

ОСОБЕННОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМОВ, СОДЕРЖАЩИХ ТИОМОЧЕВИННУЮ ГРУППУ

Г.И. Назарчук, Н.В. Столярчук, И.В. Мельник, В.П. Гончарик, Ю.Л. Зуб

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Рассмотрены особенности комплексообразования ионов Hg^{2+} в поверхностном слое сорбентов, содержащих тиомочевинную лигандную группу. Показано, что высокими кинетическими характеристиками обладают сорбенты, полученные темплатным методом. В случае ксерогелей установление сорбционного равновесия наблюдается только на 4 сутки. Установлено, что для образцов с невысокой поверхностной концентрацией тиомочевинных групп ($1,6 \text{ мкмоль/м}^2$) образуются только комплексы состава 1:1. Для этих же образцов наблюдается наибольшая величина ССЕ ($\sim 355\text{--}370 \text{ мг/г}$). При концентрации тиомочевинных групп выше 10 мкмоль/м^2 первоначально образуются комплексы состава 1:2, которые при возрастании равновесной концентрации ионов ртути(II) в растворе трансформируются в комплексы состава 1:1. Наконец, в случае полимерного строения поверхностного слоя даже образование комплексов состава 1:2 не ведет к участию в комплексообразовании всех тиомочевинных групп, что обуславливает существенное уменьшение величины ССЕ. Для всех сорбентов при поглощении ионов Hg^{2+} наблюдается понижение величины рН, что свидетельствует о переходе части тиомочевинных лигандных групп в тиольную форму. Это согласуется с данными ИК спектроскопии. Показана возможность десорбции ртути с поверхности использованных сорбентов путем трехкратной их обработки 1М раствором хлористоводородной кислоты.

Введение

Для сепарации и концентрирования микро- и макроколичеств ионов многих металлов при анализе различных объектов, при выделении металлов из отходов тех или иных производств, а также при очистке окружающей среды от загрязнений высокотоксичными соединениями все более широкое применение находят кремнийорганические материалы, содержащие в поверхностном слое комплексообразующие группы [1–4]. Среди них в последнее время обращают на себя внимание функционализированные мезопористые кремнеземы, для синтеза которых используются одностадийные золь-гель или темплатный методы, основывающиеся на реакции гидролитической поликонденсации три- и тетрафункциональных силанов [5, 6]. С помощью этих методов можно получить широкую палитру сорбентов, отличающихся своей морфологией, текстурными и механическими характеристиками. Однако при рассмотрении их сорбционных свойств, как правило, недостаточно внимания уделяется факторам, которые влияют на состав и устойчивость комплексов, образующихся в поверхностном слое пор таких гибридных органо-неорганических материалов. В тоже время для успешного практического использования необходимо более детальное изучение особенностей комплексообразования в поверхностном слое сорбентов этих классов.

Ранее [7–9] нами была рассмотрена комплексообразующая способность гибридных материалов, содержащих остатки фосфоновой кислоты, по отношению к ионам РЗЭ и уранилиону. Также детально были проанализированы факторы, которые влияют на состав и устойчивость комплексов ртути(II), образующихся в поверхностном слое полисилоксановых ксерогелей с 3-меркаптопропильной группой [10]. Интерес представляло выяснение особенностей комплексообразования с ионами Hg^{2+} гибридных материалов, содержащих в поверхностном слое тиомочевинные группы. В качестве таких материалов в этой работе рассматриваются мезопористые кремнеземы, полученные в присутствии различных ПАВ как темплатирующих агентов, а также ксерогели, синтезированные с использованием

тетраэтоксисилана (ТЭОС) или 1,2-бис(триэтоксисил)этана (БТЭСЭ) в качестве каркасообразующих агентов.

Экспериментальная часть

Мезопористые кремнеземы с функциональной группой $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ были получены темплатным методом с использованием таких ПАВ, как хлорид цетилпиридиния [11, 12] (образец **1**) или Pluronic 123 [13] (образцы **2** и **4**). Синтез ксерогелей, содержащих тиомочевинную группировку, при соотношениях ТЭОС/трифункциональный силан, равных 8:1 (образец **3**), 4:1 (**6**) и 2:1 (**7**), осуществлялся по методикам, описанным в [14, 15]. Мостиковый полисилсесквиоксанный ксерогель при соотношении БТЭСЭ/трифункциональный силан, равном 2:1, был получен согласно [16] (образец **5**). Содержание функциональных групп и основные характеристики синтезированных образцов приведены в табл. 1.

ИК спектры сорбентов записывали на спектрофотометре Thermo Nicolet NEXUS FTIR с использованием приставки диффузного отражения "SMART Collector" при разрешающей способности 8 см^{-1} в области $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$. Для этого образцы смешивались с KBr («Fluka», for IR-spectroscopy) при соотношении 1:30. Для обработки спектров применялось программное обеспечение фирмы-поставщика «OMNIC».

Изучение сорбции ионов ртути(II) из азотнокислых растворов осуществляли в статическом режиме (навеска сорбента становила 0,05 г, общий объем раствора – 20 см^3 , pH исходного раствора $\sim 2,0$, $t = 20^\circ\text{C}$). Ионную силу раствора (0,1 М) создавали прибавлением 1 М раствора NaNO_3 . Содержание ртути(II) как в исходном растворе, так и в фильтрате определяли путем обратного титрования избытка трилона Б 0,05М раствором MgSO_4 [17]. Равновесную концентрацию ионов металла в фазе сорбента рассчитывали по разности между исходной и равновесной концентрациями ионов в водной фазе.

Результаты и их обсуждение

Из табл. 1, где приведены основные характеристики использованных сорбентов, видно, что наиболее развитой поверхностью обладают мезопористые образцы **1** и **2**, полученные темплатным методом. Известно, что такие сорбенты имеют поры одинакового размера и формы [18]. Для образцов **1** и **2** это было подтверждено в [11–13, 19]. Образец **4**, хотя и получен темплатным методом, не имеет упорядоченной структуры и характеризуется неразвитой

Таблица 1. Некоторые характеристики сорбентов, содержащих тиомочевинные группы

Образец	$S_{\text{уд}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{с}}, \text{ см}^3/\text{г}$	d, нм	$C_{\text{фг}}, \text{ ммоль}/\text{г}^{\text{а}}$	$C_{\text{фг}}, \text{ мкмоль}/\text{м}^2$	Расстояние между группами, Å	$H_{\text{г сорб}}^{\text{б}}, \text{ ммоль}/\text{г}$ (CCE)
1	1157	0,64	2,9	1,8	1,6	10,3	1,84
2	510	0,47	4,0	0,8	1,6	10,3	1,08
3	180	0,53	10,4	1,4	7,8	4,6	1,78
4	129	0,10	4,3;1,6	1,4	11,1	3,9	1,43
5	100	0,10	3,6	1,8	18	3,1	1,78
6	48	0,01	3,6	2,3	48	1,9	0,90
7	1	–	–	3,0	(3000) ^б	(0,2) ^б	0,23

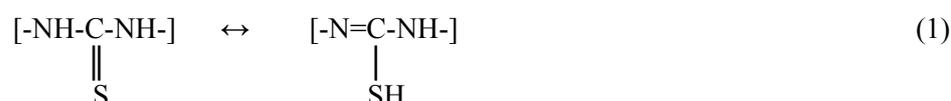
^а Рассчитано по данным элементного анализа на серу; ^б рассчитано из изотермы сорбции при достижении насыщения металлом поверхностного слоя сорбента – статическая сорбционная емкость (CCE); ^в условная оценка.

поверхностью. Образцы **3**, **5** –**7** получены золь-гель методом и представляют группу ксерогелей. В связи с тем, что функциональная группа $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ имеет относительно большие геометрические размеры, использование при синтезе даже соотношения ТЭОС/трифункциональный силан, равного 8:1, ведет к образованию ксерогеля с невысокой

удельной поверхностью (табл. 1, образец **3**). При уменьшении этого соотношения до 2:1 образуется, как и следовало ожидать [19], практически непористый образец **7**. Кроме того, кривая распределения пор по их размерам для ксерогелей имеет, как правило, большую дисперсию [19], что может ухудшать их кинетические характеристики. Однако, если в случае темплатного метода получить образцы с содержанием функциональных групп выше 2 ммоль/г весьма проблематично, то в случае применения золь-гель метода эта проблема легко преодолевается (табл. 1).

Из табл. 1 также видно, что образцы **1, 3 – 6** имеют близкое удельное содержание тиомочевинных групп, выраженное в ммоль/г. Однако при сопоставлении сорбционных свойств исследуемых образцов необходимо оперировать удельной поверхностной концентрацией функциональных групп, выраженной, например, в мкмоль/м². При этом, как видно из табл. 1, образцы с более высокой удельной поверхностью характеризуются меньшей поверхностной концентрацией функциональных групп. При условии равномерного распределения тиомочевинных групп на поверхности сорбентов легко можно рассчитать расстояние между ними. Исходя из рассчитанных величин расстояния между поверхностными функциональными группами (табл. 1), можно предположить, что образцы **1 – 5** содержат на поверхности функциональный монослой. Известно, что расстояние между соседними атомами кремния в кремнеземах составляет 3,2 Å или несколько меньше, если угол Si–O–Si меньше 180° [4]. В связи с этим в образцах **6** и **7** функциональный слой, очевидно, полимерный (или островково-полимерный), а значения расстояний между группами в этих образцах, приведенные в табл. 1, являются условными.

Следует отметить, что сорбция ионов ртути(II) исследуемыми образцами сопровождается выделением протонов [16]. Так как для тиомочевинной группировки характерна тион-тиольная таутомерия по схеме 1, можно предположить, что взаимодействие ионов Hg²⁺ с поверхностными функциональными группами в данном случае протекает не только по координационному механизму, но и по механизму ионного обмена.



Присутствие тионных и тиольных форм лиганда в поверхностном слое сорбентов после поглощения ионов ртути(II) подтверждается данными ИК спектроскопии. Как видно из рис. 1–3, все исходные образцы при ~1560 см⁻¹ содержат интенсивную острую полосу поглощения, относящуюся к колебанию ν_{as}(NCN) тиомочевинного фрагмента –NH–C(S)–NH– [20]. О его присутствии свидетельствует и интенсивная полоса поглощения ν(NH) около 3300 см⁻¹, характерная для исходного трифункционального силана. Вероятно, эта полоса содержит и вклады валентных колебаний сорбированной воды, о присутствии которой свидетельствует малоинтенсивная полоса поглощения при 1630 см⁻¹, отвечающая колебанию δ(H₂O). На этих же рисунках приведены ИК спектры для образцов **3, 5** и **6**, соответствующие различным точкам сорбционных серий. Видно, что у полосы поглощения при ~1560 см⁻¹ в случае образцов **5** и **6** (см. рис. 2 и 3 соответственно) появляется отчетливо выраженное интенсивное плечо при ~1620 см⁻¹, а в случае образца **3** – индивидуальная полоса поглощения при 1613 см⁻¹ (см. рис. 1). Эту полосу можно отнести к валентному колебанию азометиновой связи (C=N). Появление в лигандной группировке азометиновой связи говорит о реализации тион-тиольной таутомерии. При этом на поверхности сорбентов присутствуют как тионные, так и тиольные группы. Аналогичная ситуация наблюдалась и в работе [21], где рассматривалась сорбция Ag⁺ кремнийорганическим полимером с тиацетамидной функциональной группой. Весьма важным для оценки сорбционного потенциала того или иного материала является определение такой его характеристики, как время установления сорбционного равновесия в растворе. Для этого оценивали количество сорбированной ртути(II) рассматриваемыми образцами в зависимости от времени контакта сорбента с раствором при, как минимум, 5-кратном избытке ртути в растворе по отношению к содержанию тиомочевинных групп в суспензии. Результаты исследования представлены в табл. 2.

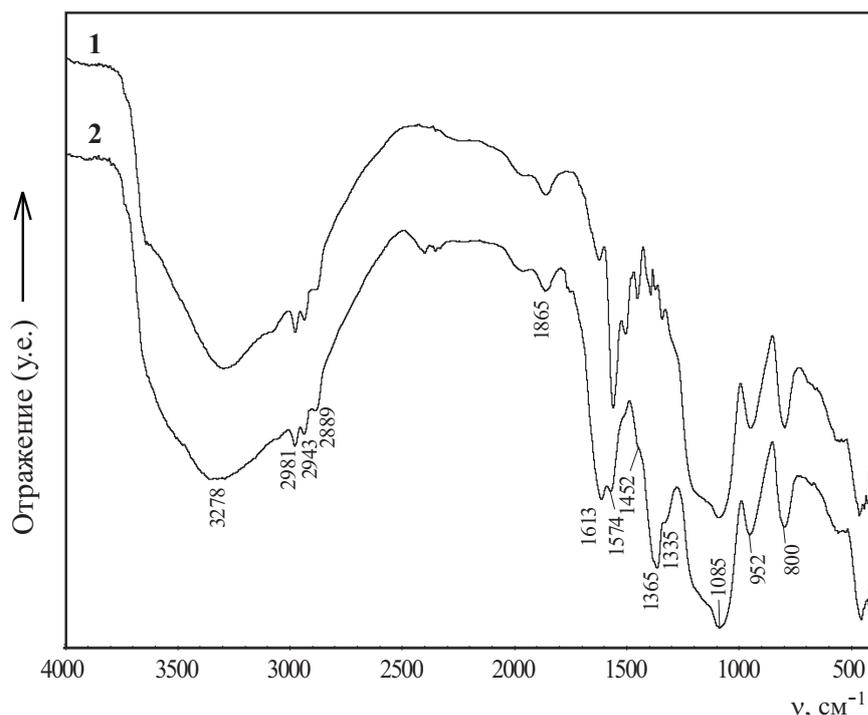


Рис. 1. ИК спектры исходного образца **3** (кривая 1), а также в 1-й точке сорбционной серии (кривая 2).

Из этой таблицы следует, что наиболее высокими кинетическими характеристиками обладают мезопористые кремнеземы, для которых степень сорбции более 90% достигается за 1–3 ч (образцы **1** и **2**). К ним по этой характеристике близок образец **4** (см. табл. 2), хотя он не имеет высокоупорядоченной пространственной структуры. Для ксерогелей (образцы **5** и **6**, табл. 2) типичной является иная картина: такая высокая степень сорбции достигается только через 4 сут. Очевидно, это объясняется тем, что в образцах с линейными, правильной формы каналами скорость диффузии значительно выше, чем в образцах с извилистыми, различного диаметра и формы порами.

Таблица 2. Кинетика сорбции ртути(II) кремнеземами, функционализированных тиомочевинными группами

Время сорбции, ч	Количество сорбированной ртути, % (относительно величины предельной сорбции) образцами 1 – 6				
	1	2	4	5	6
0,5	58	88	67		
1	71	94	70		
2	87				
3	100				
4		100	84		
6			92	35	
18				54	
24		99	100	60	
48				75	
72				83	78
96				94	
120				95	97
144				99	
168				100	

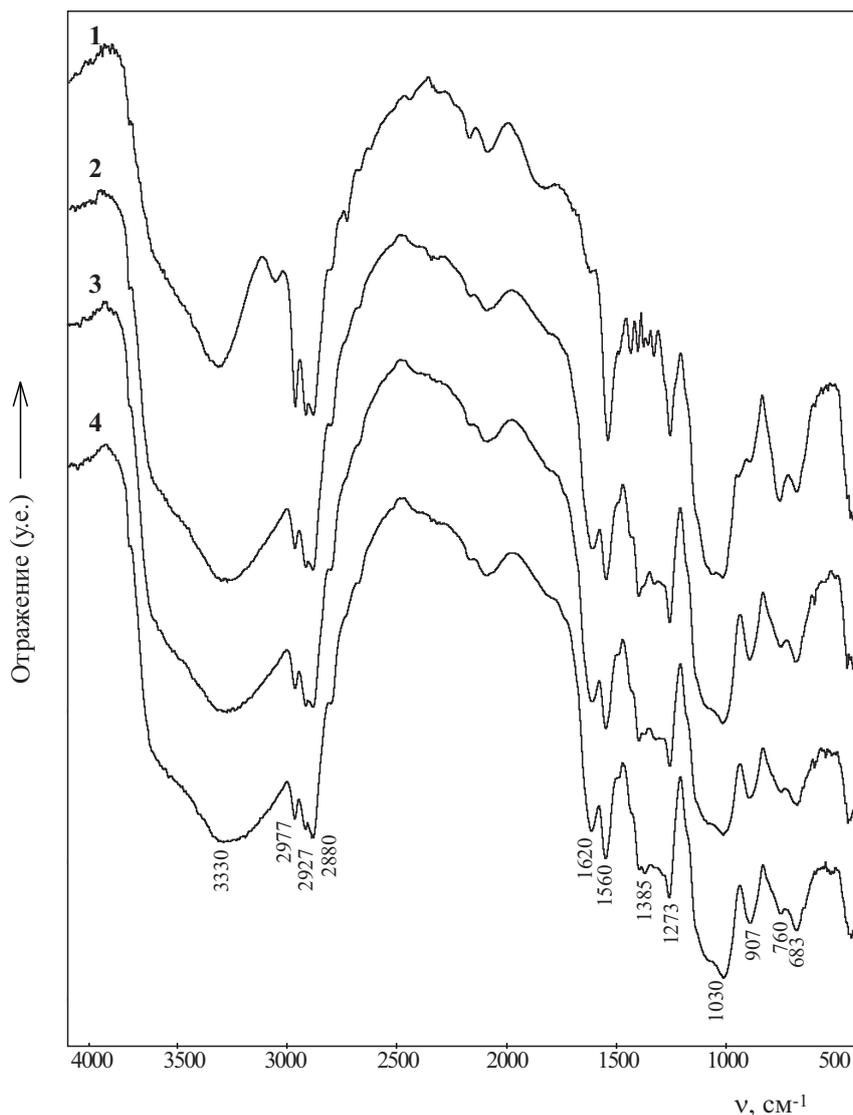


Рис. 2. ИК спектры исходного образца **5** (кривая 1) и в 1-й (кривая 2), 3-й (кривая 3) и 4-й (кривая 4) точках сорбционной серии.

На рис. 4 представлены изотермы сорбции ионов Hg^{2+} всеми рассматриваемыми образцами. Наиболее высокую сорбционную способность имеют образцы **1–5** с функциональным поверхностным слоем, который, согласно табл. 1, можно условно назвать монослоем. Непористый (**7**) или малопористый (**6**) образцы, обладающие полимерным функциональным слоем, несмотря на значительное содержание тиомочевинных групп, сорбируют значительно меньшие количества ртути (см. значения ССЕ в табл. 1).

Изотермы сорбции ионов Hg^{2+} можно разделить на два типа. Первый тип – это изотермы образцов **1, 3 и 4** (рис. 4 а, в, г), имеющие вид изотермы Ленгмюра. Второй тип – это изотермы образцов **2, 5–7** (рис. 4 б, д, ж, з), которые имеют излом, особенно четко проявляющийся в случае изотерм образцов **2 и 6** (рис. 4 б, ж). Обращает на себя внимание то, что первый перегиб изотермы для образца **6** (рис. 4 ж) наблюдается при сорбции $\sim 0,45$ ммоль Hg^{2+} /г сорбента, а второй – при сорбции $\sim 0,9$ ммоль/г. Поэтому можно предположить, что в этом случае при относительно невысоких равновесных концентрациях ртути(II) образуются комплексы состава 1:2, а при более высоких – состава 1:1. Иначе говоря, происходит упрощение состава поверхностного комплекса. Для образца **5** на изотерме (рис. 4 д) не наблюдается четко выраженного излома, хотя изменение наклона кривой можно наблюдать уже на первой точке, когда на один ион ртути(II) приходится два поверхностных лиганда. Дальнейшая сорбция ртути сопровождается, очевидно, превращением билигандного поверхностного комплекса в комплекс

эквимолекулярного состава, так как изотерма выходит на насыщение при соотношении металл:лиганд, равном 1:1 (табл. 1 и рис. 4д). Образование комплексов эквимолекулярного состава на поверхности сорбента косвенно подтверждают данные ИК спектроскопии (рис. 1–3): в спектрах образцов, содержащих сорбированный ион ртути(II), в области $1365\text{--}1385\text{ см}^{-1}$ наблюдается интенсивная полоса поглощения, характерная для нитрат-иона. Более того, в случае сорбентов **5** и **6** (рис. 2 и 3 соответственно) фиксируется дополнительная полоса поглощения нитрат-иона в области $1275\text{--}1288\text{ см}^{-1}$. Это свидетельствует о том, что на поверхности всех сорбентов присутствуют комплексы состава 1:1, в которых нитрат-ион находится во внешней координационной сфере и компенсирует его заряд.

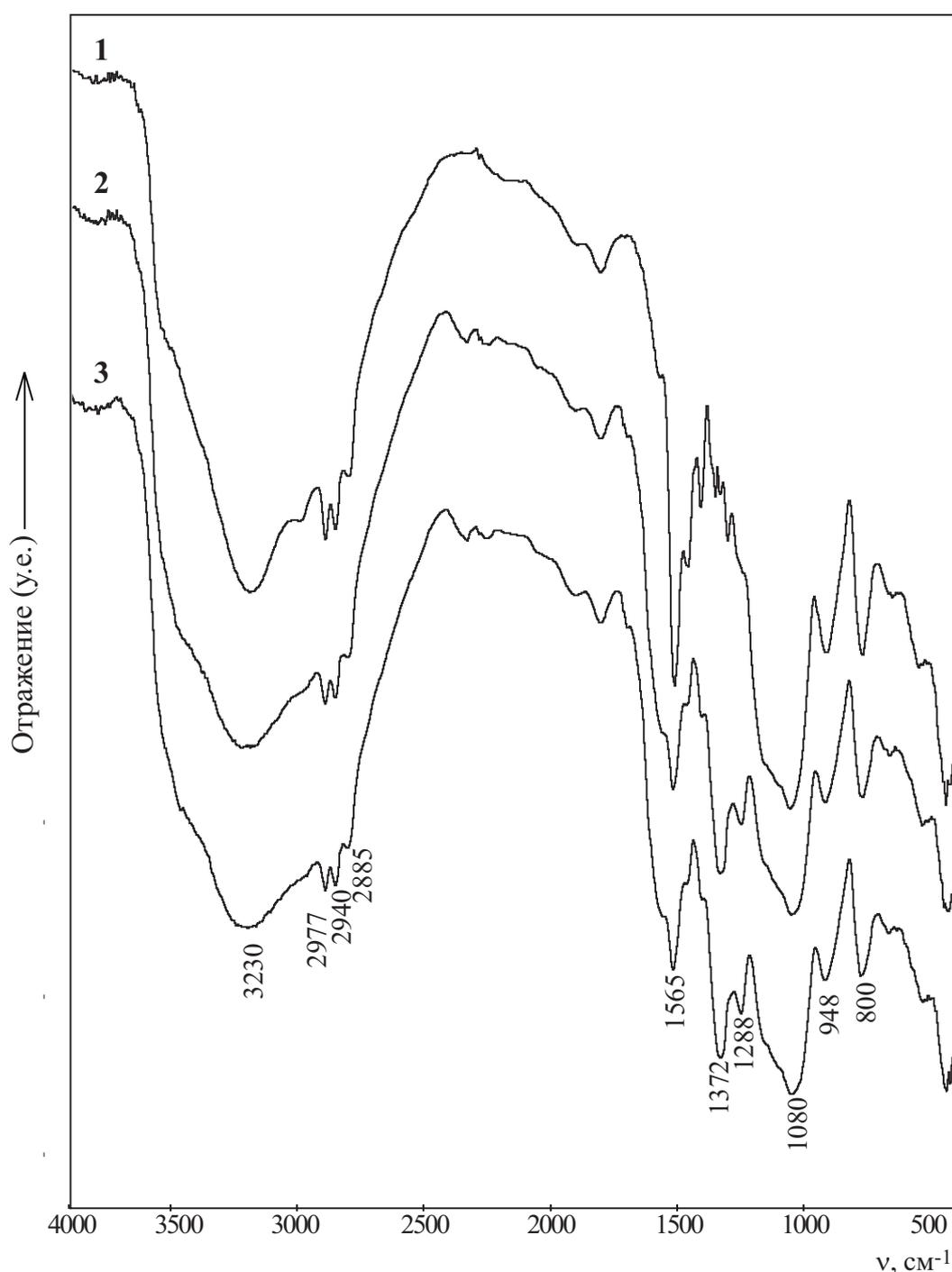


Рис. 3. ИК спектры исходного образца **6** (кривая 1) и в 7-й (кривая 2) и 8-й (кривая 3) точках сорбционной серии.

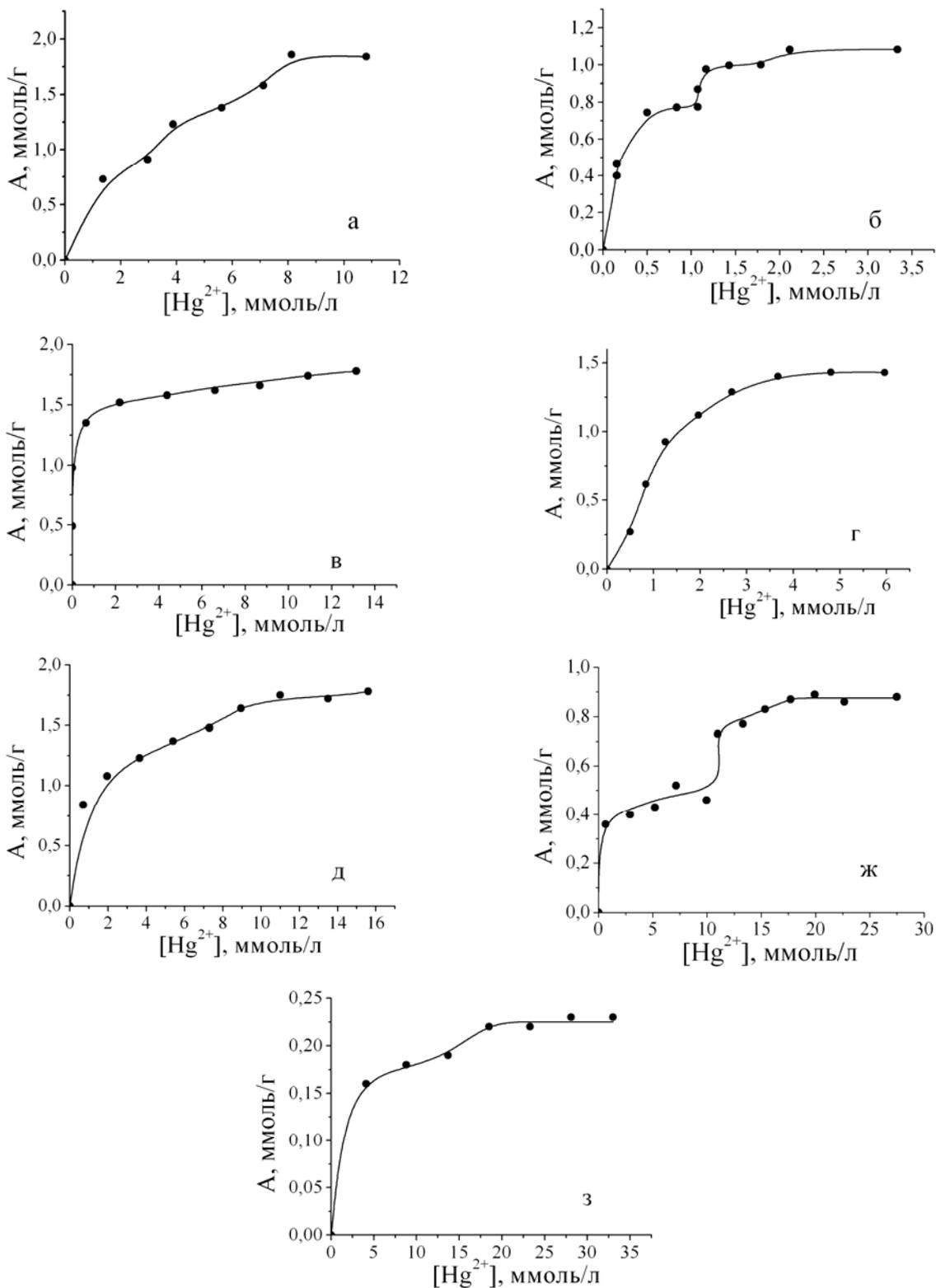


Рис. 4. Изотермы сорбции нитрата ртути(II) образцами 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д), 6 (ж) и 7 (з).

Для образца 2 излом изотермы наблюдается при соотношении металл:лиганд, равном 1:1 (рис. 4б). При этом происходит дальнейшая сорбция ртути, обуславливающая превышение стехиометрического соотношения в упомянутом комплексе. Избыточная сорбция ртути происходит и на образце 3 (рис. 4 в и табл. 1). Из рис. 4 видно, что уже в третьей точке изотермы количество поглощенной ртути соответствует образованию поверхностного комплекса с соотношением металл:лиганд, равным 1:1. Дальнейшее увеличение равновесного

содержания ртути в растворе приводит к постепенному увеличению избыточной сорбции металла. Возможно, наблюдаемый эффект связан с восстановительным процессом.

В работе [10] нами сделан вывод, что при концентрации тиольных групп (или суммарной концентрации функциональных групп) ниже ≈ 10 мкмоль/м² в поверхностном слое ксерогелей образуются, как правило, комплексы с ртутью(II) эквимолекулярного состава, в то время как при концентрации тиольных групп в интервале (≈ 10) – (≈ 130) мкмоль/м² возможно образование комплексов как состава 1:2, так и 1:1. При полимерном строении функционального поверхностного слоя образуются только комплексы состава 1:2. Аналогичный вывод можно сделать при рассмотрении данных этой работы. Действительно, в случае образцов **1** и **2**, для которых поверхностная концентрация тиомочевинных групп составляет 1,6 мкмоль/м², а расстояние между группами – более 10 Å (табл. 1), скорее всего, образуются комплексы состава 1:1. Если предположить, что функциональные группы расположены статистически равномерно, то очевидно, что образование комплекса ртути с двумя поверхностными лигандами, находящимися на таком большом расстоянии друг от друга, затруднено. В случае же кластерного (островкового) расположения тиомочевинных групп расстояние между этими кластерами еще больше возрастает, а образование комплексов состава 1:2 в одном и том же кластере, по-видимому, затруднительно по стереохимическим причинам.

Для образцов **4** и **5**, для которых поверхностная концентрация тиомочевинных групп выше 10 мкмоль/м², а расстояние между группами составляет 3–4 Å (табл. 1), предполагается первоначально образование комплексов состава 1:2, которые при возрастании равновесной концентрации ионов ртути(II) в растворе трансформируются в комплексы состава 1:1. Наконец, в случае полимерного строения поверхностного слоя (образцы **6** и **7**) даже образование комплексов состава 1:2 не ведет к участию в комплексообразовании всех тиомочевинных групп – значительная часть из них оказывается недоступной ионам Hg²⁺ (см. табл. 1).

Отметим, что наши исследования подтвердили возможность элюирования сорбированной ртути с поверхности изученных сорбентов. Было установлено, что при однократной выдержке образца **2** в течение 20 ч в 5%-ном растворе тиомочевины (1М HCl) десорбируется 68 %, при двукратной выдержке – 88%, а при трехкратной – 95% сорбированной ртути.

Выводы

Среди рассмотренных сорбентов наиболее привлекательным с точки зрения кинетики массообменных процессов является мезопористый кремнезем, полученный темплатным методом. Ксерогели, как правило, обладают неудовлетворительными массообменными характеристиками.

Наибольшая величина ССЕ (~ 355 – 370 мг/г) наблюдается для образцов, содержащих на поверхности функциональный монослой. В этом случае соотношение M:Lig на плато изотермы становится равным (или близким) к 1:1. Образование полимерного поверхностного слоя ведет к существенному падению величины ССЕ, так как значительная часть лигандных групп становится недоступной для комплексообразования.

Для всех сорбентов при поглощении ионов Hg²⁺ наблюдается понижение величины рН, что свидетельствует о переходе части тиомочевинных лигандных групп в тиольную форму. Это согласуется с данными ИК спектроскопии, где наряду с полосой поглощения, отвечающей тионной форме, присутствует и полоса поглощения азометиновой связи (C=N), отвечающая тиольной форме лиганда.

Образующиеся в поверхностном слое сорбентов комплексы ртути(II) с тиомочевинными лигандами обладают высокой устойчивостью, так как ионы ртути полностью десорбируются только при трехкратной обработке раствором хлористоводородной кислоты.

Литература

1. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка, 1991. – 264 с.
2. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н. Кремнийорганические ионообменники и комплексообразующие сорбенты (обзор) // Журн. прикл. химии. – 1996. – Т. 69, № 5. – С. 705–718.
3. Пожидаев Ю.Н. Карбофункциональные полиалкилсилсесквиоксаны с ионообменными и комплексообразующими свойствами: Автореф. дис. докт. хим. наук: 02.00.08 /ИрИХ СО РАН. – Иркутск, 2004. – 42 с.

4. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
5. Zub Yu. Synthesis of functionalized mesoporous silicas, structure of their surface layer and sorption properties // *Nanomaterials and Supramolecular Structures* / Eds. A.P.Shpak and P.P.Gorbyk. – Springer. – 2009. – P. 179–196.
6. Zub Yu.L. Design of functionalized polysiloxane adsorbents and their environmental applications // *Sol-Gel Methods for Materials Processing (ARW NATO)* / Eds. Innocenzi P., Zub Yu.L., Kessler V.G. – Dordrecht: Springer, 2008. – P. 1–29.
7. Дударко О.А., Гончарик В.П., Семений В.Я., Зуб Ю.Л. Сорбционные свойства полисилоксановых ксерогелей, функционализированных производными фосфоновой кислоты, по отношению к ионам Hg^{2+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} и UO^{2+} // *Защита металлов*. – 2008. – Т. 44, № 2. – С. 193–197.
8. Melnyk I.V., Goncharyk V.P., Kozhara L.I., Yurchenko G. R., Matkovsky A.K. , Zub Y.L. and Alonso B. Sorption properties of mesoporous spray-drying microspheres with the residues of phosphonic acids // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2012. – V. 153. – P.171–177.
9. Melnyk I.V., Goncharyk V.P., Stolyarchuk N.V., Kozhara L.I. , Lunochkina A.S. , Zub Yu.L., Alonso B. Dy^{3+} sorption from water solutions by mesoporous silicas functionalized by phosphonic acid groups // *Journal of Porous Materials*. – 2012. – V. 19. – P.579–585.
10. Добрянская Г.И., Гончарик В.П., Кожара Л.И., Зуб Ю.Л., Дабровский А. Комплексообразование с участием ионов $Hg(II)$ на поверхности полисилоксановых ксерогелей, функционализированных 3-меркаптопропильными группами // *Кординац. химия*. – 2009. – Т. 35, № 4. – С. 268–275.
11. Назарчук Г.И., Гона Е.И., Зуб Ю.Л. Синтез, строение и сорбционные свойства мезопористых кремнезёмов, функционализированных тиомочевинными группами // *Наноматериалы и нанокompозиты в медицине, биологии, экологии / под. ред. А.П.Шпака и В.Ф.Чехуна*. – Київ: Наукова думка, 2011. – С. 47–66.
12. Гона Е. И., Зуб Ю. Л., Ярошенко Н. А., Говорек Я. Темплатный синтез мезопористых кремнезёмов с тиомочевинной функциональной группой // *Журнал физической химии*. – 2007 – Т. 81, № 3. – С. 399–405.
13. Nazarchuk G.I., Melnyk I.V., Zub Y.L., Makridina O.I., Vezentsev A.I. Mesoporous silica containing $\equiv Si(CH_2)_3NHC(S)NHC_2H_5$ functional groups in the surface layer // *J. Colloid Interf. Sc.* – 2013. – V. 389. – P. 115–120.
14. Гона Е.И., Мельник И.В., Зуб Ю.Л., Dabrowski A. Новые адсорбционные материалы, содержащие в поверхностном слое функциональные группы состава $\equiv Si(CH_2)_3NHC(S)NHC_2H_5$ // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2007. – Вып. 13. – С. 87–98.
15. Melnyk I.V., Gona O.I., Kozhara L.I., Zub Yu.L., Yaroshenko N.A., Kouznetsova T.F., Ratko A.I. Study of Hg^{2+} sorption from water solutions by mesoporous silica with thiourea functional groups // *Sol-gel methods for materials processing (ARW NATO)* / Eds. Innocenzi P., Zub Yu.L., Kessler V.G. – Dordrecht: Springer, 2008. – P. 375–381.
16. Мельник И.В., Столярчук Н.В., Кожара Л.И., Гончарик В.П., Зуб Ю.Л. Получение мостиковых полисилескквиоксановых ксерогелей с тиомочевинными группами // *Журнал органической химии*. – 2013. – Т. 83, № 8. – С. 1384–1391.
17. Гладышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. –Москва: Наука, 1973. – 228 с.
18. Antochshuk V., Olkhovyk O., Jaroniec M., Park In-Soo, and Ryoo R. Benzoylthiourea-modified mesoporous silica for mercury(II) removal // *Langmuir*. – 2003. – V. 19. – P. 3031–3034.
19. Зуб Ю.Л. Функціоналізовані органокремнеземи: синтез, будова, фізико-хімічні властивості: Дис.... докт. хім. наук: 02.00.04. – Харків, 2010. – 603 с.
20. Jensen K.A., Nielsen P.H. Infrared spectra of thioamides and selenoamides // *Acta Chem. Scand.* – 1966. – V. 20. – P. 597–629.
21. Кириллов А.И., Панежда Е.В., Пожидаев Ю.Н., Белоусова Л.Ю., Власова Н.Н., Воронков М.М. Сорбция серебра (I) кремнийорганическим полимером поли(3-силескквиоксанилпропил)тиоацетамидом // *Журн. приклад. химии*. – 2000. – Т.73, №3. – С. 520–521.

THE FEATURES OF COMPLEXES FORMATION ON THE SILICA SURFACE CONTAINING THIOUREA GROUP

G.I. Nazarchuk, N.V. Stolyarchuk, I.V. Melnyk, V.P. Goncharyk, Yu.L. Zub

*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17, General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine*

The features of the complexes formation of the thiourea ligand groups with Hg^{2+} in the surface layers of sorbents is discussed in the work. It was shown that the sorbents obtained by templating method have high kinetic characteristics. In the case of xerogel, the sorption equilibrium was established only on day 4. It was determined that only 1:1 complexes are formed for the samples with low surface concentration of thiourea groups ($1,6 \mu\text{mol}/\text{m}^2$). The highest SSC value ($\sim 355\text{-}370 \text{ mg/g}$) was also observed for the same samples. At concentrations of thiourea groups above $10 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, initially formed complexes of 1:2, which, after increasing equilibrium concentration of the mercury (II) ions in the solution, were transformed into 1:1 complexes. Finally, when the surface layer has a polymeric structure, even the formation of 1:2 complexes does not ensure the participation of all thiourea groups in the complex formation, thereby substantially decreasing the SSC value. For all the sorbents, the absorption of Hg^{2+} ions is accompanied with a decrease in the pH value, indicating the transition of the portion of thiourea ligand groups to thiol form. This is consistent with IR spectroscopy data. There was demonstrated the possibility desorption of mercury (II) from the surface of the used sorbents by triple treatment with 1M hydrochloric acid.

ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ, ЩО МІСТИТЬ ТІОСЕЧОВИННУ ГРУПУ

Г.І. Назарчук, Н.В. Столярчук, І.В. Мельник, В.П. Гончарик, Ю.Л. Зуб

*Інститут хімії поверхні ім. О.О.Чуйка, Національна академія наук України,
вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ 03164, Україна;*

Розглянуто особливості комплексоутворення іонів Hg^{2+} в поверхневому шарі сорбентів, що містять тіосечовинну функціональну групу. Показано, що високими кінетичними характеристиками володіють сорбенти, одержані темплатним методом. У випадку ксерогелів встановлення сорбційної рівноваги спостерігається тільки на 4 добу. Встановлено, що для зразків з невисокою поверхневою концентрацією тіосечовинних груп ($1,6 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$) утворюються комплекси складу 1:1. Для цих же зразків спостерігається найбільша величина ССЄ ($\sim 355\text{--}370 \text{ мг/г}$). При концентрації тіосечовинних груп вище $10 \text{ мкмоль}/\text{м}^2$ спочатку утворюються комплекси складу 1:2, які при зростанні рівноважної концентрації іонів ртуті (II) у розчині трансформуються в комплекси складу 1:1. Нарешиті, у випадку полімерної будови поверхневого шару навіть утворення комплексів складу 1:2 не веде до участі в комплексоутворенні всіх тіосечовинних груп, що обумовлює істотне зменшення величини ССЄ. Для всіх сорбентів при поглинанні іонів Hg^{2+} спостерігається зниження величини рН, що свідчить про перехід частини тіосечовинних лігандних груп у тіольну форму. Це узгоджується з даними ІЧ спектроскопії. Показана можливість десорбції ртуті (II) з поверхні використаних сорбентів шляхом триразової їх обробки 1М розчином хлористоводневої кислоти.