

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

УДК 546.284-3:541.49



ЗАЙЦЕВ ВОЛОДИМИР МИКОЛАЙОВИЧ

**КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ КРЕМНЕЗЕМИ:
СИНТЕЗ, БУДОВА ЗАКРІПЛЕНОГО ШАРУ, ХІМІЯ ПОВЕРХНІ**

02.00.01-неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

КИЇВ - 1997



00751031 (H)

Дисертація

Робота виконана на кафедрі неор-

імені Тараса Шевченка

Науковий консультант

Академік НАН України, доктор хімічних наук,
професор **Скопенко Віктор Васильович**,
Київський університет імені Тараса Шевченка
зав. кафедрою неорганічної хімії, ректор

Офіційні опоненти

1. Доктор хімічних наук, професор
Костроміна Ніна Анатоліївна,
Інститут загальної та неорганічної хімії
НАН України, ст. наук. співроб.

2. Доктор хімічних наук, професор
Тьортих Валентин Анатолійович,
Інститут хімії поверхні НАН України,
ст. наук. співроб.

3. Доктор хімічних наук
Манорик Петро Андрійович,
Інститут фізичної хімії НАН України,
зав. відділом

Провідна установа

Інститут сорбції та проблем ендоекології
НАН України, м. Київ.

Захист відбудеться " 27 "жовтня 1997 р. о 14.00 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 у Київському університеті імені Тараса Шевченка (252033, Київ, вул. Володимирська 60, Велика хімічна аудиторія)

З монографією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Київського університету імені Тараса Шевченка (252033, Київ, вул. Володимирська 60).

Автореферат розіслано " 26 " вересня 1997 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Горlach В.Ф.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми Останні досягнення в методах розділення органічних сполук та неорганічних іонів, включаючи афінну, лігандообмінну та хіральну хроматографію; у безреактивних методах аналізу; у створенні чутливих матриць біо- та хімічних сенсорів; у селективному гетерогенному каталізі; в очищенні води та в селективному концентруванні мікродомішок обумовлені виникненням та бурхливим прогресом у синтезі та вивченні нових матеріалів на основі неорганічних сполук з ковалентно закріпленим на їх поверхні шаром органічної речовини. Ці матеріали являють собою нові, ще недостатньо вивчені об'єкти, властивості яких не є суперпозицією хімічної природи неорганічного носія і закріпленого шару. Молекули органічної речовини є фіксовані на поверхні носія і тому їх латеральна (вздовж поверхні) міграція обмежена, а вертикальна відсутня. Тобто вони мають менше ніж три ступеня свободи. Тому сполуки, що закріплені на поверхні можуть мати особливості не притаманні іншим сполукам. Їх властивості будуть залежати не тільки від хімічної природи закріплених груп але і від їх концентрації (густини), геометрії та топографії (характеру розподілу закріплених груп). Особливий інтерес викликають закріплені молекули, що мають донорні атоми. Їх висока хімічна активність, спроможність утворювати донорно-акцепторні, іонні та водневі зв'язки і лежить в основі різноманітного використання матеріалів з хімічно зміненою природою поверхні. З іншого боку, висока активність комплексоутворюючих груп призводить до значного взаємного впливу закріпленого шару і носія. Це ускладнює їх вивчення. Саме тому неорганічні матеріали з ковалентно закріпленими комплексоутворюючими групами вивчені набагато гірше ніж ті, що модифіковані алкільними групами. Практично не висвітлені питання синтезу таких матеріалів, не знайдені ключові моменти, що впливають на їх властивості, будову закріпленого шару, його геометрію, характер розподілу груп. Тобто не знайдено взаємозв'язок: синтез-будова-властивості. Вивченню саме таких аспектів присвячене це дослідження.

Актуальність досліджень підтверджується також і тим, що дисертаційна робота виконувалась у відповідності з тематичними планами НДР Міносвіти України, Держкомітету з науки та технологій (Фонд фундаментальних досліджень), грантами Міжнародного наукового фонду ім. Дж. Сороса, №U53000 (1994 р.) та №U53200 (1995р.), міжнародної асоціації підтримки співробітництва між науковцями колишнього СРСР та Європи (INTAS), 94-252 (1995-1997), Британської Ради (1990-1991р., 1994 р.), та Інформаційного агентства Сполучених Штатів (USIA) через проект Фулбрайт (1995).

Мета роботи Створення нових матеріалів на основі кремнезему з ковалентно закріпленими комплексоутворюючими групами – комплексоутворюючих кремнеземів – встановлення будови закріпленого шару, його геометрії, топографії комплексоутворюючих груп; встановлення зв'язку між методами отримання комплексоутворюючих кремнеземів, будовою поверхневого шару та властивостями

ЛІБ ім. В. С. С. М.
ДНУ

закріплених лігандів. Розробка методів впливу на властивості комплексоутворюючих кремнеземів.

Для досягнення цієї мети необхідно вирішити такі задачі:

1. Розробити методи синтезу комплексоутворюючих кремнеземів (КХМК) із закріпленими на їх поверхні основними типами лігандів: аліфатичними і ароматичними амінами, азот-вмісними гетероциклами, фосфорорганічними комплексонами, похідними гідроксамових кислот, фосфінсульфідів та азореагентів;
2. Встановити чинники, що найбільш суттєво впливають на ступінь проходження реакцій на поверхні;
3. Отримати серії комплексоутворюючих кремнеземів, що містять однакові закріплені групи, але відрізняються їх концентрацією, природою носія, ступінню дегідратації, характером розподілу груп, та порівняти їх комплексоутворюючі властивості;
4. Знайти інструменти вивчення геометрії закріплених груп, характеру їх розподілу на поверхні;
5. Встановити склад, будову та стійкість комплексів на поверхні. Проаналізувати зміну цих факторів в залежності від природи закріплених груп, їх концентрації, топографії тощо.

Наукова новизна Отримані результати являють собою вагомий внесок у розвиток теорії хімії координаційних сполук, що закріплені на поверхні твердого тіла. Автором вперше:

- Отримані і охарактеризовані комплексоутворюючі кремнеземи, що містять на поверхні похідні гідроксамових кислот різної природи (12), полідентаті аліфатичні та гетероциклічні аміни (10), фосфорорганічні комплексоли (8), азореагенти (5), фосфортіоаміди (2), фталоціаніди (2), порфірини (1).
- Систематично вивчено вплив умов синтезу, концентрації закріплених груп, їх розподілу на поверхні, природи кремнеземного носія та його геометрії на протолітичні і комплексоутворюючі властивості КХМК.
- З використанням фізико-хімічних та спектроскопічних методів, в тому числі: електронної спектроскопії дифузного відбиття; ІЧ спектроскопії з Фур'є перетворенням; ^{31}P та ^{13}C ЯМР спектроскопії твердого тіла високої роздільності, спектроскопії ЕПР, резонансної спектроскопії комбінаційного розсіювання та мас-спектрометрії вивчені фізико-хімічні властивості закріплених молекул, встановлено склад та будову закріплених комплексів.
- Запропонована модель будови закріпленого шару, що містить молекули донорної природи та вивчена динаміка їх поведінки в залежності від природи середовища.
- Знайдено закономірності проходження хімічних процесів на поверхні КХМК, що дозволяє прогнозувати їх комплексоутворюючі та протолітичні властивості;
- Розроблено механізм регулювання густини закріпленого шару.

Практична цінність роботи

- Розроблені методи прогнозування протолітичних та комплексоутворюючих властивостей закріплених амінів.

- Розроблено універсальний метод іммобілізації на поверхні кремнезему органічних сполук різних класів.
- Розроблені методи оптимізації реакції збирання на поверхні дали змогу отримати матеріали, які можуть застосовуватися як чутливі компоненти хімічних та біо-сенсорів.
- Виявлені особливості хімічних реакцій на поверхні дозволили синтезувати низку закріплених сполук, що можуть застосовуватися як селективні адсорбенти для вилучення іонів металів і в тому числі цезію. Розроблено побутовий фільтр "ІФКУШ" для очищення питної води.

Практична цінність результатів досліджень підтверджена 6 авторськими свідоцтвами та патентом.

Особистий внесок автора Особистий внесок автора у наукові розробки, які виконані у співавторстві, полягає у загальній постановці завдання, плануванні експериментальних досліджень та активній участі в їх виконанні, в аналізі та тлумаченні одержаних даних, їх теоретичному обґрунтуванні. У монографії Холін Ю.В., Зайцев В.М. "Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнезёмов" - глави 2 та 5 написані Зайцевим В.М., а глави 1, 3, 4 - Холіним Ю.В.

Апробація роботи Основні результати роботи були представлені як секційні доповіді на Міжнародних конференціях: XVIII Чугаєвській нараді з хімії комплексних сполук (Москва Росія, 1996), Gordon Research Conference on Chemical sensors (New London США, 1996), I Міжнародній конференції з високоорганізованих речовин та наукових основ нанотехнології (Сант-Петербург Росія, 1996), 209th National Meeting American Chemical Society (Los Angeles США, 1995), 6th International Symposium on Chemically Modified Surfaces (San Jose США, 1995), International Symposium on Chromatography (Yokohama Японія, 1995), 2nd European Conference on Optical Chemical Sensors and Biosensors (Firenze Італія, 1994). Як стендові доповіді матеріали дисертації були представлені та обговорені на 14 міжнародних нарадах, 18 наукових конференціях колишнього СРСР та України, в тому числі.: 36th IUPAC Congress (Geneva, 1997), International Conference on f Elements (Paris, 1997; Helsinki, 1994), International Conference Actinides '97 (Baden-Baden, 1997), XIIth Conference " Physical Methods in Coordination and Supramolecular Chemistry (Kishinev, 1996), European Conference on Analytical Chemistry "Euroanalysis" (Edinburg, 1993; Bologna, 1996), International Symposium Chiral Discrimination (Jerusalem 1995, Edinburgh, 1996), 5th International Symposium on Pharmaceutic and Biomedical Analysis (Stockholm, 1994), XIII European Chemistry at Interfaces Conference (Kiev, 1994), 19th, 20th International Symposiums on Chromatography (Aix-ex Provence, 1992; Bornemouth, 1994), Oceans-94 (Brest, 1994), XV та XIV Менделєєвських з'їздах (Мінськ 1993, Москва 1989), XV - XVII Всесоюзних Чугаєвських нарадах з хімії комплексних сполук (Київ 1985, Красноярськ 1987, Мінськ 1990), VII Всесоюзній конференції "Иониты-91"(Воронеж, 1991), Всесоюзній конференції "Хімічні сенсори-89" (Ленінград, 1989), Всесоюзній конференції " Органічні реагенти в аналітичній хімії" (Саратов, 1989), VI Всесоюзній конференції з неводних розчинів неорганічних та комплексних

сполук (Ростов на Дону, 1987), Всесоюзній конференції "Нові напрямки у біотехнології" (Пушино, 1988), X Всесоюзному семінарі "Хімія та технологія неорганічних сорбентів" (Душанбе, 1986), I Всесоюзній конференції "Хімія та застосування неводних розчинів" (Іваново, 1986), III Всесоюзній нараді "Спектроскопія координаційних сполук" (Краснодар, 1984), IV Всесоюзній нараді з хімії координаційних сполук мангану, кобальту та нікелю (Тбілісі, 1983), II Республіканській конференції з аналітичної хімії (Ужгород, 1985), XII - XIV Українських конференцій з неорганічної хімії (Ужгород 1986, Ужгород 1992, Київ 1996) та інші.

За матеріалами дисертації були прочитані лекції у Pittsburgh University (Pittsburgh, USA), University of Washington (Seattle, USA), University of Oregon (Oregon, USA), Texas A&M University (Texas, USA), Pacific North West laboratory (Richland, USA) та у дослідницькому центрі компанії Hoechst Celanese (Corpus Christi, USA).

Публікації Основний зміст роботи викладено у одноосібній монографії, а також у 32 статтях у провідних вітчизняних та закордонних наукових виданнях, 75 тезах доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях, патенті та 6 авторських свідоцтвах.

Структура та обсяг роботи Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку цитованої літератури (897 найменувань). Вона викладена на 240 стор. (13,95 умов. др. арк) та містить 79 рисунків і 32 таблиці.

Перший розділ присвячено стислому висвітленню сучасних поглядів на будову аморфних модифікацій оксиду кремнію, природу і хімію його поверхні, природу центрів адсорбції, на умови його термохімічної поведінки і вплив різноманітних факторів на стан та концентрацію груп різної природи на поверхні гідратованого кремнезему. Приділено увагу спектроскопічним характеристикам SiO₂, топографії силанольних груп різної природи, оптимальним умовам підготовки кремнезему до хімічного модифікування.

У другому розділі розглядаються комплексоутворюючі кремнеземи, які отримані шляхом обробки SiO₂ кремнійорганічними сполуками; висвітлено механізм реакції, її стехіометрія та кінетичні особливості. Пропонується класифікація моделей іммобілізації за ознаками будови закріпленого шару, що дає можливість прослідкувати залежність **синтез-будова-властивості**. Наводяться результати досліджень природи взаємодії між кремнеземом та закріпленими органічними молекулами, підтвердження ковалентного характеру зв'язку між ними. Вивчаються параметри, що впливають на ступінь проходження реакції силанізації і, у тому числі: рівень дегідратації поверхні, її геометричні та хімічні чинники, природа функціональних груп силану, природа розчинника тощо. Наводяться дослідження геометрії закріплених груп, їх топографії та ступеня впливу цих чинників на властивості комплексоутворюючих кремнеземів.

У третьому розділі висвітлені властивості хімічно модифікованих кремнеземів, які отримані шляхом проведення низки хімічних реакцій на поверхні. Головна увага розділу присвячена підходам до їх синтезу, виявленню переваг та недоліків

цього методу у порівнянні з методом силанізації. Наводяться результати вивчення особливостей реакцій на поверхні. Пропонуються підходи щодо їх регулювання.

Четвертий розділ присвячено методам якісного і кількісного аналізу комплексуютьючих кремнеземів. Наголос робиться на селективних методах аналізу, які дають змогу визначати функціональний склад закріпленого шару. Порівнюються різні фізико-хімічні методи (рН-потенціометрія, кондуктометрія, термогравиметрія, елементний аналіз та ін.) визначення концентрації та хімічної природи закріплених груп.

У **п'ятому розділі** наведено результати досліджень комплексуютьючих та протолітичних властивостей хімічно модифікованих кремнеземів. Матеріал організовано відповідно до природи закріпленого ліганду. Основну увагу приділено сполукам, що координуються переважно через азот, кисень чи сірку.

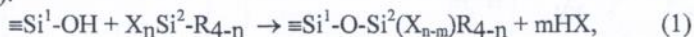
У всіх главах монографії основу матеріалу становлять результати власних досліджень автора, їх обговорення та узагальнення, а літературні відомості згруповані в таблицях.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У відповідності до мети дослідження розроблено та здійснено синтез комплексуютьючих хімічно модифікованих кремнеземів різних класів: а) аліфатичних моно-, ді- та три-амінів; б) гетероциклічних амінів; в) комплексонів; г) гідроксамових кислот; д) азореагентів; е) фосфінсульфідів тощо, табл. 1. Деякі з КХМК синтезовані шляхом одностадійної обробки кремнезему відповідним силаном, проте більшість отримана методом збирання на поверхні (ЗНП). Нами встановлено, що чинники, які визначають властивості КХМК, різні в залежності від схеми їх отримання. Тому синтез та властивості КХМК, що отримані методами силанізації та ЗНП, розглядаються окремо.

КХМК, що отримані шляхом силанізації кремнезему – монофункціональні (мають лише один тип лігандів на поверхні). Їх властивості залежать від: 1) природи функціональної групи силану; 2) умов термічної підготовки носія і, навіть, від 3) умов зберігання та термічної обробки модифікованого кремнезему після синтезу.

Термічна підготовка кремнезему визначає стан гідратного шару кремнезему. Це, у свою чергу, визначає схему іммобілізації силану: гетеролітичну – коли перший атом кремнію (Si^1) є фрагментом поверхні кремнезему, а другий (Si^2) – фрагментом силану; чи гомолітичну – коли обидва атоми кремнію є фрагментами силану. У першому випадку утворюється ковалентний зв'язок між кремнеземом та силаном за схемою (1):



де X – ядрна група силану, R – його функціональна група.

У другому випадку відбувається процес поліконденсації силану, наприклад, за схемою (2):

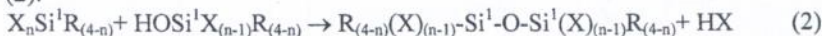
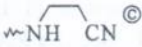



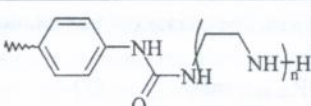
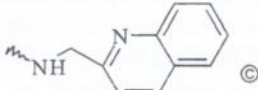


Табл.1. Деякі із досліджених КХМК*

№	Закріплена група	Тип кремнезему	N	C_L^{**}	$\lg K_H$	
1.		A-175, S=175, d=0	1	0.024-0.56	$\lg K_H=4.47+0.77 C_L$ $\lg K_I=3.1\pm 0.3$	
2.		СГ L, S=300, d=5-10		0.68-0.78		
3.	$\sim\text{NH}_2$ (Класичний)	CX C-120, S=120, d=30-50		0.26		
4.		CX C-80, S=80		0.28		
		Полісилоксан, S=125		1,63	$10.2\pm 0.10^\diamond$	
5.	$\sim\text{NH}_2$ (рівном.) ©	A-200, S=200, d=0	3	0.20	6.22 ± 0.05	
6.	$\sim\text{NH}-\text{CH}_3$	A=200, S=200	1	0.53	$\lg K_H= 6.53+0.25C_L$	
7.		СГ Fraktosil, S=120, d=20		0.35		
8.		A-200 Degussa, S=200, d=0	1	0.27	6.92 ± 0.07	
9.		СГ Fraktosil, S=120, d=20		0.21	6.90 ± 0.02	
10.		A-135, S=135, d=0		0,25	$7.49\pm 0.05^\circ$	
11.		A-200 Degussa, S=200, d=0	1	0.16	6.71 ± 0.06	
12.				0.50-0.59	$5.01\pm 0.04^\circ$	7.92 ± 0.09
13.		A-200 Degussa, S=200, d=0	1	0.46	-	
14.		A-200 Degussa, S=200, d=0	1	0.10	$8.01\pm 0,10$	
				0.37	5.95 ± 0.14	3.62 ± 0.18
		СГ, S=300, d=5-10	1	-0.31	7.35 ± 0.07	$5.49\pm 0.06^\circ$
15.		A-135, S=120, d=0	3	-/-/0.37 (n=3)	-	
16.		A-175, S=175, d=0	2	-/0.36	4.94 ± 0.05	

17.		A-175, d=0	S=175,	2	-0.42	-
18.				2	0.45/ 0.18	-
19.		A-175, d=0	S=175,	3	0.43/ 0.38/ 0.35	-
20.		A-175, d=0	S=175,	3	0.43/ 0.38/ 0.28	-
21.		Полісилоксан, S=21		1	0.15	9.79±0.04 [†]
22.	NH-SO ₂ -бензімідазол	Силасорб, S=300		1	0.50	4.88±0.03 [†]
23.		A-200 Degussa, S=200, d=0		2	0.54/ 0.54	-
24.		A200 Degussa, S=200, d=0		2	0.26/ 0.11	-
					-0.24	5.41±0.04
25.		CX 120, S=120, d=35		2	0.25/ 0.10	-
26.		A-200 Degussa, S=200		2	0.26/ 0.15	-
27.		CX-120, S=120, d=35		2	0.25/ 0.25	2.97±0.03 6.37±0.04
		A-200 Degussa, S=200, d=0		2	0.41/ 0.27	4.57±0.05 8.34±0.04
28.		A-200Degussa, S=200, d=0		2	0.50 /0.44	- 5.80±0.03 8.09±0.04

29.		A-200 Degussa, S=200, d=0	3	0.45/ 0.18/ 0.15
30.		A-200 Degussa, S=200, d=0	2	0.41/ 0.27
31.		СГ, S=300, d=6	1	0.1
32.		A-135, S=135, D=0	3	
33.		СГ, S=300, d=6	4	0.36/ 0.19/ 0.07
34.		CX 120, S=120, d=35	2	
35.		СГ, S=300 D=40- 100, d=5-10 A-200 Degussa, S=200, d=0	3	
36.		СГ, S=300 D=40- 100, d=5-10	2	0.69/ 0.45
37.		СГ S=300 D=100- 250, d=5-10	2	-/0.28

* – позначення в таблиці: © - означає синтезовано вперше, S – площа поверхні (m²), d – діаметр пор (nm), D – розмір часточок (μm), N – кількість стадій синтезу, C_L – концентрація закріплених груп (ммоль/г), lg K_H – логарифми констант протонізації закріплених груп, † – розраховано по електростатичній моделі, ° – розраховано по моделі безперервного розподілу

** – концентрація груп приведена для кожної стадії синтезу на поверхні. Значення розділені косими. Якщо концентрація невідома, наведено тире.

Найбільш повного заміщення силанольних груп можна досягти, якщо реакцію силанізації здійснювати на кремнеземі попередньо прогрітому при 400-600°C. Крім

того, такі умови обробки сприяють проходженню реакції іммобілізації за схемою (1) з утворенням моношару закріплених лігандів. Із зіставлення рівнянь (1) і (2) видно також, що різні схеми іммобілізації силанів можуть призводити до КХМК, які мають різний характер розподілу закріплених груп на поверхні: при олігомеризації силана за схемою (2) між сусідніми функціональними групами закріплених молекул знаходиться лише система зв'язків Si-O-Si. Тому вони завжди стерично зближені. Відстань між прищепленими групами, які закріплені за схемою (1), визначається відстанню між ізольованими силанольними групами кремнезему. Безперечно, така різниця у розподілі закріплених груп буде впливати на властивості КХМК.

Термохімічна обробка КХМК після синтезу сприяє підвищенню дентатності зв'язування силану з поверхнею та зменшенню відсотка залишкових силанольних груп.

Природа силану впливає на властивості КХМК не тільки завдяки функціональній групі, але й через дентатність зв'язування силану з поверхнею, наявність індиферентних замісників, що можуть впливати на характер розподілу закріплених груп та на їх геометрію.

Тому при синтезі КХМК значну увагу ми приділяли підготовці кремнезему та умовам термічної обробки КХМК після синтезу. Більшість модифікованих кремнеземів синтезовано на основі SiO₂, термічно обробленого при 500-600°C. Усі КХМК витримували після синтезу при 110°C на повітрі, що сприяло гідролізу якірних груп, які не прореагували з кремнеземом, та їх поліконденсації. Це дало нам можливість зосередитись на ще не вивчених питаннях впливу: 1) геометричних параметрів кремнезему (площа поверхні, розмір пор); 2) концентрації та хімічної природи закріплених груп, 3) характеру їх розподілу на поверхні, 4) геометрії закріпленого шару, 5) природи розчинника, 5) умов проведення реакції іммобілізації на властивості КХМК.

При синтезі КХМК шляхом збирання на поверхні досліджені чинники, які впливають на ступінь проходження реакцій, а саме: 1) хімічна активність сполук, що закріплюються; 2) їх концентрація, характер розподілу; 3) геометрія закріпленого шару. Неможливість відокремлення продуктів реакції від вихідних закріплених сполук – ще один специфічний для реакцій ЗНП фактор. Тому при вивченні властивостей КХМК враховували, що вони можуть залежати від способу синтезу модифікованого кремнезему і відрізнятися від властивостей КХМК, які отримані шляхом силанізації.

Як інструмент вивчення будови закріпленого шару, разом із спектроскопічними, застосовані методи координаційної хімії для встановлення складу, будови та стійкості комплексів на поверхні. Проаналізована зміна властивостей КХМК, в залежності від методів їх синтезу, обробки, природи закріплених груп та інше.

З метою узагальнення результатів досліджень отримані КХМК різних класів із ковалентно закріпленими: аліфатичними та гетероциклічними амінами різної дентатності та природи, амінофосфоновими та гідроксамовими кислотами,

тіолігандами, азобарвниками. Вивчали КХМК синтезовані як силанізацією, так і методом поверхневого збирання. В табл.1 наведені відомості про деякі з вивчених КХМК¹ із зазначенням стабільності їх отримання. Більшість сполук, що наведені у таблиці, синтезовані автором вперше. Крім іншого, у табл.1 наведено концентрацію закріплених функціональних груп на кожній стадії синтезу КХМК, що дає змогу визначати ступінь поліфункціональності закріпленого шару. Дані табл.1 свідчать, що більшість КХМК, отриманих методом ЗНП містять на поверхні суміш функціональних груп, що пов'язано з неповним перетворенням вихідних закріплених груп у продукти реакції.

З метою встановлення визначальних чинників, які впливають на ступінь проходження реакції хімічного збирання на поверхні і, відповідно, на властивості КХМК, вивчена одна з найбільш важливих реакцій ЗНП – реакція ацилювання закріплених амінопропільних груп біфункціональними реагентами. Для узагальнення висновків досліджували взаємодію амінокремнезему з ацилюючими реагентами різної будови та хімічної природи: ангідридами, хлорангідридами та ізоціанатами дикарбонових кислот, з дикислотами у присутності різних активаторів. Використовували циклічні 5-ти та 6-ти членні ангідриди з гетероатомом або подвійним зв'язком; хлорангідриди з різним положенням замісників; ізоціанати, що характеризуються різною конформаційною рухливістю, дикарбонові кислоти різної будови, табл. 2. Виходячи з багатоваріантності реакції (3):

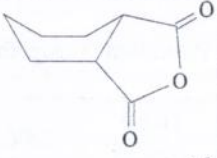
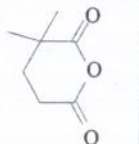
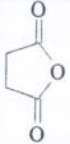
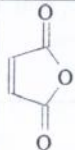
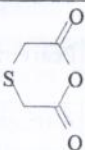
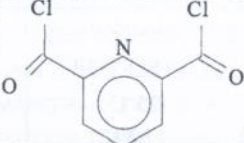

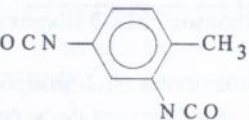

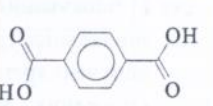

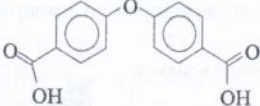
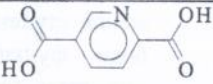
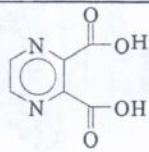
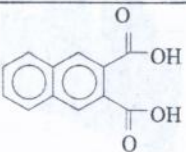
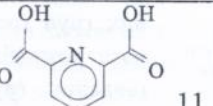
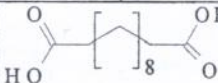



для її оптимізації ми вперше застосували метод комбінаторної хімії. В табл. 3 наведені умови проведення реакцій на поверхні. Щоб вивчити усі можливі варіанти, необхідно проведення більше 1000 реакцій, що у звичайних умовах недоцільно. Використання ж підходів комбінаторної хімії надало змогу здійснити оптимізацію умов синтезу з використанням незначної кількості реактивів та значного заощадження часу. Для контролю ступеня проходження реакції (3) КХМК обробляли похідними гідроксиламіну (табл. 3), а закріплені гідроксамові кислоти, що утворилися внаслідок такої обробки, визначали у вигляді їх забарвлених комплексів із залізом (III). Концентрацію амінопропільних груп, які не прореагували, оцінювали спектрофотометрично за реакцією КХМК із саліциловим альдегідом. Деякі результати дослідження графічно відображені на рис.1.

Як видно із рис.1, більшість вивчених ангідридів та ізоціанатів достатньо добре взаємодіє з амінокремнеземом. Серед ангідридів найбільш активні малеїновий (9), тіоглутаровий (5) і циклогексан-1,2-дикарбоновий (10). Гірше від інших реагує ангідрид диметилглутарової кислоти (6), можливо через стеричні обмеження.

¹ В таблиці відсутні данні про закріплені гідроксамові кислоти, що отримані методом комбінаторної хімії (див. далі).

Табл.2. Реагенти, що були використані для ацилювання амінокремнезему

<u>Ангітриди</u>				
 10	 6	 8	 9	 5
<u>Дихлорангітриди</u>				
		 7		
<u>Диізоціанати</u>				
 2	$\text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO}$ 1	 3		
		CH_3-NCO 4		
<u>Дикарбонові кислоти</u>				
 15	 12		 16	
 17	 14		 13	
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOCH}_3$ 20				
 11	 18		 19	

Суттєво, що максимальний ступінь перетворення аміногруп в амідні по реакції (3) не гарантує високий вихід цільового продукту – закріпленої гідроксамової кислоти.

Найбільший вихід гідроксамових кислот досягається при використанні сукцинового ангітриду, трохи гірший вихід у випадку тіоглутарового ангітриду (5) і терефталевої кислоти (15).

Табл.3. Реагенти і умови синтезу закріплених на кремнеземі гідроксамових кислот
1-й етап модифікування – ацилювання амінокремнезему

Реагенти	Активатори	Умови реакції		
		Співвідношення реагентів	Розчинник	Обробка
Ангідриди	Немає		DMФ	25°C
Диізоціанати	CDIZ*	1:1	DMCO	110°C
Дихлороангідриди	DCC*	1:2	Діоксан	MXO*
Дикарбонові кислоти			CHCl ₃	

2-й етап синтезу — отримання закріплених гідроксамових кислот

Гідроксиламіни	Активування	Умови реакції
Гідроксиламін	Немає	25°C
Фенілгідроксиламін	DCC	110°C
α-нафтилгідроксиламін	CDIZ	MXO

*—CDIZ—карбонілдіімідазол, DCC—дициклогексилкарбодіімід, MXO—мікрохвильове опромінювання

Потім йдуть диметилглутаровий (6), малеїновий (9) і циклогексан-1,2-дикарбоновий (10) ангідриди. Цей ряд не співпадає з рядом активності ангідридів у реакції з амінокремнеземом (рис.1). Зіставлення отриманих даних із відомостями про геометрію ацилюючих реагентів надало можливість виявити головні чинники, що знижують вихід реакцій збирання на поверхні. Перш за все, це: 1) блокування функціональних груп поверхнею кремнезему (зниження їх доступності); 2) зниження ступенів свободи функціональних груп (фіксація лігандів на носії); 3) особливість топографії закріплених груп (острівкового розподілу закріплених груп); їх геометрії (колапсовані структури).

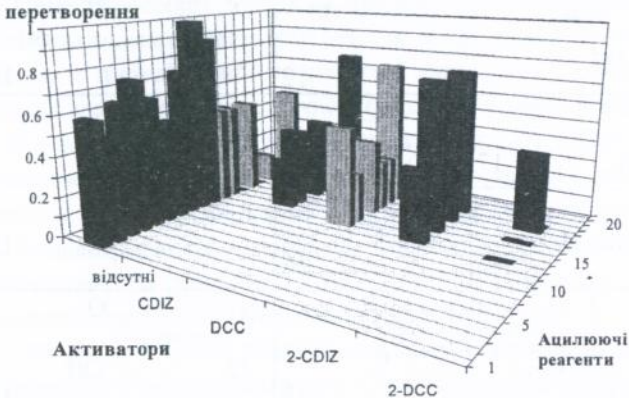


Рис. 1. Нормований ступінь перетворення закріплених амінопропільних груп у реакції з ацилюючими реагентами, що наведені у табл.2, у присутності активуючих реагентів (CDIZ чи DCC), взятих у еквівалентній кількості чи у подвійному надлишку (2-CDIZ чи 2-DCC).

Через фіксованість закріплених груп на поверхні і неможливість їх незалежної міграції у об'ємі, блоковані прищеплені групи не приймають участі у реакції збирання на поверхні. Іноді описаний ефект підсилюється відсутністю навіть латеральної дифузії функціональних груп закріплених молекул. Типовим прикладом може бути амінопропілкремнезем. Кластерний характер розподілу закріплених груп викликає зниження ступеня їх перетворення як за рахунок стеричних факторів, так і через дезактивування з утворенням аркоподібних діамідів.

Комплексоутворюючі властивості одного з представників закріплених гідроксамових кислот, похідного бензоїлфенілгідроксиламіну (БФГА-SiO₂, зразок 36, табл.1), вивчені найбільш докладно. Розраховані константи рівноваг комплексоутворення, встановлені склад закріплених комплексів та їх будова. Зокрема показано, що на поверхні БФГА-SiO₂ переважають комплекси еквімолярного складу, константи утворення яких наведені у табл. 4. Вони свідчать, що загалом спостерігається зниження стійкості закріплених комплексів у порівнянні із розчином. Вдалося знайти рівняння, що пов'язує стабільність закріплених комплексів з БФГА-SiO₂ та з БФГА: $\lg \beta$ (на поверхні) = $\lg \beta$ (у розчині) - 3.07, ($r=0.96$). Деякі із загальних закономірностей комплексоутворення в розчині зберігаються і для КХМК. Зокрема показано, що зміна стабільності закріплених комплексів збігається із рядом Ірвінга-Уільямса, табл.4.

Табл. 4. Константи рівноваги металокомплексів на поверхні БФГА-SiO₂

Іон	I, моль/л	$\lg \beta(M + Q^+ = MQ)$
Co ²⁺	1	3.4±0.2
Ni ²⁺	1	2.2±0.2
Cu ²⁺	1	4.80±0.10
Cd ²⁺	0.1	3.12±0.2
Pb ²⁺	0.1	4.76±0.12
Fe ³⁺	0.1	8.04±0.08

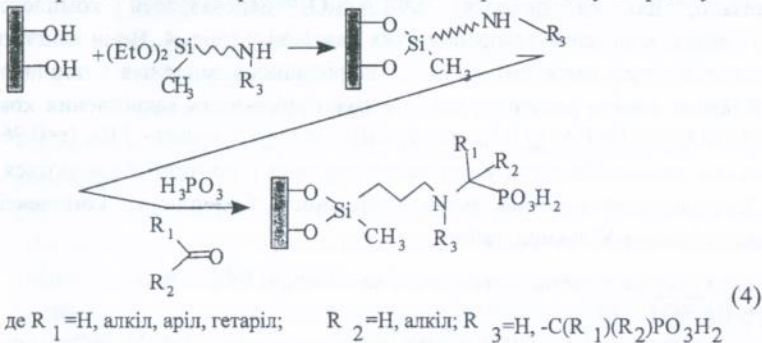
Як і слід було очікувати, БФГА-SiO₂ міцно зв'язує іони Fe(III) та V(V). Вже при pH ≤ 2 вони поглинаються модифікованим кремнеземом, тоді як адсорбція Cu²⁺, Zn²⁺ та Pb²⁺ починається лише з pH > 3.5. Решта вивчених металів вилучаються з розчину при pH > 6.0 – 6.5. Висока селективність БФГА-SiO₂ до Fe(III) та V(V) і інтенсивне забарвлення їх комплексів ($\lambda_{\text{макс}} = 500$ нм) вказує на перспективність

КХМК для сорбційно-фотометричного визначення вказаних іонів та створення оптичних сенсорів на їх основі. За даними розрахунків при сорбції іонів Fe³⁺ на поверхні утворюється лише один комплекс складу FeQ²⁺. Подібно до закріплених комплексів двохвалентних металів, він менш стійкий, ніж аналогічний комплекс у розчині. Аналіз електронних спектрів поглинання БФГА-SiO₂ із адсорбованими іонами Fe(III) підтверджує висновок про еквімолярний склад закріпленого комплексу. На відміну від закріплених комплексів Fe(III), функція Кубелки-Мунка для комплексів з V(V) нелінійно залежить від концентрації адсорбованого металу, що є ознакою утворення на поверхні комплексів різного складу.

Амінофосфонові кислоти

Закономірності, знайдені при вивченні реакцій ЗНП, використані при розробці стратегії синтезу закріплених амінофосфонових кислот. Нами запропонована мето-

дика, що дозволяє з високим виходом отримати новий клас КХМК, деякі з котрих наведені у табл.1. Синтез ґрунтується на принципі ЗНП і складається із двох стадій (4). Зіставлення концентрацій закріплених груп на кожній із стадій синтезу амінофосфонових кислот (табл. 1, 5) показує, що у ряді випадків досягається практично кількісне перетворення закріплених аміногруп у фосфонові. Заміна фосфористої кислоти у реакції (4) її ефіром значно знижує вихід реакції. Негативно впливає і перехід від альдегідів до кетонів, табл. 1. Синтез нового класу КХМК – амінофосфонових кислот проводили таким чином, щоб збагатити деякі фрагменти закріплених молекул на ізотопи ^{13}C . Наявність двох (^{13}C та ^{31}P) ЯМР-спектроскопічно активних центрів у закріпленій молекулі дало змогу ефективно контролювати синтез КХМК з використанням спектроскопії ЯМР високої роздільності у твердому тілі.



У ^{31}P ЯМР спектрах всіх КХМК спостерігається мультикомпонентний сигнал із максимумом при 10 м.ч., що вказує на утворення фосфонових кислот. ^{13}C ЯМР спектри у більшості випадків мають два синглети при 44 та 53 м.ч., які частково перекриваються.

При дослідженні протолітичних властивостей закріплених амінофосфонових кислот встановлено, що їх кислотність нижча, ніж у аналогічних сполук у розчині, табл. 1. Причому ця різниця тим більша, чим більша концентрація закріплених груп. Лише при високих іонних силах (1 та 3 моль/л) значення $\lg K_{a2}$ наближаються до відомих у розчині. Але і за цих умов третя константа ($\lg K_{a3}$) значно нижча, ніж відповідна величина для кислот у розчині.

Ілюстрацією впливу ступеня перетворення в реакції ЗНП на властивості КХМК є дані про протолітичні властивості закріпленої амінодифосфонові кислоти (зразок 28), що наведені у табл.1. Кислотність кремнезему з більшим відсотком функціональних груп (100%) значно вища, ніж для КХМК, що має 50% амінопропільних та 50% амінофосфонових груп.

Для закріплених АФК є характерним утворення комплексів еквімолярного складу. Поліядерні комплекси на поверхні не виявлені і це відрізняє властивості АФК-SiO₂ від низькомолекулярних аналогів. Комплекси на поверхні більш стійкі, ніж їх аналоги у розчині, але закріплення дещо нівелює цю різницю у стабільності, табл.5.

Табл. 5. Логарифми констант рівноваги реакції утворення комплексів АФК при іонній силі 0.1 моль/л.

Реакції	Ca ²⁺	Sr ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Pb ²⁺	La ³⁺	Dy ³⁺	Eu ³⁺
M + H ₂ L = MH ₂ L	3.01	3.06		4.38	4.27	4.90	4.58	4.54
M + HL = MHL	5.80	5.02	8.50	7.60	8.79	8.9	8.82	9.08
MHL = ML + H ⁺			-5.03	-6.62	-5.26	-7.68	-6.92	-7.12

Зі збільшенням іонної сили константа рівноваги зменшується, наприклад, при комплексоутворенні міді із закріпленою амінодифосфоновою кислотою за рівнянням: $\lg K(\text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{L}^{2-} = \text{CuH}_2\text{L}) = 5.24 - 0.94 \cdot \sqrt{I}$ ($r = 0.96$).

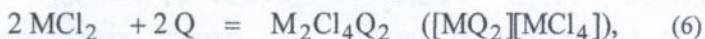
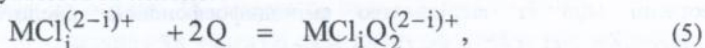
Особливістю амінофосфонових кислот є їхня здатність утворювати міцні змішанолігандні комплекси. Це можна використати з метою створення хроматографічних фаз та сенсорів. Нами встановлено, що закріплені амінодифосфонові кислоти легко утворюють змішанолігандні комплекси лантану з рядом барвників, в тому числі, з ксиленоловим оранжевим, хромазуолом S та арсе-назо-1.

Гетероциклічні аміни.

Синтез закріплених гетероциклічних амінів проводили за схемою ЗНП і тому більшість з них поліфункціональні, табл. 1. Кремнеземи, що модифіковані амінометилхінолінами містять як найменше 85% амінометилхінолінових груп, а решту складають амінопропільні. КХМК із закріпленими 1,10-фенантроліном та 2,2'-дипіриділом мають 65% та 81% вказаних груп, відповідно. Проте значна різниця у комплексоутворюючих властивостях гетероциклічних та аліфатичних амінів спрощує вивчення цих КХМК. Нами вивчені комплексоутворюючі властивості згаданих вище кремнеземів у відношенні до хлоридів міді та кобальту, борфториду нікелю та сульфату заліза(II) у ряді неводних розчинників та воді.

У відповідності із даними ізотерм адсорбції хлоридів міді та кобальту у малополярних розчинниках (ацетон, ацетонітрил), на поверхні КХМК із закріпленими гетероциклічними амінами утворюються комплекси із співвідношенням M:L=1:1. Адсорбція ж борфторидів та сульфатів відбувається лише з утворенням більш складних комплексів. Комплекси складу ML₂ утворюються також і у випадку сорбції хлоридів міді та кобальту з полярних розчинників (вода, метанол, ДМФА, ДМСО). Вивчення спектроскопічних характеристик закріплених комплексів показало, що при взаємодії неводних розчинів хлоридів металів із закріпленими гетероциклічними амінами комплекси еквімолярного складу не утворюються. Наприклад, у спектрах ЕПР закріплених комплексів міді з 2-амінометилхіноліном можливо виділити надтонку структуру із параметрами $g_{\parallel}=2.046$, $g_{\perp}=2.223$, $A_{\parallel}=126$ Э, $G=4.8$, які вказують на утворення майже площинного комплексу із хромофором CuN₄. Електронні спектри підтверджують утворення площинного комплексу складу ML₂, що має червоне забарвлення та смугу поглинання при 19000 см⁻¹. При зростанні концентрації металу у розчині,

перш за все, зникає надтонка структура в ЕПР спектрі закріпленого комплексу ($g=2.093$) і він міняє забарвлення на зелене (14000 см^{-1}). У полярних розчинниках подальшої зміни складу та геометрії закріплених комплексів не відбувається. В ацетоні та ацетонітрилі хлорид міді продовжує поглинатися на КХМК. При цьому він забарвлюється у коричневий колір і в електронних спектрах з'являються смуги, що притамані тетрахлоорокомплексам міді (10000 см^{-1}). ЕПР-спектри коричневих комплексів залишаються ізотропними. Це дало нам змогу допустити, що процес комплексоутворення на поверхні КХМК із закріпленими гетероциклічними амінами відбувається за схемою:



де $i = 2$ для АЦН, АЦЛ та ПК; $i = 0$ для ДМСО та води; $i = 0, 1, 2$ для ДМФА та метанолу. Відповідно запропонованим схемам, на поверхні КХМК, незалежно від типу металу, розчинника та аніона, відбувається утворення комплексу складу ML_2 . У неполярних розчинниках, де аніонні хлорокомплекси стійкі, адсорбція міді відбувається згідно схеми (6). Так як для BF_4^- та SO_4^{2-} аніонних комплексів не існує, то комплексоутворення фтороборатів та сульфатів металів не залежить від природи розчинника і проходить з утворенням закріплених комплексів ML_2 за схемою (5).

Розрахунки рівноваг комплексоутворення підтверджують запропоновану схему. У таблиці 6, як приклад, наведено результати моделювання рівноваги між хлоридами міді і кобальту, фтороборатом нікелю та закріпленими гетероциклічними амінами. Як видно з таблиці, у жодному випадку не спостерігається утворення закріпленого комплексу еквімолярного складу.

Табл. 6. Логарифми констант стійкості комплексів CuCl_2 , CoCl_2 та $\text{Ni}(\text{BF}_4)_2$ із закріпленими 2- та 8-метилхінолінами (2- та 8-АМХ); 2,2'-дипіридиллом (Dipy) та 1,10-фенантроліном (ФЕН).

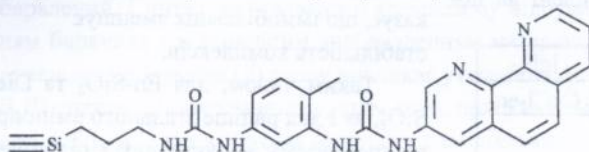
Розчинник	2-АМХ		8-АМХ		Фен		Dipy					
	CuCl ₂						CoCl ₂		Ni(BF ₄) ₂			
	lgβ ₁₂	lgβ ₂₂	lgβ ₁₂	lgβ ₂₂	lg β ₁₂	lg β ₂₂	lgβ ₁₂	Lgβ ₂₂	lgβ ₁₂	lgβ ₂₂	lgβ ₁₂	lgβ ₂₂
Ацетон								12.7			7.03	-
Ацетонітрил	6.4	8.8	5.92	9.12		17.5	7.27	9.58	6.83	12	7.49	-
ПК*	5.6	9.31	5.07	8.60		13.20	8.06	10.55	7.27	9	9.93	-
Метанол	6.28	8.84					7.75		6.97			
ДМФА	5.48	7.10	4.85	5.37	7.30	11.20	7.35	10.64				
ДМСО	5.99		4.85	5.1	7.43		6.95		6.41			
Вода			4.43	5.63			7.14		7.02			

* ПК-пропіленкарбонат

Таким чином, властивості розчинника впливають на склад та стабільність комплексів на поверхні: у воді та ДМСО утворюються виключно комплекси MQ_2^{2+} ; у метанолі та ДМФА – комплекси складу $MCl_iQ_2^{(2-i)+}$ домінують; в ацетоні, ацетонітрилі та пропіленкарбонаті переважають комплекси складу $[MQ_2][MCl_4]$.

Як і для інших закріплених лігандів, загальні закономірності комплексоутворення, що характерні для розчинів, зберігаються і у випадку іммобілізованих гетероциклічних амінів. Зокрема, комплекси із закріпленим фенантроліном міцніші, ніж з дипіриділом, з 2-АМХ більш стійкі, ніж із 8-АМХ. Зберігається і ряд Ірвінга-Уільямса. Стабільність комплексів на поверхні зростає в ряду $Cu > Ni > Co$.

Незвичайний ефект було виявлено при вивченні комплексоутворення Fe^{2+} із закріпленим на кремнеземі 1,10-фенантроліном:



Вивчення ізотерм адсорбції показало утворення комплексу складу ML_3 , що б було не дивно для нативного ліганду. Але на поверхні комплекси такого складу ще не були зафіксовані. Вважалося, що значна відстань між закріпленими лігандами буде запобігати його утворенню. Для встановлення складу та будови закріпленого комплексу вивчені його електронні, Мессбауерівські спектри та спектри резонансного комбінаційного розсіювання. Останні два методи застосовані для вивчення КХМК вперше. Зокрема із Мессбауерівських спектрів встановлено, що комплекс на поверхні має ізомерний зсув 0.6 мм/с та квадрупольне розщеплення 0.24 мм/с. Такі параметри спектру однозначно вказують на утворення октаедричного комплексу заліза із хромофором FeN_6 , який має незначне викривлення, що підтверджує утворення на поверхні КХМК тріс-комплексу заліза із закріпленим фенантроліном.

Аліфатичні аміни

При вивченні комплексоутворення Cu^{2+} на поверхні амінопропілкремнезему встановлено переважне утворення комплексів з двома закріпленими аміногрупами. При мінімальних ступенях заповнення поверхні, можливо також утворення комплексів складу CuQ_3^{2+} . Цей висновок зроблено із результатів вивчення ізотерм адсорбції, розрахунків рівноваг комплексоутворення, електронних та ЕПР спектрів закріплених комплексів.

Bi- та тридентатні аліфатичні аміни ($En-SiO_2$ та $Dien-SiO_2$) закріплювали на поверхні як шляхом силанізації, так і ЗНП, табл.1. Як і для описаних вище лігандів, склад їх закріплених комплексів залежав від природи розчинника та типу аніону. Але в усіх вивчених системах переважали комплекси складу ML_2 .

Незалежно від природи розчинника (ДМФА, ацетонітрил чи вода) ліганди на поверхні En-SiO₂ та Dien-SiO₂, що отримані силанізацією кремнезему, утворюють з Cu(BF₄)₂ виключно біс-комплекси. Якщо використовували хлорид міді, то його адсорбція відбувалася до співвідношення M:L=1:1. Комплекси такого складу утворювалися лише у погано сольватуючих розчинниках, що не руйнують хлорокомплекси. Цей факт та значна специфічна залежність стабільності закріплених комплексів від природи аніону дали нам можливість припустити, що комплексоутворення на поверхні En-SiO₂ та Dien-SiO₂ описується тими ж рівняннями (5,6), що й з 2- та 8-АМХ. У табл. 7 наведено приклади розрахунків хімічної рівноваги на поверхні En-SiO₂, отриманого за схемою ЗНП, та хлориду міді у різних розчинниках.

Табл. 7. Логарифми констант рівноваги комплексів CuCl₂, що закріплені на поверхні En-SiO₂.

Розчинник	lgβ ₂₂	lgβ ₁₂
	(CuCl ₂) ₂ en ₂	CuCl ₂ en ₂
Ацетон	9.56	
Ацетонітрил	6.56	5.07
ПК	7.19	4.98
МЕТ	-	4.80
ДМСО	-	4.12
ДМФА	-	3.88

Порівняння даних наведених у табл. 7 з аналогічними для лігандів у розчині показує, що іммобілізація зменшує стабільність комплексів.

Таким чином, для En-SiO₂ та Dien-SiO₂, як і для раніше згаданого амінопропілкремнезему, характерним є підвищена стабільність біс-комплексів, що призводить до їх неступінчатого утворення.

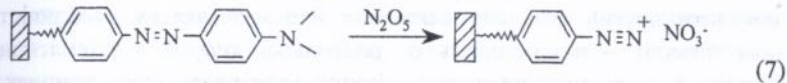
Цікаво зіставити властивості En-SiO₂ та Dien-SiO₂, що отримано одностадійно та шляхом ЗНП. Так Dien-SiO₂, отриманий силанізацією

кремнезему, утворює з Cu(BF₄)₂ виключно координаційно насичені октаедричні біс-комплекси із хромофором CuN₆, що характеризується смугою поглинання при 15200см⁻¹ та слідуючими параметрами спектру ЕПР: g_{II}=2.24; A_{II}= 175. Вказані комплекси не змінюють свої спектроскопічні характеристики при введенні в систему ацидолігандів, таких як: фторид — іодид, нітрит, ацетат, тіосульфат, тіоціанат, тощо. Це підтверджує заповнення координаційної сфери комплексу донорними групами закріпленого ліганду і вказує на реалізацію його максимальної дентатності. Як і в розчині, стабільність комплексів з Dien-SiO₂ вища, ніж En-SiO₂. Наприклад, введення етилксантогенату натрію призводить до руйнування комплексу міді з En-SiO₂ та її десорбції в розчин, тоді як комплекс із Dien-SiO₂ не руйнується. Зовсім інакше поведуться комплекси міді з En-SiO₂ та Dien-SiO₂, які отримані за схемою збирання на поверхні. Закріплений комплекс міді на Dien-SiO₂ лише незначно міцніший за En-SiO₂. Таку особливість поведінки Dien-SiO₂ можна пояснити тим, що закріплений ліганд не реалізує своєї повної дентатності. Тоді будова координаційних центрів на поверхні обох КХМК буде однаковою.

Азореагенти

Значну увагу було приділено розробці методу отримання КХМК, який містить прищеплену сіль діазонію. Це пов'язано із високою активністю зазначених груп, їх здатністю реагувати з широким спектром органічних сполук, у тому числі із багать-

ма ароматичними сполуками. Реакція азосполучення не торкається хелатуючого центру молекули, яка закріплюється, бо діазогрупа реагує з ароматичним кільцем. Нами розроблено альтернативний метод отримання солі діазонію на поверхні кремнезему через окиснення азосполук за схемою:



За реакцією (7) можна отримати максимально високу концентрацію закріплених груп. Как видно із схеми, запропонований метод дозволяє отримати прищеплену сіль діазонію одностадійно із стабільного проміжного модифікованого кремнезему. Суттєвою особливістю методу є можливість візуального контролю за проходженням реакції (7). Вихідний матеріал містить азосполуку на поверхні і тому інтенсивно забарвлений. Синтез активованого кремнезему відбувається з одночасним руйнуванням барвника і відповідним знебарвленням матеріалу. Проведення реакцій азосполучення з продуктом (7) знову викликає утворення інтенсивно забарвленого КХМК. В ІЧ спектрі діазокремнезему, крім того, присутня смуга поглинання з максимумом при 2286 см^{-1} , яка вказує на наявність солі діазонію на поверхні і підтверджує проходження реакції активування кремнезему за схемою (7).

Згідно запропонованої схеми синтезовані та охарактеризовані КХМК, що мають закріплені на поверхні відомі аналітичні реагенти: оксихінолін, арсеназо, морин та інші, табл.1. Вивчені їх хіміко-аналітичні властивості.

Фосфінсульфіди

Завдяки комплексу важливих властивостей певний інтерес становлять КХМК з прищепленими групами похідних фосфінсульфідів. Їх легко отримують шляхом обробки амінокремнезему розчином дифенілхлорфосфінсульфіду чи трихлорфосфінсульфіду. В останньому випадку різке зниження хімічної активності хлоридних груп у процесі їх заміщення дозволило отримати фосфортіотриамід, прищеплений через одну амідну групу. Перебіг реакції модифікування контролювали за елементним аналізом КХМК і за їх ЯМР спектрами високої роздільності. У ^{31}P ЯМР спектрах модифікованих кремнеземів присутні смуги з максимумами при 59 м.ч. (для дифенілфосфінсульфіду) і 77.5 м.ч. (для фосфортіотриаміду).

Селективність взаємодії закріплених лігандів із токсичними металами вказує на перспективність використання таких КХМК як адсорбентів для вилучення та визначення іонів Cd, Hg та Pb у водних розчинах.

З результатів, які наведено вище, витікає два загальних висновки: 1) стабільність закріплених комплексів, як правило, нижча, ніж у розчині, 2) більшість із вивчених КХМК, незалежно від методу їх синтезу, мають тенденцію до утворення біс-комплексів, в яких два закріплені ліганди зв'язані в один комплексний центр. Для закріпленого фенантроліну виявлено навіть тріс-комплекс. В той же час, комплекси еквімолярного складу не утворюються на поверхні навіть при надлишку металу у розчині. Перше спостереження досить легко пояснюється накладанням двох факторів: а) присутністю водневих зв'язків між донорними

атомами закріплених лігандів та силанольними групами SiO_2 , що знижують їх комплексоутворюючі властивості; б) значним об'ємом та поганою рухливістю спейсора, що зв'язує ліганд з носієм. Це призводить до виникнення стеричних обмежень, викривлення координаційного поліедра, зменшення його стійкості.

Щоб пояснити другий феномен, нагадаємо про визначальну особливість іммобілізованих лігандів – неможливість їх латеральної дифузії. Систематичне утворення центрів, в яких два закріплених ліганди утворюють один комплекс, вказує на високу густину закріпленого шару. Наприклад, для утворення біс-комплексу міді з закріпленим на поверхні пропіламіном, сусідні ліганди повинні знаходитися на поверхні не далі, ніж 1 нм. Тому, аналізуючи склад комплексу на поверхні, можна оцінювати середню відстань між закріпленими групами. А дослідивши характер зміни густини закріплених груп в залежності від загальної концентрації, можна встановити їх топографію.

У своєму дослідженні ми використали цей факт і вивчили як концентрація закріплених груп впливає на склад, стабільність та будову закріплених комплексів. Для дослідження використали КХМК з монодентатними лігандами – амінопропіл кремнезем (АП- SiO_2). Для знаходження визначальних чинників вивчали КХМК, що різнилися концентрацією закріплених груп, умовами синтезу (використовували дита триетоксисилани, проводили додаткову обробку КХМК малими силанізуючими реагентами), площею поверхні носія (S), розміром пор (d) та розміром кременеземних часток (D), табл.8.

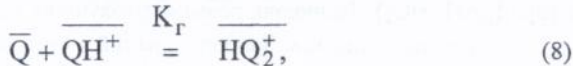
Табл.8 Деякі фізико-хімічні властивості амінопропілкремнеземів.

№	Носій	S, м ² /г	D, μм	d, нм	C _L , μмоль/м ²	Константи протонізації		Константи компл-утвор.
						pK _H	pK _G	pK _{CuL2}
1	Аеросил	135	0.03	0	1.04	5.34	2.4	7.75
2	-//-	135	0.03	0	1.19	5.83	3.16	
3*	-//-	175	0.02	0	1.54	6.17	3.7	
4	-//-	135	0.03	0	1.83	5.65	2.84	7.92
5	-//-	115	0.03	0	3.13	6.49	3.51	7.90
6	-//-	175	0.02	0	2.45	6.65	3.2	7.6
7	-//-	130	0.03	0	4.31	7.58	2.58	7.80
8	-//-	74	0.05	0	11.89	7.8	2.97	7.83
9	Сілікагель	300	5-40	5-10	2.23	7.15	-	7.11
10	-//-	300	40-100	5-10	2.60	6.50	3.42	
11	-//-	300	100-250	5-10	2.33	6.59	2.82	7.54
12	Силохром	120	200-400	30-50	2.17	6.55	3.72	
13*	Аеросил	175	0.02	0	2.46	7.11	-	

* – амінокремнеземи додатково оброблені малими силанізуючими реагентами: триметилсилілімідазолом (зразок 3) чи гексаметилдисилазаном (зразок 13).

При вивченні протолітичних властивостей закріплених амінів було встановлено, що їх властивості суттєво різняться із аналогами у розчині: маючи однакову хімічну природу та спектроскопічні властивості вони відрізняються основністю. Частина груп має високу, а частина низьку спорідненість до протонів, табл.8. Причому диференціація з'являлась під час проходження реакції протонізації.

Єдине пояснення такому ефекту – вплив акцепторних властивостей протонованої аміногрупи на своє найблище оточення. Але допустити, що цей вплив реалізується через систему хімічних зв'язків σ -типу, якими донорний фрагмент зв'язано з поверхнею, неможливо. Інший механізм – система водневих зв'язків між сусідніми аміногрупами – вимагає їх близького розташування. Вивчення реакцій комплексоутворення із закріпленими групами показало таку можливість. Тому наявність двох констант протолітичних рівноваг закріплених амінопропільних груп ми інтерпретуємо як проходження двох реакцій: протонізації закріплених амінопропільних груп, з константою K_H та їх асоціації (гомосполучення), за схемою (8):



Результати розрахунків K_H и K_r наведені в табл. 8. Загальне зниження основності закріплених амінопропільних груп у порівнянні із розчином добре пояснюється впливом слабокислотних силанольних груп. Дійсно, як свідчать данні табл.8, спостерігається близька до лінійної залежність $\lg K_H$ від концентрації (C_L):

$$\lg K_H = 4.62 + 0.64 C_L \text{ (коефіцієнт кореляції } r = 0.88) \quad (9)$$

Збільшення K_H із підвищенням C_L (тобто із зменшенням концентрації силанольних груп) показує, що ця константа є умовною у відношенні концентрації силанольних груп.

Константи асоціації практично не залежать від типу кремнезему та концентрації закріплених груп, табл. 1 та 8. Це свідчить про те, що зміна загальної концентрації закріплених груп не впливає на відстань між ними. Тобто на поверхні АП-SiO₂ закріплені групи мають кластерну (острівкову) топографію. Підтвердженням цього є постійність значень констант комплексоутворення амінокремнеземів, незалежно від C_L , табл.8.

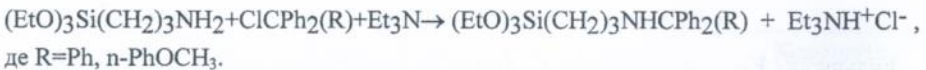
Зіставлення даних визначення складу та стабільності комплексів на поверхні різних носіїв показало, що геометрія їх поверхні не суттєво впливає на властивості КХМК. Різноманітність вивчених об'єктів та виявлені загальні закономірності процесів комплексоутворення КХМК свідчать про те, що кластерний механізм заповнення поверхні є основним механізмом при взаємодії силанів із кремнеземом. На нашу думку, загальність кластерного механізму пояснюється накладанням ряду факторів, основні з яких: розповсюдженість змішаної схеми іммобілізації силанів, що включає їх олігомеризацію за схемою (2) та закріплення за схемою (1).

Додатковий ефект, що сприяє кластерній топографії закріплених лігандів, – автокаталіз реакції іммобілізації біфункціональних донорних силанів.

КХМК із некластерною топографією.

При кластерному розподілі закріплених лігандів їх густина і концентрація не мають лінійного зв'язку. Тому неможливо впливати на густину груп через зміну концентрації силану, що додається до кремнезему з метою його модифікування. При цьому змінюється лише частка поверхні, що вкрита комплексоутворюючими групами.

Нами вперше запропоновано схему отримання амінокремнезему із ґраткоподібним характером розподілу закріплених груп. Ми виходили із міркувань, що при силанізації кремнезему амінопропілсиланом утворюється КХМК, відстань між прищепленими групами в якому визначається лінійним розміром амінопропільного радикалу. Щоб збільшити цю відстань, необхідно збільшити ефективний розмір силану. Це легко досягти шляхом блокування аміногрупи силану об'ємною молекулою. Після іммобілізації та деблокування отримують АП–SiO₂ із низькою густиною закріплених груп (рАП–SiO₂). Змінюючи розміри блокуючих реактивів можна впливати на густину закріплення силанів. Запропонований метод має додатковий позитивний ефект, пов'язаний із неможливістю утворення водневого зв'язку між аміногрупою силану та силанольною групою кремнезему, що сприяє статистичному механізму іммобілізації. Для реалізації запропонованого підходу було отримане третільне (трифенілметанове) похідне γ -амінопропілтриетоксисилану (Tr-SiO₂) згідно схеми:



Синтез КХМК та деблокування аміногруп приведені на рис.2.

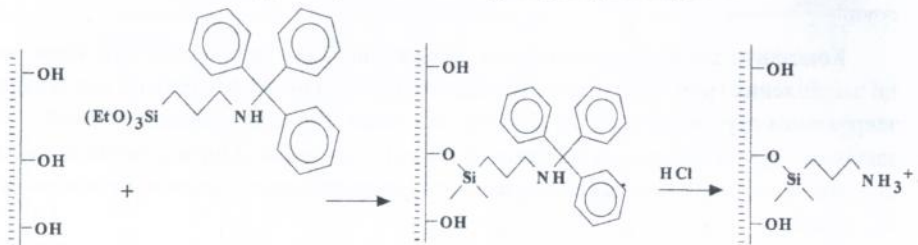


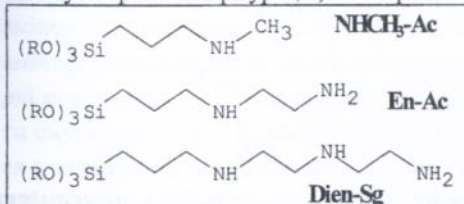
Рис. 2. Схема синтезу амінокремнезему із низькою густиною закріплених груп.

Для контролю за проходженням реакції застосували ІЧ спектроскопію, елементний та функціональний аналіз аміногруп. При проведенні реакції депротекції у спектрі рАП–SiO₂ зникають смуги поглинання при 3100–3000 см⁻¹, що відносяться до $\nu_{\text{C-H}}$ третільної групи, дві інтенсивні смуги при 1490 та 1449 см⁻¹, що відповідають $\nu_{\text{C=C}}$, а також характеристичне коливання при 706 см⁻¹. У спектрі рАП–SiO₂ з'являється смуга при 3750 см⁻¹, що характерна для ізольованих сила-

нольних груп. Її присутність відрізняє рАП-SiO₂ від амінокремнеземів, що отримані іншими шляхами і не мають вільних силанольних груп. За даними елементного аналізу концентрація груп, закріплених на поверхні Tr-SiO₂, складає 1 μмоль/м². Незначна різниця між діаметром третильної групи (1.1 нм) та середньостатистичною відстанню між прищепленими на Tr-SiO₂ групами (1.3 нм) вказує на максимально густе покриття поверхні Tr-SiO₂. Після проведення реакції зняття захисту, концентрація закріплених груп не змінюється, так само як не змінюється характер їх розподілу на поверхні. Але тепер закріплені групи мають значно менший ефективний розмір і прищеплений шар вже не є максимально густим, хоч і зберігає граткоподібну топографію із середньою відстанню між сусідніми лігандами в 1.1–1.3 нм. Відстань між силанольними групами на поверхні повністю дегідратованого кремнезему становить 0.7 нм. Тому поверхню рАП-SiO₂ можна змоделювати як ґратку силанольних груп, де кожна четверта група заміщена на амінопропілну. Комплексоутворюючі та протолітичні властивості граткоподібного та кластерного КХМК відрізняються. Наприклад, значна відстань між сусідніми лігандами на поверхні рАП-А запобігає їх асоціації. Тому протолітичні властивості амінокремнеземів із граткоподібним розподілом закріплених груп описується за допомогою лише однієї константи, табл. 1, рис. 3. Зафіксовано також утворення комплексів міді еквімолярного складу.

Розрідженість закріплених груп на рАП-А дозволяє проводити його хімічну обробку, наприклад, малими силанізуючими реагентами з метою отримання хроматографічних мультифаз некластерної будови; здійснювати реакції ЗНП із високим ступенем перетворення. Нами також доведено, що гідрофобне оточення каталітично-активного комплексу фталоціаніду кобальту із закріпленими амінопропілними лігандами підвищує його активність.

Ще один варіант регулювання густини закріпленого шару базується на особливостях будови закріпленого шару. Відомо, що аміни утворюють водневі зв'язки із силанольними групами кремнезему. Тому оптимальною геометрією таких лігандів має бути транс-конфігурація, як зображено на схемі.



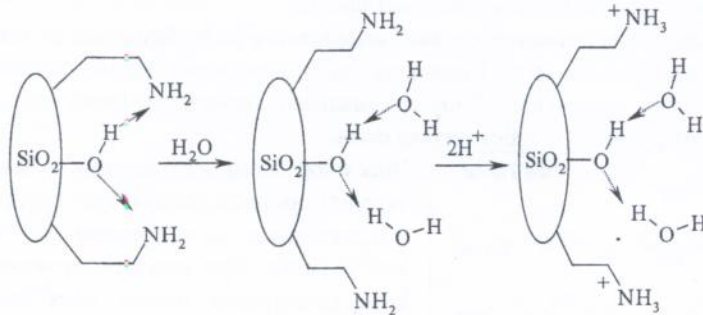
Внаслідок цього відстань між точками закріплення таких сполук буде зростати у відповідності із зростанням їх лінійних розмірів. При комплексоутворенні із-за хелатування металу ефективний розмір закріпленого ліганду зменшується тим більше, чим вища його

дентатність. Тому на поверхні кремнезему будуть утворюватися координаційні центри, густина яких буде залежати від дентатності закріпленого ліганду. У повній відповідності до цієї схеми змінюються параметри спектрів ЕПР закріплених комплексів міді. Для амінопропіл- та метиламінопропілкремнеземів спектри мають погану роздільність, навіть при низьких ступенях заповнення поверхні комплексами. У комплексів з En-AC спектри набагато кращі, спостерігається надтонка структура

($g_{II}=2.27$, $A=171$). Для комплексів із Dien-Sg якість спектрів не поступається розчинам індивідуальних сполук ($G_{II}=2.24$, $A_{II}=175$). Це вказує на просторову ізоляцію парамагнітних центрів на поверхні. Висока якість спектру ЕПР та координаційна ненасиченість закріпленого комплексу міді із En-SiO₂ відкриває перспективи використання сполуки у створенні сенсорів для селективного визначення донорних молекул різної природи.

Методи впливу на геометрію закріпленого шару

Геометрія закріплених функціональних груп є одним з факторів, що істотно впливає на властивості хімічно модифікованих кремнеземів. Для кремнеземів, що містять моношар закріплених груп, можна припустити два крайніх випадки: а) щіткоподібна чи збуджена геометрія – коли функціональна група максимально віддалена від поверхні носія; б) арочна чи колапсована геометрія – коли функціональна група знаходиться безпосередньо біля поверхні. Для гідрофільних молекул більш переважним буде колапсований стан. Наші дослідження підтверджують цю тезу. Дійсно, у більшості вивчених випадків спостерігається утворення біс-комплексів, які через геометричні умови мають колапсовану будову. Іноді навіть вдається спостерігати участь силанольних груп у формуванні координаційного вузла. Колапсована будова закріпленого шару обумовлена наявністю водневих зв'язків між силанольними та закріпленими аміногрупами. Відомо, що навіть після протонування закріплених лігандів їх колапсована геометрія зберігається. Ми припустили, що це зумовлено неповною гідратацією закріпленого шару. Дійсно, при комплексоутворенні чи протонуванні закріплені аміногрупи утворюють угруповання, із гідрофобним оточенням (його формують алкільні спейсори, що зв'язують функціональну групу з поверхнею), аналогічні тим, що зображені на схемі (9) зліва.



Щоб це перевірити були створені умови, що сприяють максимальній гідратації поверхні. КХМК витримувався при 40°C у водному розчині HCl протягом 12 годин, після чого вивчали його властивості. Було встановлено, що після такої обробки протолітичні властивості амінопропілкремнезему адекватно описувалися одною константою рівноваги. Крім того, енергетична неоднорідність різних аміногруп зменшувалася, рис.3. Причому, лінійна кореляція між концентрацією аміногруп на поверхні та константою їх протонізації зберігалася:

$$\lg K_H = 5.59 + 0.60 C_L \quad (r = 0.97),$$

(10)

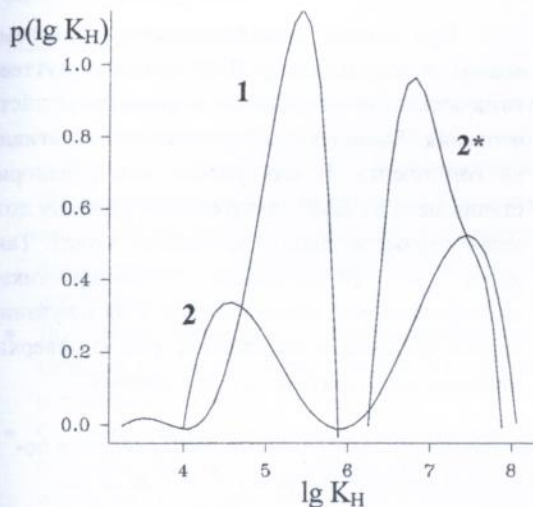


Рис. 3. Диференціальні функції розподілу аміногруп, закріплених на поверхні кремнезему за логарифмами констант протонізації: 1 – рАП-SiO₂; 2 – АП-SiO₂, 2* – той же зразок після циклу нагрівання – охолодження.

Як вказувалося раніше, в ¹³C та ³¹P спектрах ЯМР “високої роздільності у твердому тілі” повітряно-сухих КХМК спостерігаються широкі погано розділені мультиплети. Щоб встановити причину розширення піків, спектри ЯМР були записані при різних температурах, від 300 до 180 К. Зниження температури не викликало подальшого розширення сигналів. Це вказує на те, що погана якість спектрів пов'язана із хімічною неоднорідністю оточення амінофосфонових груп. Крім того, що піки у спектрах ЯМР уширені, вони ще й розщеплені. Наприклад, у ¹³C спектрі аміноді-(метиленфосфонові) кислоти (табл.1, № 27) та багатьох інших закріплених амінофосфонових кислот легко спостерігати розщеплення поглинання при 50 м.ч. на дві компоненти. У ³¹P спектрі того ж КХМК вдається виявити навіть три компоненти смуги при 10 м.ч. Необхідно нагадати, що синтез закріпленого ліганду проводився таким чином, що тільки деякі з атомів вуглецю були збагачені на ізотоп ¹³C (див. табл.1). Тому в ЯМР спектрах закріплених амінофосфонових кислот на ядрах ¹³C та ³¹P, повинні спостерігатися синглети. Для з'ясування причин розщеплення сигналів, спектри ¹³C ЯМР були записані при різній тривалості збуджуючого імпульсу, рис.4. Як видно із наведених на рис.4 спектрів, інтенсивність розщеплених піків змінюється не симбатно і причиною тому є різний час релаксації атомів вуглецю, що породжують такі сигнали. З цього слідує, що піки при 44 та 53 м.ч. відносяться до

Це дало змогу зробити заключення про зміну геометрії прищепленого шару після відповідної гідратації КХМК, схема (9) справа. Важливо відмітити, що після повної гідратації на поверхні амінокремнезему зафіксовано утворення комплексів міді лише еквімолярного складу. Це повністю співпадає із висунутою моделлю.

Дослідження спектрів ЯМР закріплених амінофосфонових кислот та їх комплексів вказує на те, що вони є ще одним прикладом щіткоподібної геометрії закріпленого шару.

метиленових ланцюгів з різним хімічним оточенням і, відповідно, з різною рухомістю.

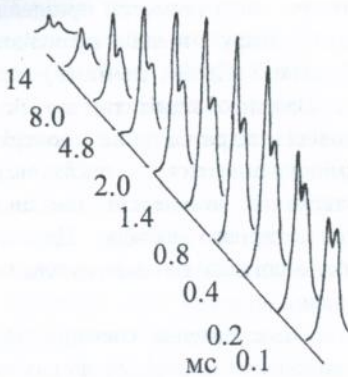


Рис.4. Спектри ЯМР ^{13}C аміноді-(метиленфосфонові) кислоти, закріпленої на поверхні кремнезему, що записані з різною тривалістю імпульсу від 0.1 до 28 мс.

Розщеплення сигналу в спектрах ЯМР амінофосфонових кислот, його значна напівширина для сухого КХМК, та різке звуження сигналу при гідратації кремнезему дало нам змогу запропонувати модель будови закріпленого шару амінофосфонових кислот: на поверхні повітряно-сухого КХМК одна з фосфонових груп закріпленої молекули утворює водневий зв'язок з силанольною групою поверхні SiO_2 , а друга залишається вільною. Така будова закріпленого шару пояснює різне хімічне оточення метиленових ланцюгів та їх нееквівалентність. При гідратації кремнезему слабкі водневі зв'язки фосфонових груп з SiO_2 розриваються і закріплена молекула набуває здатності до вільного обертання, рис. 5.

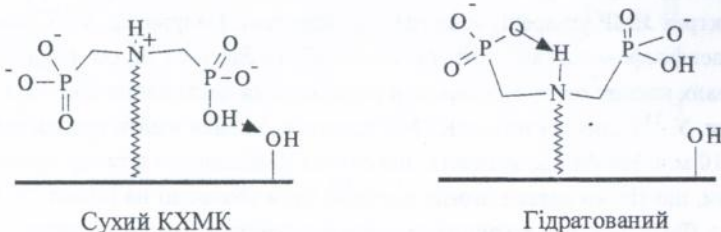


Рис.5. Модель будови закріпленого шару амінодіфосфонові кислоти на поверхні повітряно-сухого та максимально гідратованого кремнезему.

Цікаво нагадати, що закріплені амінофосфонові кислоти утворюють переважно комплекси еквімолярного складу, що добре узгоджується із запропонованою схемою. Особлива поведінка КХМК цього класу можливо викликана кислотним

характером закріпленого шару і, відповідно, відсутністю міцних водневих зв'язків з силанольними групами.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ

- Розроблені методи синтезу та вперше отримані кремнеземи з ковалентно закріпленими комплексоутворюючими групами різних класів: полідентатні аліфатичні та гетероциклічні аміни (10), похідні гідроксамових кислот різної природи (12), азореагенти (5), фосфорорганічні комплексонони (8), фосфінсульфіди (2), фталоціаніди (7), порфірини (3). Концентрація закріплених груп та їх хімічна індивідуальність доведена з використанням мультиелементного та функціонального аналізу, з результатів рН-метричних та спектроскопічних досліджень.
- Досліджені процеси комплексоутворення названих кремнеземів з солями міді, паладію, кобальту, заліза, ванадію (V), деякими лантанідами у ряді неводних розчинників та воді.
- Систематично вивчено вплив умов синтезу, концентрації закріплених груп, їх розподілу на поверхні, природи кремнеземного носія та його геометрії на протолітичні і комплексоутворюючі властивості амінокремнеземів.
- Досліджено вплив дентатності аліфатичного аміну, наявності акцепторних та донорних замісників на склад, будову та стійкість закріплених комплексів міді.
- З використанням фізико-хімічних та спектроскопічних методів, в тому числі, електронної спектроскопії дифузного відбиття; ІЧ спектроскопії з Фур'є перетворенням, ^{31}P та ^{13}C ЯМР спектроскопії високої роздільності для твердого тіла, спектроскопії ЕПР, резонансної спектроскопії комбінаційного розсіювання та мас-спектрометрії вивчено склад та будову закріплених комплексів.
- З використанням спектроскопії ЯМР вивчена динаміка поведінки деяких закріплених амінофосфонових кислот, встановлено вплив ступіні гідратації поверхні на властивості цих КХМК.
- Запропонована модель будови закріпленого шару, що містить молекули донорної природи та вивчені особливості їх поведінки в залежності від ступеня гідратації кремнезему.
- Розроблено механізм регулювання густини закріпленого шару.
- Вивчена можливість використання методу комбінаторної хімії для оптимізації синтезу хімічно модифікованих кремнеземів.
- З використанням ЯГР та резонансної КР-спектроскопії показана можливість утворення тріс-комплексів на поверхні КХМК.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

- Встановлено, що найважливішими чинниками, які знижують ступінь перетворення закріплених груп в реакціях збирання на поверхні є: 1) блокування функціональних груп поверхнею кремнезему (зниження їх доступності); 2) зниження ступенів свободи функціональних груп (фіксованість лігандів на носії); 3) особ-

ливість топографії закріплених груп (домінування острівного розподілу закріплених груп); їх геометрії (колапсовані структури).

- Властивості комплексоутворюючих кремнеземів визначаються не тільки природою закріплених функціональних груп, але і їх топографією. Доведено, що переважна більшість сполук такого типу має кластерний характер розподілу закріплених груп, а іммобілізований шар – колапсовану геометрію. Це впливає на процеси комплексоутворення таким чином, що на поверхні більшості КХМК домінують комплекси складу ML_2 .
- Комплексоутворюючі властивості більшості КХМК не є функцією концентрації закріплених груп і тому стійкість комплексів на поверхні визначається тими ж чинниками, що і комплексів у розчині. Протолітичні ж властивості амінокремнеземів лінійно залежать від ступеня заповнення поверхні носія модифікатором.
- Показано, що з використанням протекторних груп можна отримати амінокремнезем, який має ґраткоподібну топографію закріплених груп із середньою відстанню між ними у 1,2 нм. Протолітичні та комплексоутворюючі властивості такого КХМК суттєво відрізняються від тих, що отримані звичайним шляхом. На таких кремнеземах не спостерігається асоціація лігандів, їх протолітичні властивості описуються так само, як і амінів у розчині. Відмічено утворення комплексів еквімолярного складу.
- Показано, що закріплені групи амінофосфонових кислот мають різну рухливість на поверхні сухого кремнезему та кремнезему, зануреного у розчин. В останньому випадку спостерігається вільне обертання ліганду. Стан гідратного шару кремнезему впливає також на геометрію закріплених амінопропільних груп і, відповідно, на їх комплексоутворюючі властивості. Зокрема зафіксовано утворення комплексів еквімолярного складу і відсутність гомосполучення закріплених груп. Зроблено припущення про сіткоподібну геометрію протоніваних груп закріпленого шару.

Основний зміст роботи викладений у публікаціях:

1. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности.-Харьков:Фолио, 1997.-240с.
2. Трофимчук А.К., Зайцев В.Н., Глуценко Л.В. Сорбционные свойства химически модифицированных кремнеземов // Проблемы химии комплексонов.- Калинин: КГУ, 1985. - С. 75-81.
3. Скопенко В.В., Зайцев В.Н., Трофимчук А.К. Состояние исследований процессов комплексообразования на поверхности химически модифицированных кремнеземов // Проблемы химии комплексонов.-Калинин: КГУ, 1985.- С. 54-59.
4. Скопенко В.В., Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Бугаевский А.А. Состав и устойчивость аминотетил-хинолиновых комплексов $Co(II)$ и $Cu(II)$, закрепленных на поверхности аэросила // Журн. неорг. химии.-1987.-Т.32, №7.-С. 1626-1631.

5. Зайцев В.Н., Соложенкин П.М., Семикопный А.И., Вовк Д.Н., Бокай Е.А. Комплексы меди с азотсодержащими гетероциклами закрепленными на поверхности кремнезема по данным ЭПР спектроскопии // Укр. хим. журн.-1990.-Т.56, №4.-С. 348-350.
6. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д. Выбор модели для описания равновесий комплексообразования CoCl_2 с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде // Журн. неорг. химии.-1990.-Т.35, №6.-С. 1569-1574.
7. Лишко Т.П., Глущенко Л.В., Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Донская Н.Д. Процессы комплексообразования на кремнеземах, химически модифицированных аминами различной дентатности // Журн. физ. химии.- 1991.-Т.65, №11.-С. 2996-3004.
8. Zaitsev V.N., Kolomiets L.I., Elskaya A.V., Skopenko V.V., Evans J. Covalent Immobilisation of Immunoglobulin on the Wafer Surface for Immunosensor Bioreselective Matrix Construction // *Analyt. Chim. Acta.*- 1991.- V.252. -С. 1-6.
9. Зайцев В.Н., Донская Н.Д. Комплексообразование CuCl_2 на поверхности аминопропилаэросилов с различной концентрацией закрепленных групп // Укр. хим. журн.- 1992.-Т.58, №11.-С. 972-976.
10. Zaitsev V.N., Kadenko I., Strelko V.V., Skopenko E.V. Low Charge Large Anion Immobilisation for the Preparation of Selective Caesium Adsorbents // *Analyt. Chim. Acta.*- 1992.- V.256. -P. 323-329.
11. Zaitsev V.N., Skopenko V.V., Gluschenko L.V. 1,10 Phenantroline and 2,2' Dipyridyl Supported Silicas // *Chemically Modified Surfaces* / By eds. Mottula.A., Steinmetz J.R. - Amsterdam.: Elsevier, 1992. -P. 397.
12. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Мерный С.А., Донская Н.Д., Чистякова Л.Н. Кислотно-основные свойства кремнезёмов, химически модифицированных аминогруппами // Укр. хим. журн.- 1993.- Т.59, №9. -С. 910-917.
13. Скопенко В.В., Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Мерный С.А., Коняев Р.С. Связь между моделями, описывающими сорбцию малых частиц химически модифицированными кремнеземами. 1. Модели химических реакций и фиксированных полидентатных центров // Журн. физ. химии.- 1993.- Т.67, №4. -С. 728-733.
14. Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Коняев Р.С. Комплексообразование Co(II) , Ni(II) , Cu(II) с 2,2-дипиридиллом и 1,10-фенантролином закрепленными на поверхности аэросила // Журн. неорг. химии. -1993. -Т.38, №6. -С. 1023-1028.
15. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Мерный С.О. Вивчення стану протіонів в адсорбційному шарі комплексоутворюючих кремнезёмів з прищепленими аміногрупами // Доповіді АН України.- 1994.- №3. -С. 135-139.
16. Печеный А.Б., Калибачук В.А., Зайцев В.Н. Взаимодействие некоторых порфириновых комплексов кобальта (II) с аминокремнезёмом.- *Функционал.матер.*- 1994.- Т.1, № 2 -С. 119-123.
17. Зайцев В.Н., Скопенко В.В., Холин Ю.В., Донская Н.Д., Мерный С.О. Аминокремнезём с решеточным распределением закрепленных групп // Журн.общ. химии.- 1995.- Т.65, № 4. -С. 529-537.

18. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Зайцева Г.Н., Василик Л.С., Мерный С.А. Комплексообразование в адсорбционных слоях кремнезёмов с привитыми группами аминодифосфорных и аминодифосфорных кислот // Журн. неорг. химии. - 1995. - Т.40, № 2. - С. 275-283.
19. Зайцев В.Н., Каденко И.Н., Василик Л.С., Олейник В.Д. Природный цеолит - клиноптилолит как адсорбент для извлечения радионуклидов и солей тяжелых металлов // Изв. Вузов. - 1995. - Т. 38, № 4-5. - С. 40-45.
20. Kalibabchuk V.A., Zaitsev V.N. Polymer materials for medical purposes // Functional Mater. - 1995. - Т.2, N 1. - P. 16-22.
21. Zaitsev V.N., Vassilik L.S., Evans J., Brod A. The silicas chemically modified with amino-di(methylene phosphonic) and ethylenediamine-di(methylene phosphonic) acids // Functional Mater. - 1995. - Т.2, N 1. - P. 33-39.
22. Zaitsev V.N., Oleynic V.D., Skopenko V.V., Antoschuk V.V. Copper (II) complexes on silica surfaces with covalently bonded methylamino and ethylenediamino silanes // Functional Mater. - 1995. - Т.2, N 1. - P. 69-74.
23. Печеный А.Б., Бударин В.Л., Зайцев В.Н., Калибачук В.А. Особенности взаимодействия фталоцианиновых комплексов кобальта (II) с функциональными органокремнеземами // Теорет. и эксперим. химия. - 1995. - Т.31, № 5. - С. 303-307.
24. Холин Ю.В., Мерный С.А., Зайцев В.Н. Численный анализ энергетической неоднородности комплексообразующих кремнезёмов // Журн. физ. химии. - 1996. - Т. 70.-№ 6. - С. 1101-1107.
25. Калибачук В.А., Зайцев В.Н., Войцеховская О.М., Подгорный А.В. Оксимы диальдегидцеллолозы и их хелатирующая способность по отношению к некоторым металлам // Коорд. химия. - 1996. - Т.22.- № 5. - С. 404-405.
26. Холин Ю.В., Зайцев В.Н., Мерный С.А., Варзацкий О.А. Комплексообразование Si^{2+} с алифатическими аминами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // Журн. неорг. химии. - 1995. - Т.40. - № 8. - С. 1325-1330.
27. Печеный А.Б., Зайцев В.Н., Калибачук В.А. "Высокоорганизованные слои порфириновых и фталоцианиновых комплексов кобальта(II) координационно связанных с модифицированными кремнеземами // Авторефераты докладов 1-й Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии". - Ч.2. - С.-Петербург.:Изд-во С.-Петербур. ун-та.- 1996. - С. 289-291.
28. Олейник В.Д., Зайцев В.Н., Скопенко В.В. Влияние линейных размеров хелатирующих групп и их дентатности на состав и топографию парамагнитных центров на SiO_2 // Авторефераты докладов 1-й Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии". - Ч.2. - С.-Петербург.:Изд-во С.-Петербур. ун-та.- 1996. - С. 277-280.
29. Zaitsev V.N., Bergbreter D.E. Combinatorial synthesis as a new approach for silica supported metal binding agents and sensors preparation // Авторефераты докладов 1-

- й Международной конференции "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии". - Ч.2. - С.-Петербург.:Изд-во С.-Петербург. ун-та.- 1996. -С. 209-212.
30. Zaitsev V.N. Regular topology NH₂ bonded phases.// In book: Chemically modified Surfaces. Recent development. / J.J. Pesek, M.T. Matuska, R.R. Abuelafya Eds. Cambridge.: The Royal Soc. of Chem., 1996. - P. 113-124.
31. Сумская Н.Р., Холин Ю.В., Зайцев В.Н. Микроколоночная фронтальная высокоэффективная жидкостная хроматография хлорида меди (II) на кремнеземе, химически модифицированном аминодифосфоновой кислотой. // Журн.физ. химии.- 1997.-№5. -С.905-910.
32. Зайцев В.Н. Кремнеземы с ковалентно закрепленными азотсодержащими гетероциклами // Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов.-Харьков:Фолио, 1997.-С.49-78.
33. Зайцев В.Н. Кремнеземы с привитыми комплексонами // Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов.-Харьков:Фолио, 1997.-С.85-103.
34. А.С. №1605192 СССР, МКИ G 01 N 31/22. Способ люминесцентного определения европия / Р.Ф.Воронина, В.Н.Зайцев, В.Н.Рунов, В.В.Скопенко, А.К.Трофимчук (СССР).-№ 4162258/31-26; Заявлено 17.12.86; Опубл. 07.11.90, Бюл. № 41.-4с.
35. А.С. №1581374 СССР МКИ В 01 J 20/00. Сорбент на основе кремнезема и способ получения сорбента на основе кремнезема / В.В.Скопенко, Л.В.Глущенко, В.А.Калибачук, В.Н.Зайцев, А.Д.Гарновский, А.В.Боцман, И.В.Романова (СССР).- № 4190357/31-26; Заявлено 03.02.87; Опубл. 30.07.90, Бюл. № 28.-7с.
36. А.С. №1613129 СССР МКИ С 01 В 33/12. Способ получения кремнезема, модифицированного эфиром фосфоновой кислоты / В.В. Скопенко, В.Н.Зайцев (СССР) - № 4393691/26; Заявлено 01.02.88; Опубл. 15.12.90, Бюл. № 46.-8с.
37. А.С. №1613130 СССР МКИ В 01 D 15/08. Способ получения сорбента для извлечения ионов металлов из растворов / В.Н.Зайцев, С.В. Гуцалок, В.В.Скопенко (СССР).-№ 4372773/31-26; Заявлено 01.02.88; Опубл. 15.12.90, Бюл. № 46.-8с.
38. А.С. № 1839166 СССР МКИ С 01 В 33/12. Способ получения кремнеземов, химически модифицированных арилдиазониевыми группами / В.Н. Зайцев, О.А.Варзацкий, Т.Н. Котко (СССР).-№ 4700240/26; Заявлено 05.06.89; Опубл. 30.12.93, Бюл. № 48-47.-10с.
39. Патент Российской Федерации № 2032449 МКИ В 01D 39/02, В 01 J 20/18, 20/20, С 02 F 1/28. Сорбирующе-фильтрующий материал бытового фильтра "ИФКУШ"/ Б.Е.Есипенко, В.Н.Зайцев (СССР).-№ 4911278/26; Заявлено 08.01.91; Опубл. 10.04.95, Бюл. № 10.-8с.

40. Скопенко В.В., Зайцев В.Н. Особенности процессов комплексообразования на поверхности ХМК // Рефераты докладов и сообщений XIU Менделеевского съезда по общей и прикладной химии.- Ч.1.-М.:Наука.-1989.- С.126.
41. Zaitsev V.N., Skopenko V.V., Kadenko I.N. Contaminated water purification with inorganic ion-exchangers specially designated for radioactive elements adsorption // XV Менделеевск. съезд по общей и приклад. Химии.-Т.1.- Минск: Навука і техника.- 1993.- С. 407-408.
42. Soukhan V.V, Zaitsev V.N., Vassilik L.S. Modification of Water Surface with denaturated DNA for biosensors development // European conference on analytical chemistry "Euroanalysis VIII".- Edinburg (UK).- 1993.- PI 14.
43. Zaitsev V.N., Fritsky I.O., Kadenko I.N. Contaminated water purification using inorganic ion-exchanges specially designed for radioactive element adsorption // European conference on analytical chemistry "Euroanalysis VIII".- Edinburhg (UK).- 1993.- PG 31.
44. Zaitsev V.N., Gorlova E.Yu., Oleinik V.D., Pecheny A.B., Skopenko V.V. Silicas with chemically bonded ligands for chemical opto-sensors development / 2nd European Conference on optical chemical sensors and biosensors.- Firenze (Italy).- 1994.- P.178.
45. Zaitsev V.N., Skopenko V.V., Donskaya N.D. Regular topology NH_2 -bonded phase // XIII European Chemistry at Interfaces Conference. - Kyiv (Ukraine).- 1994.-P. 84.
46. Zaitsev V.N., Skopenko V.V. New silica-based ion exchangers with covalently immobilized aminophosphonic acids // International Symposium on Chromatography. - Yokohama (Japan).- 1995.- P.236.
47. Oleynik V.D., Zaitsev V.N., Volkov S.N., Zub V.Y. Structura and topography of copper complexes with multidonor aliphatic amines covalently fixed on silica // 12 Conf. Physical Methods in Coord. and Supramol. Chem. - Chisinau (Moldova).-1996.-P.90.
48. Zaitsev V.N., Skopenko V.V. From Supported Metals to Immobilized Complexes. The Way to Increase Catalytic Selectivity // 36 th IUPAC Congress. - Geneva (Switzerland).-1997.- P.477.
49. Kovalchuk T.V., Zaitsev V.N. Mixed ligands La complexes covalently bonded to silica // Intern. Conf. of f-elements. - Paris (France).-1997.-P.504.

Зайцев В.М. Комплексоутворюючі кремнеземи: синтез, будова закріпленого шару, хімія поверхні.- Монографія.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. - Київський університет імені Тараса Шевченка, Київ, 1997.

Дисертацію присвячено питанням створення нових функціоналізованих матеріалів з хімічно зміненою природою поверхні – комплексоутворюючим хімічно модифікованим кремнеземом (КХМК). В дисертації розглядаються методи їх отри-

мання, властивості, будова закріпленого шару, хімія поверхні. Пропонуються методи визначення та впливу на топографію заріпленого шару, його геометрію. Розглядається можливість застосування методів комбінаторної хімії для оптимізації методів синтезу КХМК. Застосовується метод кількісного фізико-хімічного аналізу з метою встановлення складу та стабільності закріплених комплексів. Аналізується можливість застосування КХМК як адсорбентів, хроматографічних фаз, селективних каталізаторів, чутливих матриць сенсорів.

Ключові слова: комплекси металів, кремнеземи, хімічно модифіковані кремнеземи, топографія, хімічні сенсори, адсорбенти.

Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя, химия поверхности. – Монография.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01. - неорганическая химия.- Киевский университет имени Тараса Шевченко, Киев, 1997.

Диссертация посвящена вопросам создания новых функционализированных материалов с химически измененной природой поверхности – комплексообразующим химически модифицированным кремнеземам (КХМК). В диссертации рассматриваются методы их получения, свойства, строение привитого слоя, химия поверхности. Предлагаются методы определения и влияния на топографию закрепленного слоя, его геометрию. Рассматривается возможность использования методов комбинаторной химии с целью оптимизации методов синтеза КХМК. Используется метод количественного физико-химического анализа с целью определения состава и стабильности закрепленных комплексов. Анализируется возможность использования КХМК как адсорбентов, хроматографических фаз, селективных катализаторов, чувствительных матриц сенсоров.

Ключевые слова: комплексы металлов, кремнеземы, химически модифицированные кремнеземы, топография, химические сенсоры, адсорбенты

Zaitsev V.N. Complexing silica gels: synthesis, structure of bonded layer, chemistry of surface. – Monographia.

Thesis for a doctor's degree by speciality 02.00.01 - inorganic chemistry.- Kyiv Taras Shevchenko University, Kyiv, 1997.

The thesis is devoted to preparation of novel functionalised materials with chemically changed surface nature – complexing chemically modified silicas (CCMS). The methods of CCMS synthesis, their properties and the structure of bonded layer are main of interest. Methods for investigation and regulation of bonded layer topography as well as geometry are proposed. It is considered that combinatorial chemistry methods are useful for CCMS optimal synthesis. The methods of quantitative physical-chemical analysis synthetic is widely used for bonded complexes characterization. Perspective application of materials obtained as adsorbents, chromatographic phases, selective catalysts, and sensors' matrixes.

Keywords: metal complexes, silica gels, chemically modified silicas, topography, chemical sensors, adsorbents.

AB 38.604
AB 38.604