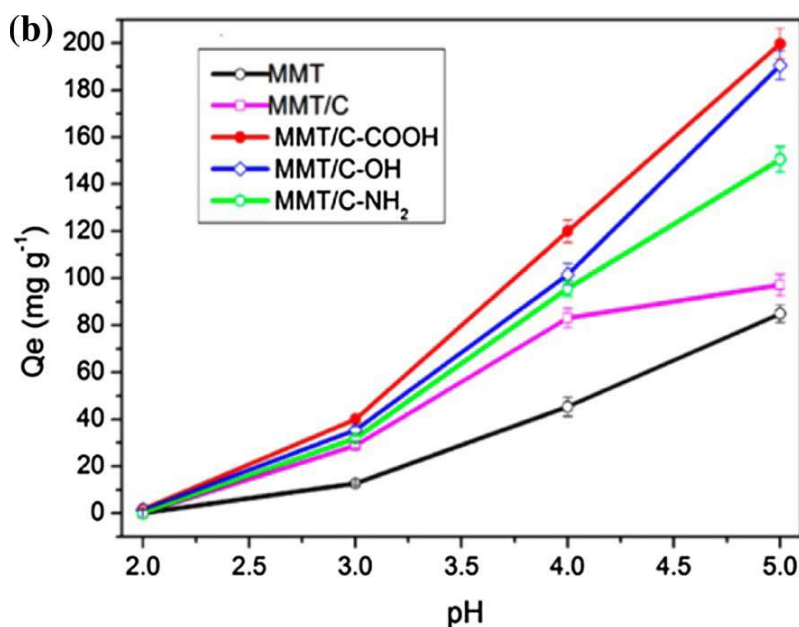


Рисунок 8 – Залежність адсорбції Рb (II) від рН розчину наноккомпозитами на основі монтморилоніту

Також була визначена швидкість адсорбції - ключовий фактор у розробці адсорбентів. Як показано на Рисунку 9 швидкість адсорбції для Pb (II) стрімко зростає, досягаючи 94,66 мг/г в перші 40 хвилин і виходить на плато до 98,36 мг/г. У зв'язку з наявністю великої кількості поверхнево-активних груп, початкова швидкість адсорбції для Pb (II) стрімко зростає. Поступове поглинання ділянок поверхневої адсорбції призводить до поступового спаду, остаточне плато настає після 40 хвилини.

1.4.3 СИНТЕЗ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ БЕНТОНІТУ

В складі бентоніту існує сильна взаємодія між Si-O-Si групами, тому його використовують, як наповнювач в полімерних матрицях. Таким чином поверхню бентоніту можна модифікувати завдяки сильним зв'язкам між -ОН, -COOH, -NH₂ і N-ацетилглюкозоаміновими групами. На основі бентоніту та поліхітозанової (вінілової спирт) (CTS-PVA) полімерної матриці синтезовано поліхітозановий (вінілової спирт)/бентонітовий (CTS-PVA/BT) адсорбент. [45]

У зв'язку з наявністю домішок, в тому числі іліту, каолініту, кварцу та шпату, попередня обробка сирого бентоніту необхідна для оптимізації хімічних та механічних властивостей наноконкомпозитів.

Було підготовлено серію поліхітозанових адсорбентів з різним вмістом бентоніту шляхом зшивання і взаємопроникних полімерних матриць. Були синтезовані зразки із вмістом бентоніту 1%, 5%, 7%, 15%, 20%, 30%, та 50%. [45]

Можливості адсорбційних властивостей щодо важких металів поліхітозан (вінілової спирт)/бентонітовим адсорбентом проілюстровано на Рисунку 10. В оцтових сольових розчинах металів було проведено дослідження адсорбції зразків.

Для всіх зразків адсорбентів поглинання Hg (II) виявилось найвищим за показниками у порівнянні з Pb (II), Cd (II) і Cu (II). Це вказує на те, що поліхітозаний (вініловий спирт)/бентоніт має селективну адсорбцію щодо іонів Hg (II).

Ступінь адсорбції Hg (II) щодо 50%, 30%, 10% зразків та полімерної матриці бентоніт становив 360,73, 392,19, 455,12 та 460,18 мг/г відповідно.

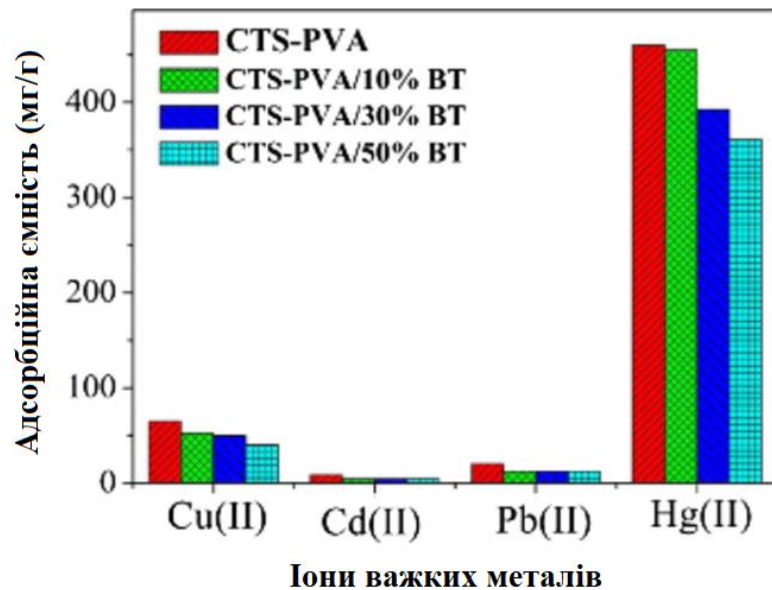


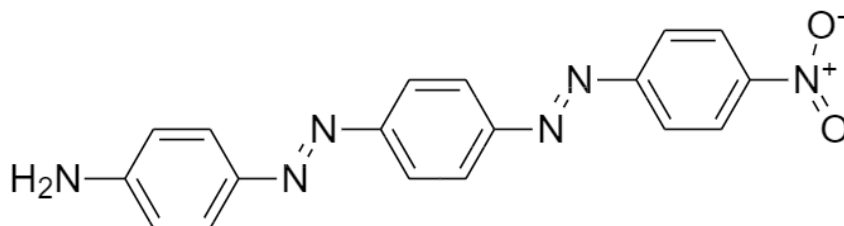
Рисунок 9 – Ступінь адсорбції бентонітових композитів різної концентрації по відношенню до металів Cu (II), Cd (II), Pb (II) та Hg(II)

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Як носії для модифікації полімером було використано силікагель виробництва компанії Merck (фракція з діаметром частинок 0.1–0.2 мм, питома поверхня 447 м²/г).

2.1 СИНТЕЗ АЗОМОНОМЕРІВ

Методика синтезу [4-((E)-{4-[(E)-(4-нітрофеніл)діазеніл]феніл} діазеніл)феніл]аміну (BAZ-NO₂)



У круглодонну колбу об'ємом 200 мл додають 2,07 грама (0,015 моль) 4-нітроаніліну і 50 мл води. Далі при перемішуванні приливають 3,65 грама (0,03 моль) 30%-ого розчину HCl. Суміш нагрівають при постійному перемішуванні до 80°C і продовжують перемішувати при цій температурі до повного розчинення 4-нітроаніліну. Після чого одержаний розчин охолоджують льодом до 0 - 5 °С, і при інтенсивному перемішуванні додають 1,035 грама (0.015 моль) NaNO₂. При цьому потрібно постійно контролювати температуру в колбі і не допускати її підвищення більше 5 °С. Після додавання всього нітриту натрію розчин перемішують ще 10-20 хвилин. Далі в стакані об'ємом 500 мл розчиняють 2,96 грама (0,015 моль) аміноазобензолу в 200 мл етилового спирту, і при постійному перемішуванні прикапують з середньою швидкістю одержаний раніше розчин діазосолі. Після додавання всієї діазосолі утворений розчин залишають перемішуватися на 1 годину. Після цього об'єм розчину в стакані доводять до 500 мл водою і утворений осад [4-((E)-{4-[(E)-(4-нітрофеніл)діазеніл]феніл} діазеніл)феніл]аміну (далі BAZ-NO₂) аміну відфільтровують, промивають 50-% розчином

етилового спирту, після чого осад висушують (Схема 4).

Вихід = 4,73 г (91 %).

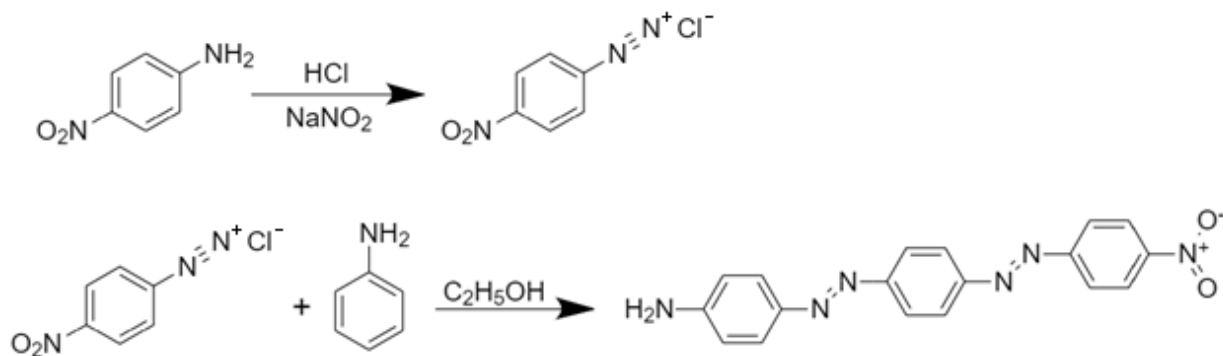
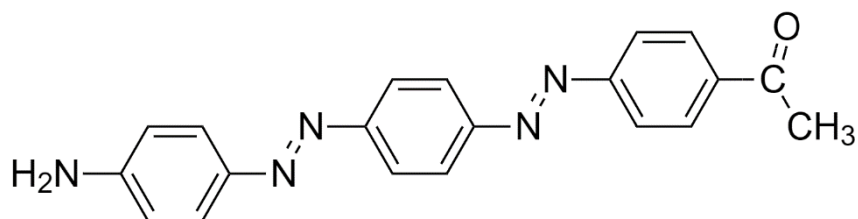


Схема 4 – Синтез BAZ-NO₂

Методика синтезу 1-[4-((E)-{4-[(E)-(4-амінофеніл)діазеніл]феніл}діазеніл)феніл]етанона (BAZ-AC)



У круглодонну колбу об'ємом 200 мл додають 2,03 грама (0,015 моль) 4-аміноацетофенону і 50 мл води. Далі при перемішуванні приливають 3,65 грама (0,03 моль) 30%-ого розчину HCl. Суміш нагрівають при постійному перемішуванні до 80°C і продовжують перемішувати при цій температурі до повного розчинення 4-аміноацетофенону. Після чого одержаний розчин охолоджують льодом до 0 - 5 °С, і при інтенсивному перемішуванні додають 1,035 грама (0,015 моль) NaNO₂. При цьому потрібно постійно контролювати температуру в колбі і не допускати її підвищення більше 5 °С. Після додавання всього нітриту натрію розчин перемішують ще 10-20 хвилин. Далі в стакані об'ємом 500 мл розчиняють 2,96 грама (0,015 моль) аміноазобензолу в 200 мл етилового спирту, і при постійному перемішуванні

прикапують з середньою швидкістю одержаний раніше розчин діазосолі. Після додавання всієї діазосолі утворений розчин залишають перемішуватися на 1 годину. Після цього об'єм розчину в стакані доводять до 500 мл водою і утворений осад 1-[4-((E)-{4-[(E)-(4-амінофеніл)-діазеніл]феніл}діазеніл)феніл]етанона (далі VAZ-NO₂) відфільтровують, промивають 50-% розчином етилового спирту, після чого осад висушують.

Вихід = 4,28 г (83 %).

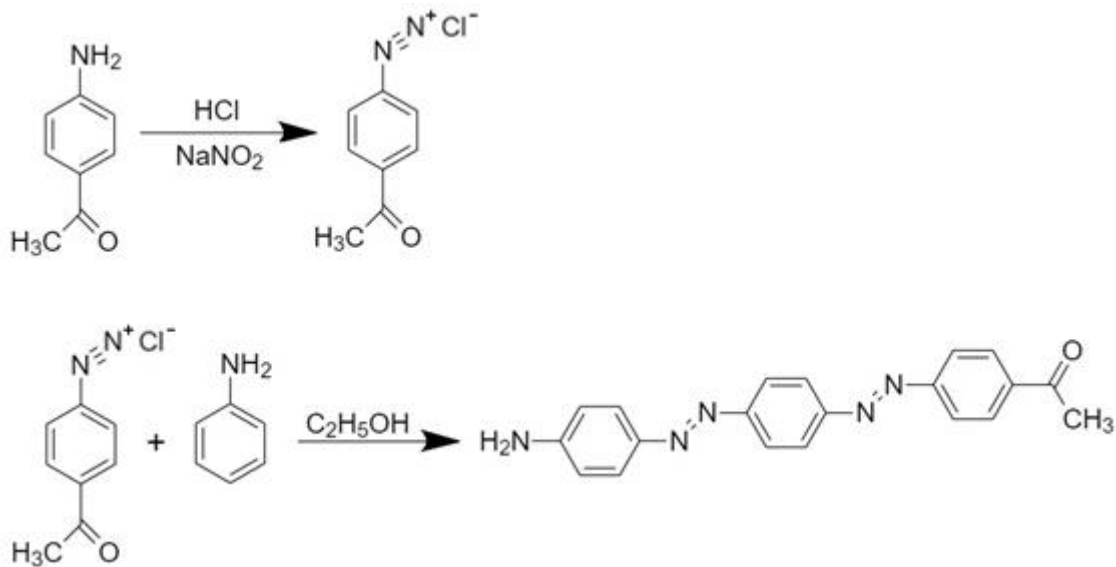


Схема 5 – Синтез VAZ-AC

2.2 СИНТЕЗ ХМАК

Методика синтезу хлорангідриду метакрилової кислоти

Синтез хлорангідриду метакрилової кислоти здійснювали в одну стадію:

У півлітрову круглодонну колбу додають 44,35 мл (0,5 моль) метакрилової кислоти та 116 мл (1 моль) хлористого бензоїлу і додають на кінчику шпателя інгібітор гідрохінон. Система складається із колби, холодильника та «павука». Спочатку суміш димиться, потім при нагріванні починає капати в перший прийомник, потім другій при температурі 80-90 °С та третій при температурі 95 °С. Отримана речовина знаходиться у третьому

приймнику. В результаті реакції виділяються дві речовини хлорангідрид метакрилової кислоти та бензоїнові кислота. (Схема 4)

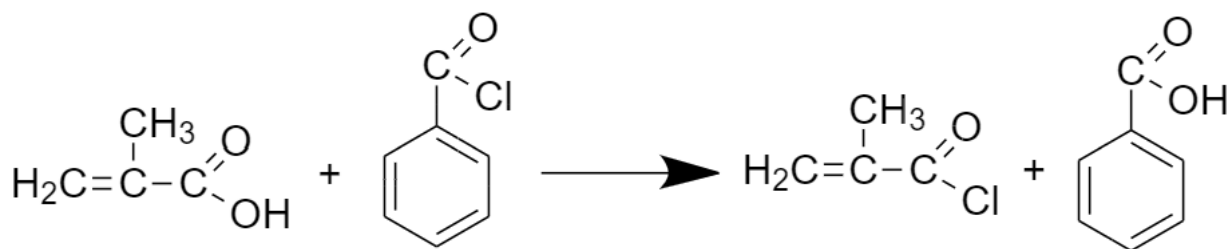


Схема 6 – Синтез хлорангідриду метакрилової кислоти

2.3 МЕТАКРИЛЮВАННЯ АЗОМОНОМЕРІВ

Метакрилювання VAZ-NO₂

У круглодонну колбу об'ємом 200 мл внесли 3,46 г VAZ-NO₂, розчиняли у 40 мл сухого тетрагідрофурану (далі ТГФ), через 10 хвилин доливали і перемішували 2,3 г (2,8 мл, 0,25 моль) триетиламіну (ТЕА). Потім суміш інтенсивно перемішували при охолодженні до 0-5 °С. При постійному охолодженні прикапували розчин хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) 2,8 г (1,95 мл, 0,25 моль) у 10 мл сухого ТГФ, перемішували протягом години при охолодженні. Після закінчення прикапування залишали синтез на добу. Наступного дня реакційну суміш виливаємо в воду і отримуємо маслянисту суміш, яку добре відмили холодною водою. Масло перетворюється в осад, відфільтрували і висушили. (Схема 5)

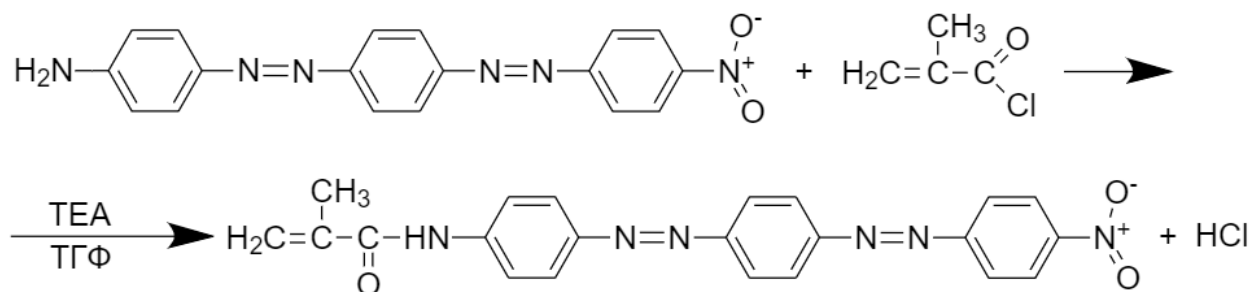


Схема 7 – Метакрилювання VAZ-NO₂

Метакрилювання VAZ-AC

У круглодонну колбу об'ємом 200 мл внесли 3,43 г VAZ-AC, розчинили у 40 мл сухого тетрагідрофурану (далі ТГФ), через 10 хвилин доливали і перемішували 2,02 г (2,78 мл, 0,02 моль) триетиламіну (ТЕА). Потім суміш інтенсивно перемішували при охолодженні до 0-5 °С. При постійному охолодженні прикапували розчин хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) 2,09 г (1,95 мл, 0,02 моль) у 10 мл сухого ТГФ, перемішували протягом години при охолодженні. Після закінчення прикапування залишали синтез на добу. Наступного дня реакційну суміш виливаємо в воду і отримуємо маслянисту суміш, яку добре відмили холодною водою. Масло перетворюється в осад, відфільтрували і висушили. (Схема 6)

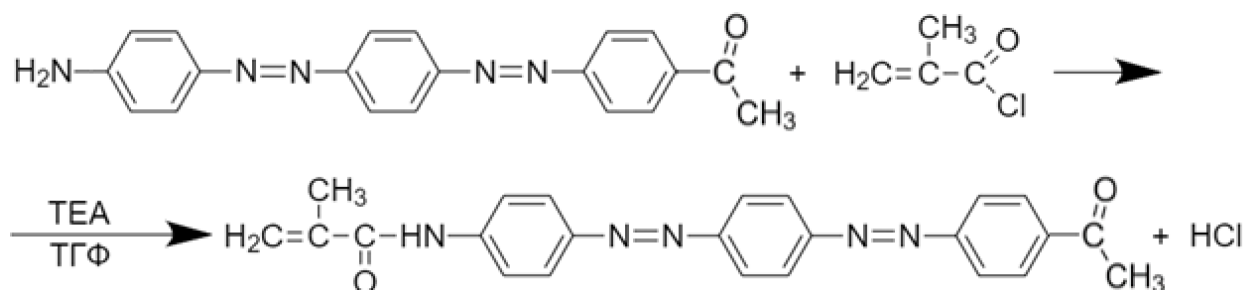


Схема 8 – Метакрилювання VAZ-NO₂

2.4 МЕТОДИКИ *IN SITU* ПОЛІМЕРИЗАЦІЇ АЗОМОНОМЕРІВ НА ПОВЕРХНЯХ НОСІЇВ

In situ іммобілізація метакрильованого VAZ-NO₂ на силікагелі

В плоскодонну колбу на 250 мл додаємо 3,68 г метакрильованого VAZ-NO₂, 0,184 г динітрилу азобісізомаєсної кислоти (ДИНІЗ), 11,05 г силікагелю та 150 мл ТГФ. Після цього починаємо перемішувати на магнітній мішалці, пропускаємо через суміш аргон. 5 години перемішували при нагріванні 60°C. Через добу відфільтрували та висушили. (Схема 9)

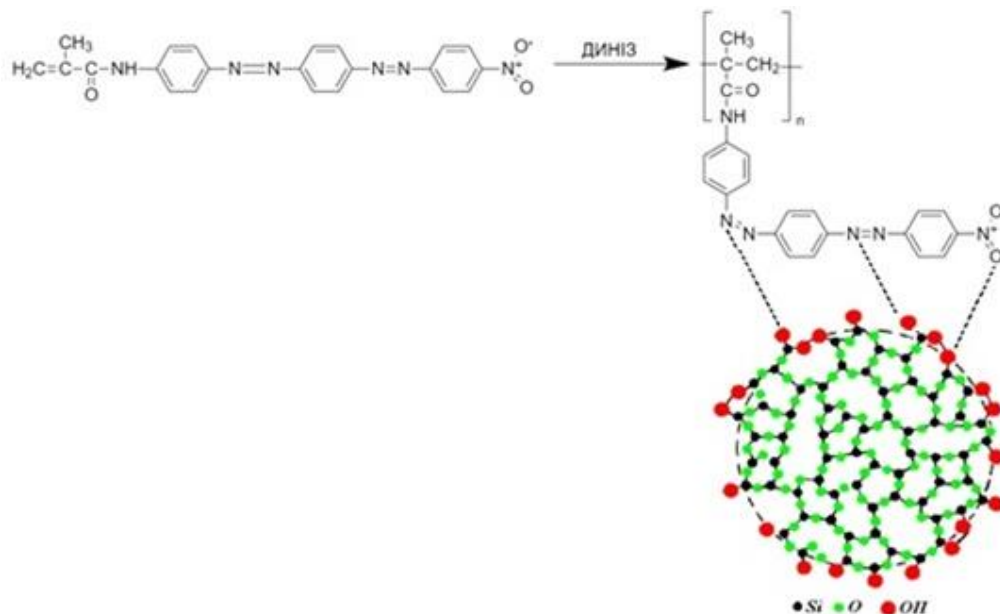


Схема 9 – *In situ* іммобілізація метакрильованного BAZ-NO₂ на силікагелі

In situ іммобілізація метакрильованного BAZ-AC на силікагелі

В плоскодонну колбу на 250 мл додаємо 1,94 г метакрильованного BAZ-AC, 0,094 г динітрилу азобісізомасяної кислоти (ДИНІЗ) та 5,8 г силікагелю та 75 мл ТГФ. Після цього починаємо перемішувати на магнітній мішалці, пропускаємо через суміш аргон. Перемішували при нагріванні 60°C 5 години. Через добу відфільтрували та висушили (Схема 10).

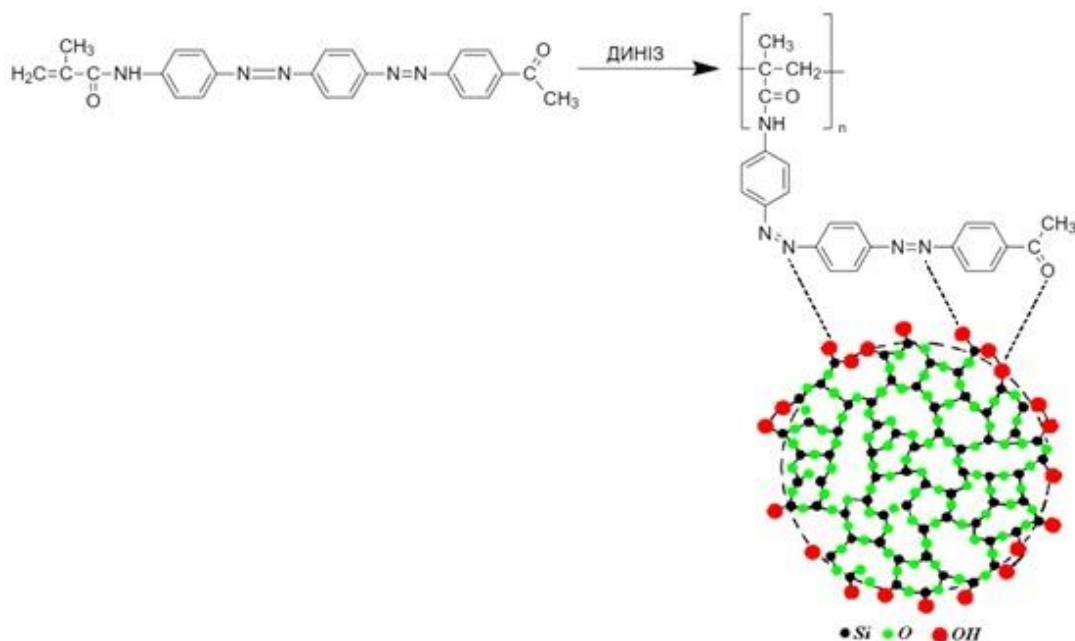


Схема 10 – *In situ* іммобілізація метакрильованого BAZ-AC на силікагелі

РОЗДІЛ 3. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

У попередній роботі на кафедрі [79] було проведено *in situ* іммобілізацію полі[4-метакроїлокси-(4'-карбоксі)-азобензену] (композит 1), полі[4-метакроїлокси-(4'-карбоксі-3-хлор)-азобензену] (композит 2) та полі[(4-метакроїлокси-(4'-карбоксі-2'-нітро)-азобензену] (композит 3) на поверхні силікагелю. Сорбційні характеристики синтезованих матеріалів щодо іонів Cu (II), Pb (II) та Fe (III) досліджували в статичному режимі. Факт іммобілізації даних мономерів на поверхні силікагелю встановлювали шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів вихідного та модифікованого полімером носія.

Синтезовані композити повинні проявляти сорбційну здатність до іонів перехідних металів за рахунок участі в процесах комплексоутворення атомів азоту, азогруп, атомів кисню та карбоксильних груп. Для підтвердження цих міркувань досліджували сорбцію іонів Cu (II) і Fe (III), які мають високу спорідненість до азотовмісних лігандів [83]. Також були проведені аналізи сорбції іонів Pb (II), які утворюють комплекси переважно з атомами кисню [83].

Йон	Сорбційна ємність							
	Немодифікований силікагель		Композит 1		Композит 2		Композит 3	
	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г
Fe(III)	0.008	0.49	0.016	0.89	0.016	0.89	0.016	0.89
Pb(II)	0.002	0.41	0.005	1.03	0.007	1.45	0.010	2.13
Cu(II)	0.006	0.38	0.012	0.77	0.009	0.58	0.086	5.50

Таблиця 3 – Порівняння сорбційних ємностей для іонів Cu (II), Pb (II) та Fe (III), вихідного силікагелю та синтезованих композитів

Як впливає із Таблиці 3, сорбційні властивості всіх синтезованих композитів для іонів Fe (III) у водному середовищі практично однакові, і їх сорбційна ємність в 2 рази більше, ніж у вихідного силікагелю. Найкращі сорбційні властивості щодо йонів Pb (II) та Cu (II) виявлені у силікагелю, модифікованого полі[(4-метакроїлоксі-(4'-карбокси-2'-нітро)-азобензену] (композит 3), сорбційна ємність для іонів Pb (II) становить 0,01 ммоль/г, а для іонів Cu (II) - 0,086 ммоль/г. Таким чином ємність щодо йонів Pb (II) виросла у 5 разів, а у випадку Cu (II) у 14 разів. Це є результатом введення нітрогрупи в азополімер, яка була додатковим лігандом в процесах комплексоутворення на твердій поверхні композиту.

Відповідно нашою метою було отримання орґано-неорґанічних композитів на основі природних глин та силікагелю шляхом *in situ* полімеризації синтезованих бісазомономерів, дослідити їх адсорбційну здатність щодо йонів важких металів (Cu (II), Pb (II) і Fe (III)) і порівняти з попередньо дослідженими азомономерами. В нашій роботі ми синтезували мономери із додатковою азогрупою, яка має підвищити адсорбційні показники.

Нами були синтезовані наступні бісазомономери із замісниками різної природи:

Синтез мономеру [4-((E)-{4-[(E)-(4-нітрофеніл)діазеніл]феніл}діазеніл)феніл]аміну BAZ-NO₂ здійснили за реакцією діазотування 4-нітроаніліну та наступною реакцією азосполучення із аміноазобензолом. (Схема 4)

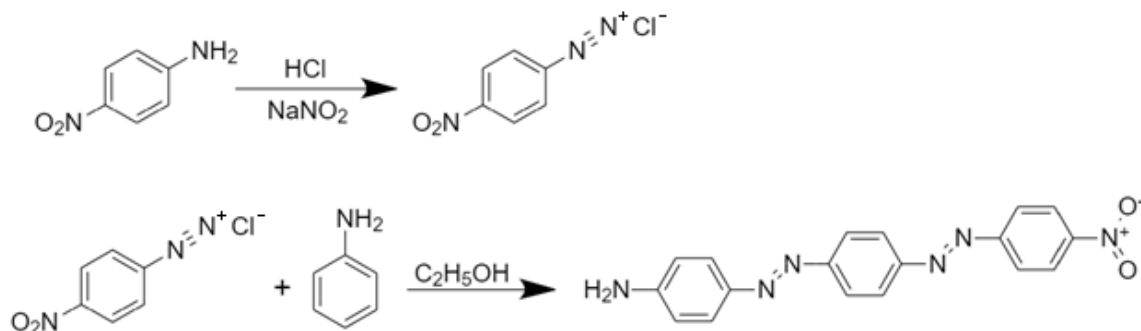


Схема 4 – Синтез BAZ-NO₂

Факт утворення BAZ-NO₂ був підтверджений методом протонного магнітного резонансу. ¹H NMR (400 MHz, DMSO): δ 8.2(d, 2H), 8.4 (d, 2H), 7.9 (d, 2H), 7.7 (d, 2H), 7.6-7.5 (m, 6H). (Рисунок 10)

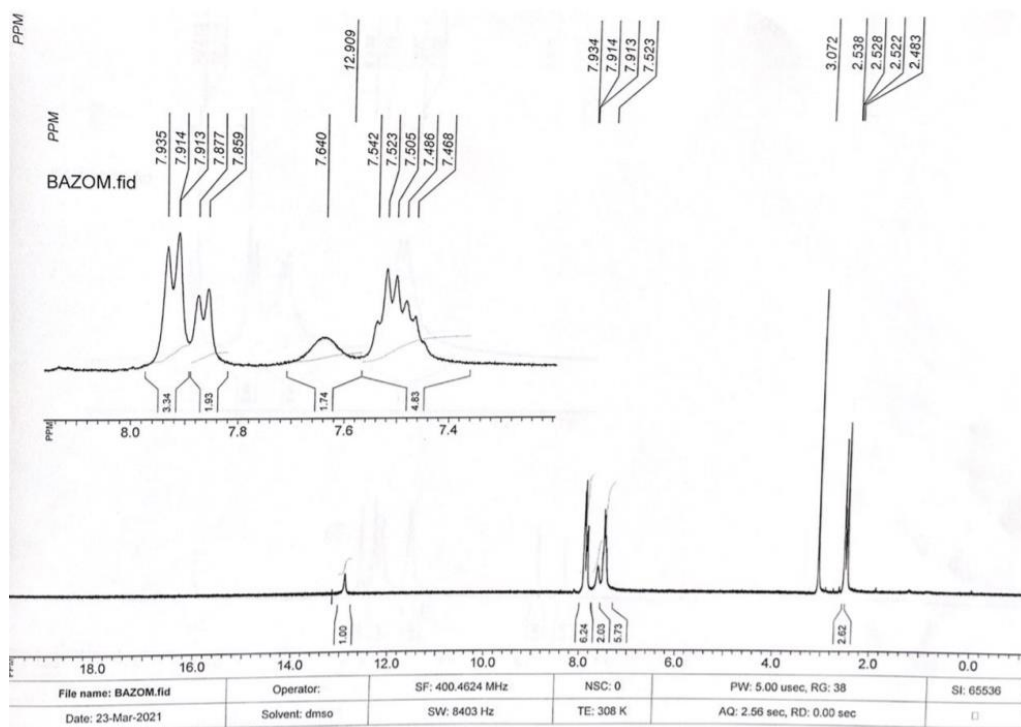


Рисунок 10 – ПМР спектр BAZ-NO₂

Синтез мономеру [1-[4-((E)-{4-[(E)-(4-амінофеніл)діазеніл]феніл} діазеніл)феніл]етанона (BAZ-AC) здійснили за реакцією діазотування 4-аміноацетофенона та наступною реакцією азосполучення із аміноазобензолом. (Схема б)

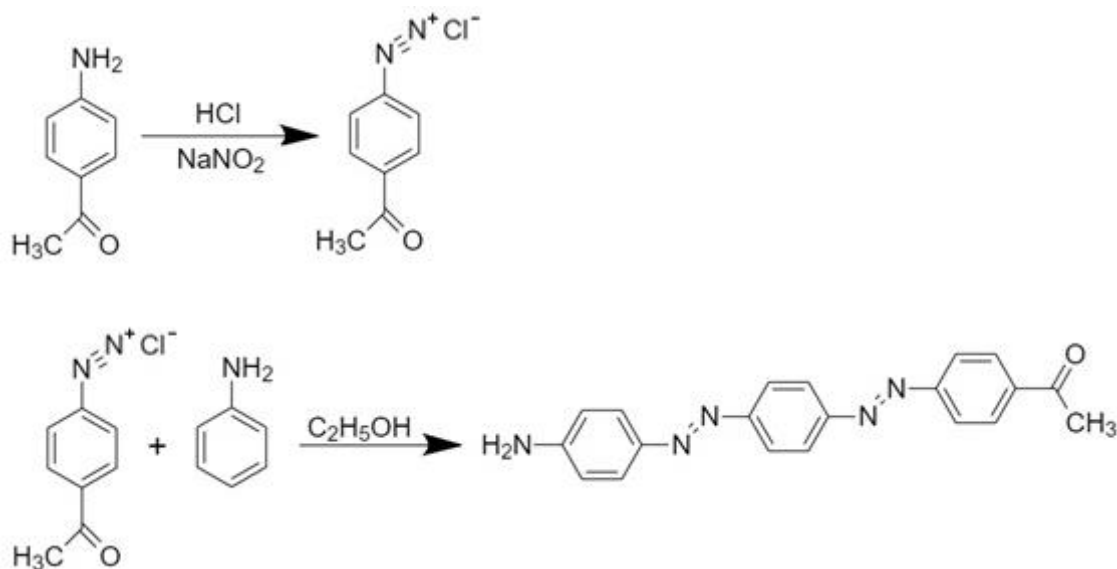


Схема 5 – Синтез VAZ-AC

Структура VAZ-AC була підтверджена методом протонного магнітного резонансу. ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 12.9 (s, 1H), 7.9 (d, 4H), 7.87 (d, 2H), 7.6 (s, 2H), 7.5 (m, 6H), 2.5-2.4 (s, 3H). (Рисунок 11)

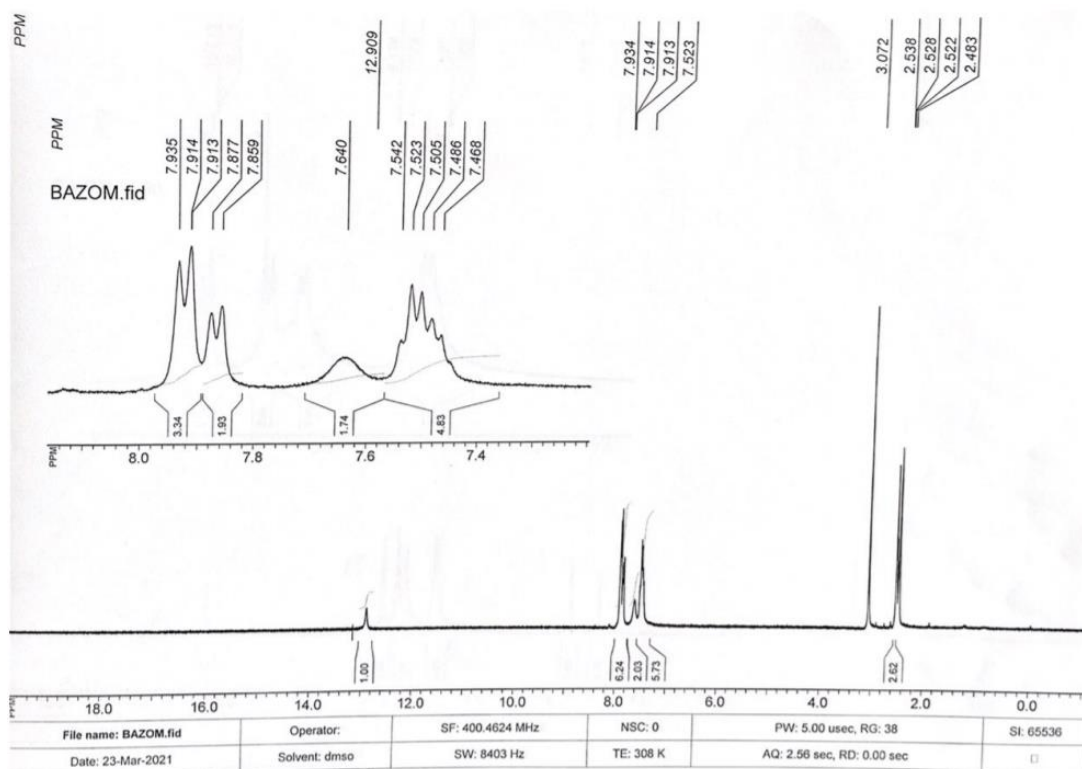


Рисунок 11 – ПМР спектр VAZ-AC

Синтез мономеру метакрил-[4-((E)-{4-[(E)-(4-нітрофеніл)діазеніл]феніл}діазеніл)феніл]аміну (VAZ-NO₂) здійснили за реакцією ацилювання

BAZ-NO₂ хлорангідридом метакрилової кислоти в присутності триетиламіну як акцептора хлороводню у тетрагідрофурані.

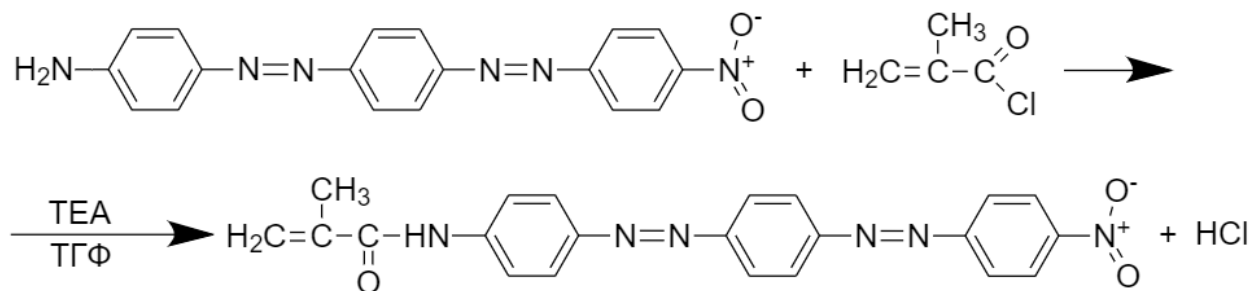


Схема 7 – Метакрилювання BAZ-NO₂

Факт утворення метакрильованного BAZ-NO₂ був підтверджений методом протонного магнітного резонансу. ¹H NMR (400 MHz, DMSO): δ 10.2 (s, 1H), 8.1 (d, 2H), 7.9 (d, 2H), 7.85 (m, 4H), 7.5 (m, 4H), 5.8 (s, 1H), 5.5 (s, 1H), 1.97 (s, 3H). (Рисунок 12)

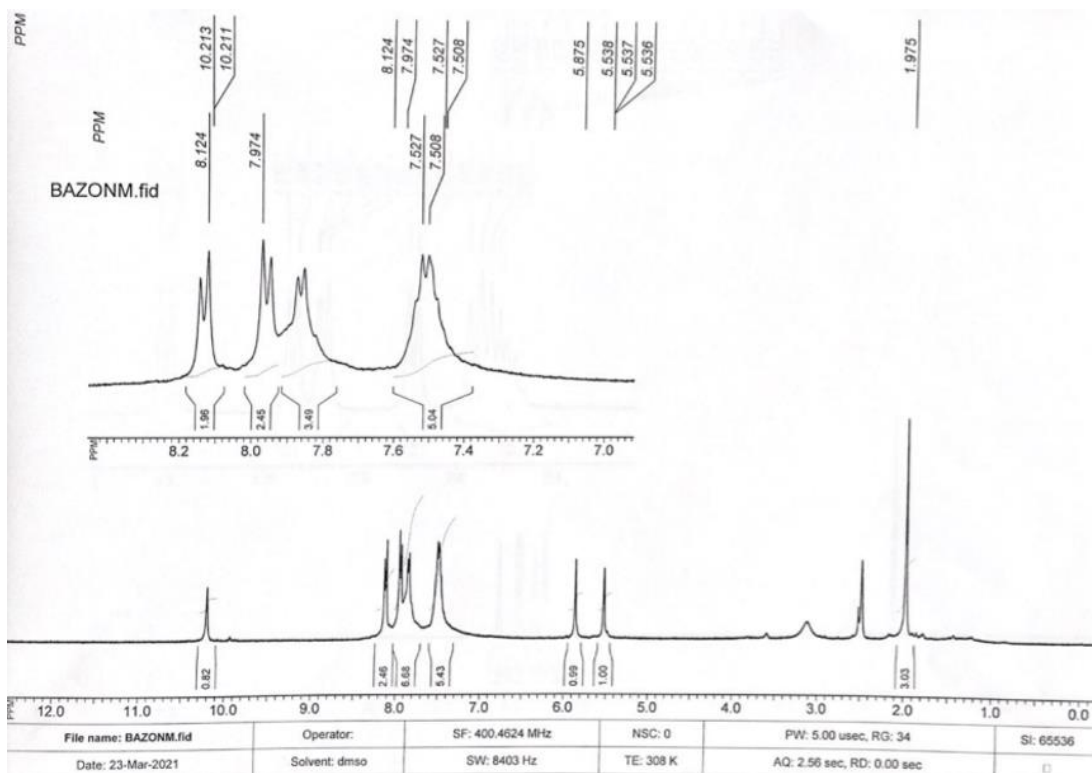


Рисунок 12 – ПМР спектр метакрильованного BAZ-NO₂

Синтез мономеру метакрил-1-[4-((E)-{4-[(E)-(4-амінофеніл)діазеніл]феніл}діазеніл)феніл]етанону (BAZ-AC) здійснили за реакцією ацилювання BAZ-AC хлорангідридом метакрилової кислоти в присутності триетиламіну як акцептора хлороводню у тетрагідрофурані

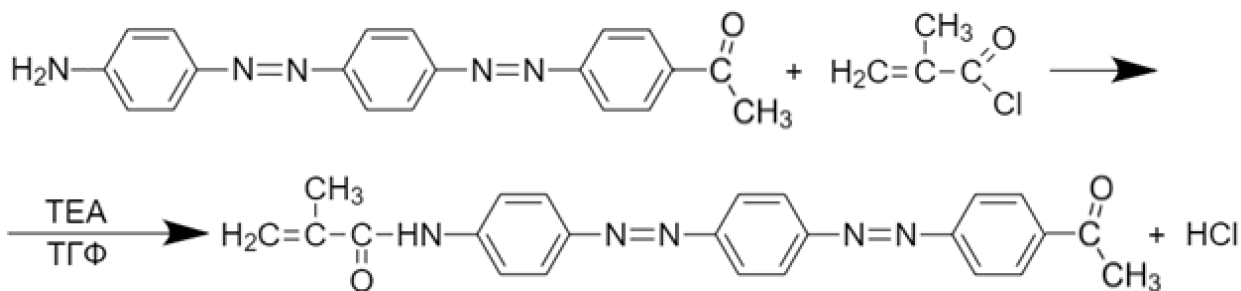


Схема 8 – Метакрилювання BAZ-AC

Структура метакрильованого BAZ-AC була підтверджена методом протонного магнітного резонансу. ^1H NMR (400 MHz, DMSO): δ 9.9 (s, 1H), 7.8 (m, 6H), 7.5 (m, 6H), 7.4 (s, 1H), 5.8 (m, 1H), 5.6 (s, 1H), 5.5 (s, 1H), 2.2 (s, 3H). (Рисунок 13)

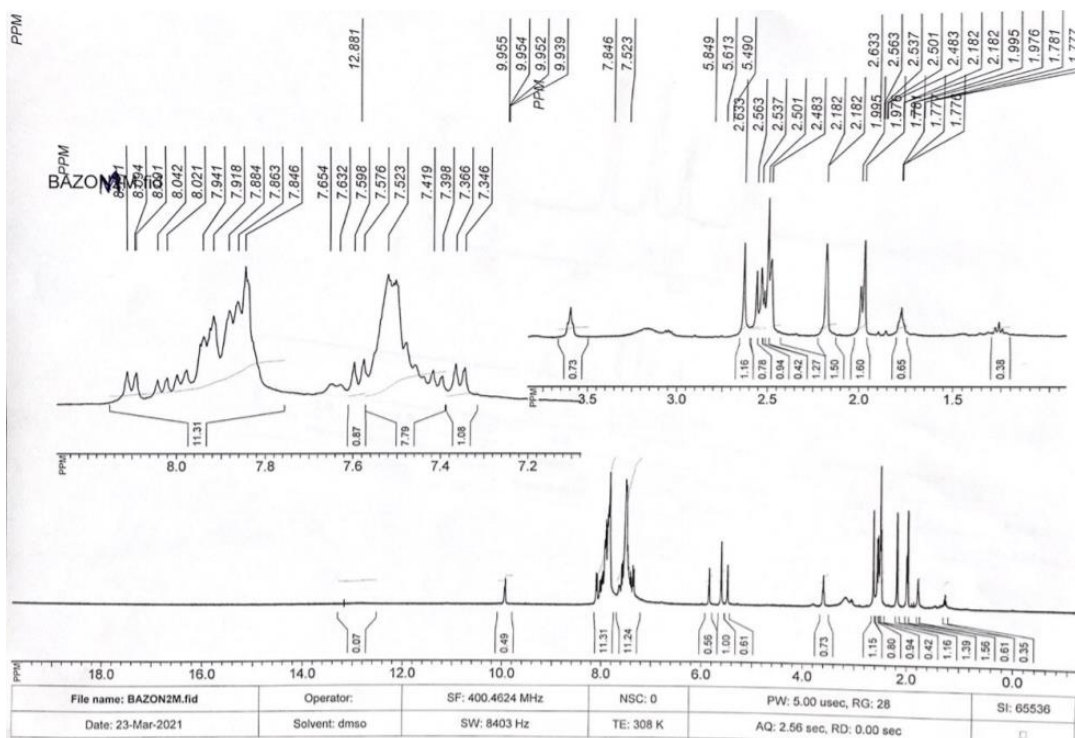


Рисунок 13 – ПМР спектр метакрильованого BAZ-AC

Далі було проведено *in situ* іммобілізації на поверхні силікагелю, для цього провели гетерофазну полімеризацію мономерів метакрильованого ВАЗ-NO₂ та метакрильованого ВАЗ-АС в присутності ініціатору динітрилу азобісізомаєсної кислоти у тетрагідрофурані (Схема 9 та Схема 10).

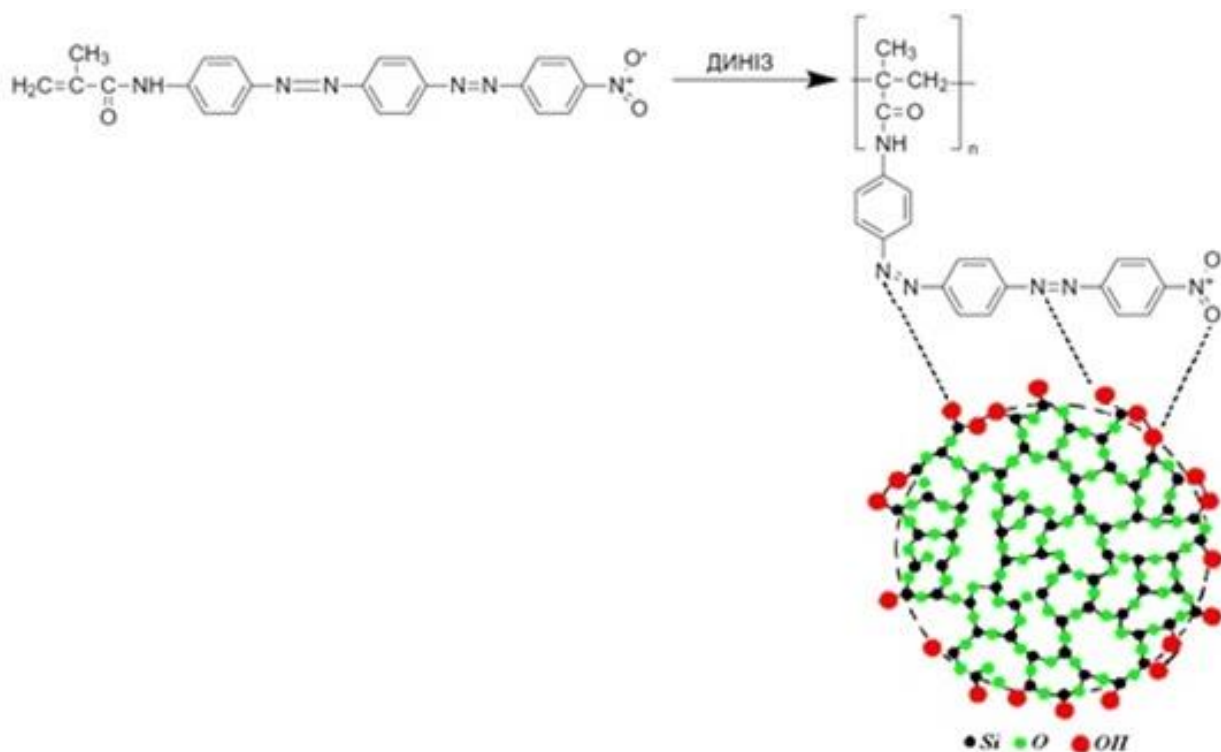


Схема 9 – *In situ* іммобілізація метакрильованого ВАЗ-NO₂ на силікагелі

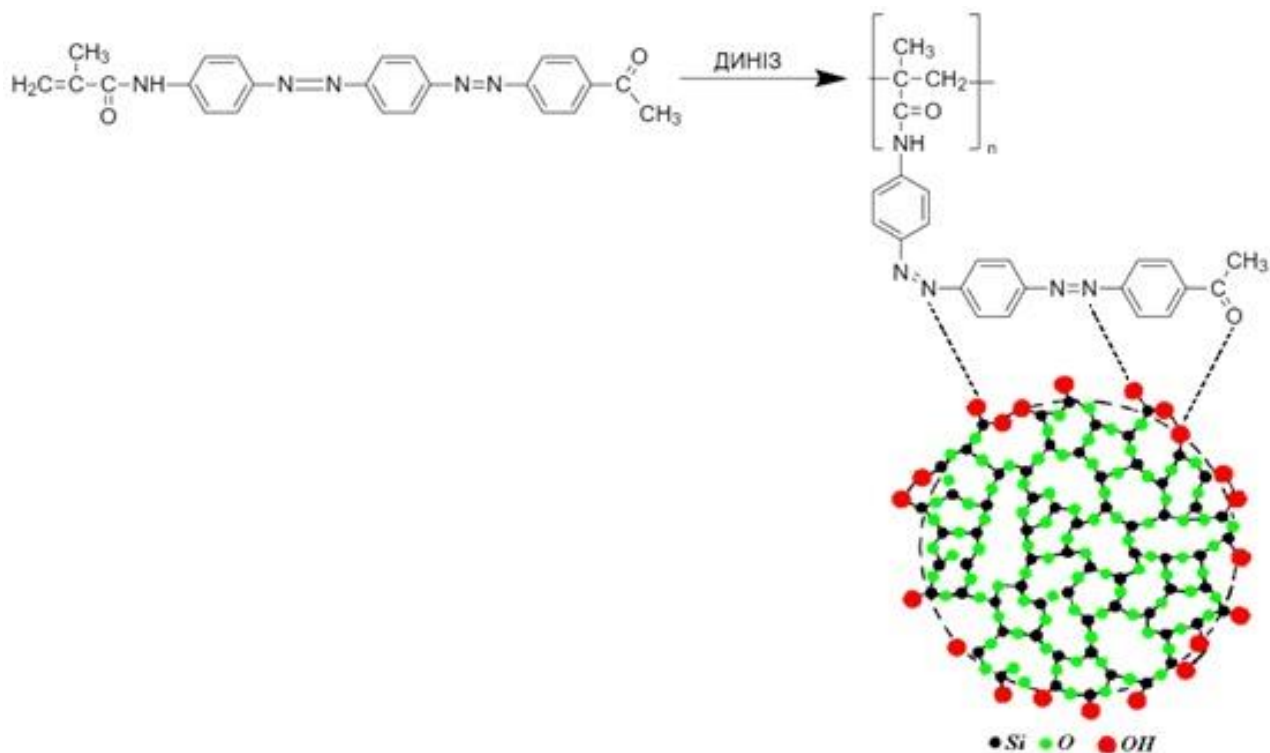


Схема 10 – *In situ* іммобілізація метакрильованого ВАЗ-АС на силікагелі

Одержані орґано-неорґанічні композити передано на подальші дослідження їх адсорбційної здатності щодо йонів важких металів.

РОЗДІЛ 4. ВИСНОВКИ

1. З метою одержання нових композитів для очистки води від важких металів було синтезовано такі речовини: барвники 1-[4-((E)-{4-[(E)-(4-нітрофеніл)діазеніл]феніл}діазеніл)феніл]амін та 1-метакрил-[4-((E)-{4-[(E)-(4-амінофе-ніл)діазеніл]феніл}діазеніл)феніл]етанон, на їх основі синтезовано відповідні мономері метакрил-[4-((E)-{4-[(E)-(4-нітрофеніл)діазеніл]феніл}діазеніл)феніл] амін та метакрил-[4-((E)-{4-[(E)-(4-амінофеніл)діазеніл]феніл}діазеніл) феніл]етанон.

2. Структура барвників та мономерів була доведена методом ПМР спектроскопії.

3. Методом *in situ* полімеризації синтезовано два композити на основі мономерів метакрил-[4-((E)-{4-[(E)-(4-нітрофеніл)діазеніл]феніл}діазеніл)феніл] аміну та мета-крил[4-((E)-{4-[(E)-(4-амінофеніл)діазеніл]феніл}діазеніл)феніл]етанону і силікагелю для подальшого дослідження їх адсорбційної здатності щодо йонів Cu (II), Pb (II) та Fe (III).

РОЗДІЛ 5. ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Choudhury and Kennedy 2005 - Choudhury A, Kennedy IR (2005) Nitrogen fertilizer losses from rice soils and control of environmental pollution problems. *Commun Soil Sci Plant Anal* 36(11–12):1625–1639;
2. Matur BM, Davou BJ (2007) Comparative larvicidal property of leaf extract of *Chromolaena odorata* L (Compositae) and chlopyrifos (organophosphorus compound) on *Simulium* larvae. *Biomed Environ Sci* 20(4):313–316;
3. Parise M, Qiriazzi P, Sala S (2004) Natural and anthropogenic hazards in karst areas of Albania. *NHESS* 4(4):569–58;
4. Jean J, Perrodin Y, Pivot C, Trepo D, Perraud M, Droguet J, Tissot-Guerraz F, Locher F (2012) Identification and prioritization of bioaccumulable pharmaceutical substances discharged in hospital effluents. *J Environ Manage* 103:113–121;
5. Dhal B, Thatoi HN, Das NN, Pandey BD (2013) Chemical and microbial remediation of hexavalent chromium from contaminated soil and mining/metallurgical solid waste: a review. *J Hazard Mater* 250:272–291;
6. Perez M, Torrades F, Domenech X, Peral J (2002) Fenton and photofenton oxidation of textile effluents. *Water Res* 36(11):2703–2710;
7. Яровенко Е.В., Яхияев М.А. Загрязнение тяжелыми металлами растительных сообществ Северо-Дагестанской низменности при добыче нефти // Вестник Дагестанского Научного Центра. 2009. № 33. С. 31–36;
8. Агроекология. Методология, технология, экономика / Под ред. В.А. Черникова, И.Г. Грингофа, В.Т. Емцева. М.: Колос, 2004. 400 с;
9. Беус А.А. Геохимия окружающей среды. М., 1976. 248 с;
10. Химическое загрязнение почв и их охрана: словарь-справочник. М., 1991. 303 с;
11. Скипин Л.Н. Загрязнение кадмием и свинцом почв в зоне автомагистрали // Плодородие. 2007 №3. С. 18-21;

- 12.** Elom NI, Entwistle J, Dean JR (2014) Human health risk from Pb in urban street dust in northern UK cities. *Environ Chem Lett* 12(1):209–218;
- 13.** Stankovic S, Kalaba P, Stankovic AR (2014) Biota as toxic metal indicators. *Environ Chem Lett* 12(1):63–84;
- 14.** White PJ, Broadley MR (2009) Biofortification of crops with seven mineral elements often lacking in human diets - iron, zinc, copper, calcium, magnesium, selenium and iodine. *New Phytol* 182(1):49–84;
- 15.** Esalah, O.J.; Weber, M.E.; Vera, J.H. Removal of lead, cadmium and zinc from aqueous solutions by precipitation with sodium di-(n-octyl) phosphinate. *Can. J. Chem. Eng.* 2000, 78, 948–954;
- 16.** Lertlapwasin, R.; Bhawawet, N.; Imyim, A.; Fuangswasdi, S. Ionic liquid extraction of heavy metal ions by 2-aminothiophenol in 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate and their association constants. *Sep. Purif. Technol.* 2010, 72, 70–76;
- 17.** Emamjomeh, M.M.; Sivakumar, M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes. *J. Environ. Manag.* 2009, 90, 1663–1679;
- 18.** Mahmoud, A.; Hoadley, A.F. An evaluation of a hybrid ion exchange electrodialysis process in the recovery of heavy metals from simulated dilute industrial wastewater. *Water Res.* 2012, 46, 3364–3376;
- 19.** Yurloval, L.; Kryvoruchko, A.; Kornilovich, B. Removal of Ni (II) ions from wastewater by micellar-enhanced ultrafiltration. *Desalination* 2002, 144, 255–260;
- 20.** Greenlee, L.F.; Lawler, D.F.; Freeman, B.D.; Marrot, B.; Moulin, P. Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges. *Water Res.* 2009, 43, 2317–2348;
- 21.** Benit, Y.; Ruiz, M.L. Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater. *Desalination* 2002, 142, 229–234;
- 22.** Rubio, J.; Souza, M.L.; Smith, R.W. Overview of flotation as a wastewater treatment technique. *Miner. Eng.* 2002, 15, 139–155;
- 23.** Ghurye, G.; Clifford, D.; Tripp, A. Iron coagulation and direct microfiltration to remove arsenic from groundwater. *AWWA* 2004, 96, 143–152;
- 24.** Barakat, M.A. New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem.* 2011, 4, 361–377;

25. Murray HH (1991) Overview: clay mineral applications. *Appl Clay Sci* 5(5):379–395;

26. Kasgoz H, Durmus A, Kasgoz A (2008) Enhanced swelling and adsorption properties of AAm-AMPSNa/clay hydrogel nanocomposites for heavy metal ion removal. *Polym Adv Technol* 19(3):213–220;

27. Srinivasan R (2011) Advances in application of natural clay and its composites in removal of biological, organic, and inorganic contaminants from drinking water. *Adv Mater Sci Eng*;

28. Yuan G, Theng B, Churchman J, Gates W (2013) Clays and clay minerals for pollution control. In: *Developments in clay science*. pp 587–644;

29. Catalano JG, Brown GE (2005) Uranyl adsorption onto montmorillonite: evaluation of binding sites and carbonate complexation. *Geochim Cosmochim Acta* 69(12):2995–3005.

30. Deng YJ, Dixon JB, White GN (2006) Bonding mechanisms and conformation of poly(ethylene oxide)-based surfactants in interlayer of smectite. *Colloid Polym Sci* 284(4):347–356;

31. Srimurali M, Pragathi A, Karthikeyan J (1998) A study on removal of fluorides from drinking water by adsorption onto low-cost materials. *Environ Pollut* 99(2):285–289;

32. Velde B (1995) Composition and mineralogy of clay minerals. In: Velde B (ed) *Origin and mineralogy of clays: clays and the environment*. Springer, Berlin, pp 8–42;

33. Guggenheim S., Adams J. M., Bain D. C., Bergaya F., Brigatti M. F., Drits V. A. Summary of recommendations of Nomenclature Committees relevant to clay mineralogy: Report of the Association Internationale Pour L'étude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006 // *Clays and Clay Minerals*. 2006. Vol. 54. No. 6. Pp. 761—772;

34. Крупская В. В., Вирцава И. Принципы классификации и идентификации глинистых минералов // *Материалы 3-й Российской школы по глинистым минералам «Argilla Studium-2014»*. — Москва, ИГЕМ РАН, 2014. — С. 56—65;

35. 21 R. Wang, X. Shi, H. Wang and C. Lei, *J. Chem. Eng. Data*, 2015, 60, 1454–1463.

36. O. Gunduz, M. Yetmez, M. Sonmez, M. Georgescu, L. Alexandrescu, A. Fikai, D. Fikai and E. Andronescu, *Curr. Top. Med. Chem.*, 2015, 15, 1501–1515.
37. Айлер, Р. Химия кремнезема, часть 2 / Р. Айлер. – М.: Мир, 1982. – 1128 с.
38. А. Трохимчук, О. Андріанова ВІСНИК Київського національного університету імені Тараса Шевченка А. 2015 с. 40;
39. А. Легенчук, А. Трохимчук ВІСНИК Київського національного університету імені Тараса Шевченка 2014, с. 41;
40. Fazhi Xie Xucong Lin Xiaoping Wa. *Talanta*. 2008 P. 836 – 843;
41. *RSC Adv.*, 2018, 8, 23963;
42. Shirozu H, Bailey SW (1966) Crystal structure of a 2-layer Mg-vermiculite. *Am Miner* 51(7):1124;
43. Xu SH, Boyd SA (1994) Cation-exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite. *Soil Sci Soc Am J* 58(5):1382–1391;
44. De Paiva LB, Morales AR, Diaz FRV (2008) Organoclays: properties, preparation and applications. *Appl Clay Sci* 42(1–2):8–24;
45. Wang XH, Yang L, Zhang JP, Wang CY, Li QY (2014) Preparation and characterization of chitosan-poly(vinyl alcohol)/bentonite nanocomposites for adsorption of Hg(II) ions. *Chem Eng J* 251:404–412;
46. Duman O, Tunç S (2009) Electrokinetic and rheological properties of Na-bentonite in some electrolyte solutions. *Microporous Mesoporous Mater* 117(1):331–338;
47. Karimi L, Salem A (2011) The role of bentonite particle size distribution on kinetic of cation exchange capacity. *J Ind Eng Chem* 17(1):90–95;
48. Lenarda M, Ganzerla R, Storaro L, Enzo S, Zanoni R (1994) Bifunctional catalysts from pillared clays-vapor-phase conversion of propene to acetone catalyzed by iron and ruthenium containing aluminum pillared bentonites. *J Mol Catal* 92(2):201–215;
49. Sanchez, C.; Julián, B.; Belleville, P.; Popall, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. *J. Mater. Chem.* 2005, 15, 3559–3592;

50. Frisch, H.L.; Mark, J.E. Nanocomposites prepared by threading polymer chains through zeolites, mesoporous silica, or silicananotubes. *Chem. Mater.* 1996, 8, 1735–1738;

51. Hench, L.L.; West, J.K. The sol-gel process. *Chem. Rev.* 1990, 90, 33–72;

52. Warrick, E. *Forty Years of Firsts a Recollection of Dow Corning Pioneer*; McGraw-Hill: New York, NY, USA, 1990;

53. Wen, X.F.; Wang, K.; Pi, P.-H.; Yang, J.-X.; Cai, Z.-Q.; Zhang, L.-J.; Qian, Y.; Yang, Z.-R.; Zheng, D.-F.; Cheng, J. Organic-inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane sol-gel derived materials in emulsion. *Appl. Surf. Sci.* 2011, 258, 991–998;

54. Souza, F.L.; Bueno, P.R.; Longo, E.; Leite, E.R. Sol-gel nonhydrolytic synthesis of a hybrid organic-inorganic electrolyte for application in lithium-ion devices. *Solid State Ion.* 2004, 66, 83–88;

55. Fu, G.; Yue, X.; Dai, Z. Glucose biosensor based on covalent immobilization of enzyme in sol-gel composite film combined with Prussian blue/carbon nanotubes hybrid. *Biosens. Bioelectron.* 2011, 26, 3973–3976;

56. Chou, T.P.; Chandrasekaran, C.; Cao, G.Z. Sol-gel-derived hybrid coatings for corrosion protection. *JSST* 2003, 26, 321–327;

57. Sol-Gel. Available on line: <http://en.wikipedia.org/wiki/Sol-gel> (accessed on 10 December 2013);

58. Kessler, V.G.; Spijksma, G.I.; Seisenbaeva, G.A.; Hakansson, S.; Blank, D.H.A.; Bouwmeester, H.J.M. New insight in the role of modifying ligands in the sol-gel processing of metal alkoxide precursors: A possibility to approach new classes of materials. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2006, 40, 163–179;

59. Xiao, Y.; Shen, J.; Xie, Z.; Zhou, B.; Wu, G. Microstructure control of nanoporous silica thin film prepared by sol-gel process. *J. Mater. Sci. Technol.* 2007, 23, 504–508;

60. *Zeolites: Synthesis, Chemistry, and Applications*; Andreyev, M.K., Zubkov, O., Eds.; Nova Science Publishers: New York, NY, USA, 2012;

61. Wright, P.A. *Microporous Framework Solids*; RSC Publishing: Cambridge, UK, 2008; p. 186;

62. Bellussi, G.; Millini, R.; Montanari, E.; Carati, A.; Rizzo, C.; Parker, W.O., Jr.; Cruciani, G.; de Angelis, A.; Bonoldi, L.; Zanardi, S. A highly crystalline

microporous hybrid organic-inorganic aluminosilicate resembling the AFI-type zeolite. *Chem. Commun.* 2012, 48, 7356–7358;

63. Zhou, D.; Lu, X.; Xu, J.; Yu, A.; Li, J.; Deng, F.; Xia, Q. Dry gel conversion method for the synthesis of organic-inorganic hybrid MOR zeolites with modifiable catalytic activities. *Chem. Mater.* 2012, 24, 4160–4165;

64. Inagaki, S.; Yokoi, T.; Kubota, Y.; Tatsumi, T. Unique adsorption properties of organic-inorganic hybrid zeolite IEZ-1 with dimethylsilylene moieties. *Chem. Commun.* 2007, 48, 5188–5190;

65. Kresge, C.T.; Leonowicz, M.E.; Roth, W.J.; Vartuli, J.C.; Beck, J.S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* 1992, 359, 710–712;

66. Ying, J.Y.; Mehnert, C.P.; Wong, M.S. Synthesis and applications of supramolecular-templated mesoporous materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, 56–77;

67. Nohair, B.; MacQuarrie, S.; Crudden, C.M.; Kaliaguine, S. Functionalized mesostructured silicates as supports for palladium complexes: Synthesis and catalytic activity for the Suzuki-Miyaura coupling reaction. *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 6065–6072;

68. Serrano, D.P.; Calleja, G.; Botas, J.A.; Gutierrez, F.J. Adsorption and hydrophobic properties of mesostructured MCM-41 and SBA-15 materials for volatile organic compound removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004, 43, 7010–7018;

69. Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B.F.; Stucky, G.D. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024–6036;

70. Ariga, K.; Vinu, A.; Yamauchi, Y.; Ji, Q.; Hill, J.P. Nanoarchitectonics for mesoporous materials. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2012, 85, 1–32;

71. Ryabchenko K.V., Yanovska E.S., Tertykh V.A., Kichkiruk O.Yu., Sternik D. Adsorption properties of vermiculite with in situ immobilized polyaniline with respect to Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) and P(V) anions // *Adsorption Science & Technology*. – 2014, – V. 1. – P. 88–99;

72. Ryabchenko K., Yanovska E., Melnyk M., Sternik D., Kichkiruk O., Tertykh V. Adsorption properties of bentonite with in situ immobilized polyaniline towards anionic forms of Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V) // *Materials Science (Medžiagotyra)*. – 2016. – V. 2. – P. 249-255;

73. Сапурина И.Ю. Наноструктурированный полианилин и композиционные материалы на его основе: автореф. дисс. докт. хим. наук: 02.00.06. – С.-П.: 2015. – С. 37;

74. Sapurina I., Stejskal J. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures // *Polymer International*. – 2008. – V. 57. – P. 295–1325;

75. Sowa I., Pizoń M., Świeboda R., Kocjana R., Zajdel D. Properties of chelating sorbent prepared by modification of silica gel with polyaniline and acid alizarin violet N // *Sep. Sci. Technol.* – 2012. – V.8. – P. 1194–1198;

76. Peng C., Zhang S., Jewell D., Chen G.Z. Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors // *Prog. Nat. Sci.* – 2008. – V. 18. – № 7. – P. 777–788.

77. Valente JS, Tzompantzi F, Prince J, Cortez JGH, Gomez R (2009) Adsorption and photocatalytic degradation of phenol and 2,4 dichlorophenoxyacetic acid by Mg–Zn–Al layered double hydroxides. *Appl Catal B Environ* 90(3–4):330–338

78. Zhu KC, Jia HZ, Wang F, Zhu YQ, Wang CY, Ma CY (2017b) Efficient removal of Pb(II) from aqueous solution by modified montmorillonite/carbon composite: equilibrium, kinetics, and thermodynamics. *J Chem Eng Data* 62(1):333–340.

79. Y. Polonskaa, E. Yanovskaa, I. Savchenkoa, L. Ol'khovika, D. Sternikb and O. Kychkyruk. Azocontaining polymers, in situ immobilized on the silica gel surface. *MOLECULAR CRYSTALS AND LIQUID CRYSTALS* 2018, VOL. 673, NO. 1, 39–47

80. Yanovska, E., Savchenko, I., Sternik, D., Kychkiruk, O., Ol'khovik, L., Buriachenko, I. (2017). *Nanoscale Research Letters*, 12, 313

81. Smith, A.L. (1982). *Applied IR spectroscopy*. Moscow: World, (in Russian).

82. Tarasevich, B.N. (2012). *IR spectra of the basic classes of organic compounds. Reference materials* - Moscow: MSU them. M.V. Lomonosov, (in Russian)

83. Skopenko, V.V., Savranskij, L.I. (2004). *Coordination Chemistry*. Kyiv: Lybid, (in Ukrainian).