

## КОМПЛЕКСООУТВОРЮЮЧІ КРЕМНЕЗЕМИ: СИНТЕЗ, БУДОВА ЗАКРІПЛЕНОГО ШАРУ, ХІМІЯ ПОВЕРХНІ

Розроблені схеми синтезу та вперше отримані кремнеземи з ковалентно закріпленими комплексоутворюючими групами: полідентатних аліфатичних та гетероциклічних (дипіпідил, фенантролін, хінолін) амінів [1,2,3], фосфорорганічних комплексонів [4,5,6], похідних гідроксамових кислот [7], фталоціанінів та порфіринів [8,9]. Вивчена можливість використання методу комбінаторної хімії для оптимізації синтезу хімічно модифікованих кремнеземів [10,11,12].

Встановлено закономірності та особливості процесів комплексоутворення на поверхні модифікованих кремнеземів. Доведено, що комплексоутворення на поверхні має аномальний характер. Основні його ознаки: підвищення стабільності біс-комплексу на фоні загального зменшення стабільності комплексів на поверхні у порівнянні з розчином [18]. Встановлено аномально високу асоціацію між закріпленим катіонним комплексом та протийонами у розчині. Це призводить до утворення комплексів, склад яких відрзняється від розчину. А саме до утворення катіонно-аніонних комплексів типу  $[ML_2^{2+}][MCl_4]^{2-}$  [13].

З використання спектроскопії ЯМР високої роздільності у твердому тілі вивчена будова нового класу комплексоутворюючих кремнеземів з закріпленими групами амінофосфонових кислот [5]. Запропонована модель будови закріпленого шару, що містить молекули донорної природи та вивчена динаміка їх поведінки в залежності від природи середовища. [14,15,16]. Показано, що кремнеземи з закріпленими комплексоутворюючими групами уявляють собою сполуки для опису властивостей яких, окрім стандартних характеристик лігандів у розчині, необхідно залучення додаткових параметрів. Найголовніший з яких – топографія закріплених груп. Нами доведено, що переважна більшість сполук такого типу мають кластерний характер розподілу закріплених груп з середньою відстанню між ними 0.7нм [17,18]. Змінити характер розподілу лігандів на поверхні шляхом зменшення концентрації модифікуючого реагента у розчині неможливо. Розроблено механізм регулювання густини закріпленого шару [19].

Імобілізований шар має колапсовану геометрію. Це впливає на процеси комплексоутворення таким чином, що на поверхні домінують комплекси складу  $ML_2$  [20]. Для зміни геометрії закріпленого шару необхідно досягти повної гідратації поверхні кремнезему. Цього можна досягти шляхом його витримання у високополярних розчинниках [20,24]. Показано, що прищеплені групи кислотного характеру мають різну геометрію на поверхні сухого кремнезему та кремнезему зануреного у розчин. В останньому випадку спостерігається вільне обертання ліганду.

Вивчено комплексоутворення хімічно модифікованих кремнеземів з солями міді, паладію, кобальту, заліза, ванадію (V), деякими лантанідами у ряді неводних розчинників та воді [2,21,22,23]. Досліджено вплив умов синтезу, концентрації закріплених груп, їх розподілу на поверхні, природи кремнеземного носія та його геометрії на протолітичні і комплексоутворюючі властивості амінокремнеземів [24]. Вивчено вплив дентатності аліфатичного аміну, наявності акцепторних та донорних замісників на склад, будову та стійкість закріплених комплексів міді [23,25]. Запропоновано методи визначення та прогнозування протолітичних [26] та комплексоутворюючих [27,28] властивостей закріплених лігандів.

З використанням фізико-хімічних та спектроскопічних методів і, 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 склад та будова закріплених комплексів [9,29].

Розроблено принципово новий підхід до синтезу кремнезему з ковалентно закріпленими групами діазонію [30]. На прикладі ряду органічних сполук показано, що кремнезем з

закріпленими діазонієвими групами може бути універсальною вихідною матрицею для іммобілізації азореагентів та біологічно-активних сполук.

Вивчено деякі аналітичні властивості модифікованих кремнеземів. Показана перспективність їх використання як сенсорних пристроїв для моніторингу рН морської води та її забруднення іонами важких металів [35]. Досліджено адсорбційні властивості хімічно модифікованих кремнеземів у відношенні до ряду іонів s,p,d,f- металів. Встановлені ряди селективності [31,32,33]. Показано, що адсорбент на основі фосфату титану з закріпленими групами молібдофосфату практично повністю вилучає радіоактивний цезій з розчину і має коефіцієнт селективності  $K_{Cs/K} \geq 10^{11}$  [32], що перевищує властивості найкращих цеолітів [33]. Досліджено можливості застосування модифікованих кремнеземів як сенсорів [34,35] та хроматографічних фаз [36] Проведено ковалентну іммобілізацію імуноглобуліну на поверхні напівпровідникової структури. Показано, що це дає змогу проводити зворотню імунохімічну реакцію і застосовувати отриману структуру як чутливу мембрану імуносенсору [37].

- 
- 1 Zaitsev, V.N. (1997): Complexing silicas: preparation, structure of bonded layer, surface chemistry. Kharkov. Folio. 240 pp. (In Russian).
  - 2 Zaitsev, V.N., Kholin, Yu. V., Koniaev, D.S. (1993): Complexation of Co(ii), Ni(ii), Cu(ii) with 2,2'-dipyridyl and 1,10-phenanthroline fixed on aerosil surface. Zhurn. Neorgan. Khimii (Russ. J. Inorg. Chem.) **38**, 1023-1028.
  - 3 Zaitsev, V.N., Skopenko, V.V. and Gluschenko L.V. (1992): 1,10 Phenanthroline and 2,2-dipyridil supported silica. In: Chemically modified surfaces, Eds. Mottola H.A. and Steinmetz J.R. (Elsevier), 397.
  - 4 1613129(USSR) Preparation of Silica with Bonded Phosphonic Acid ester. V.V.Skopenko, V.N.Zaitsev
  - 5 Zaitsev, V.N., Vassilik, L.S., Evans J. and Brought A. (1995): The silicas chemically modified with amino-di(methylenephosphonic) and ethylenediamine-di(methylenephosphonic) acids. Functional materials, **2**, 33-39.
  6. Zaitsev V.N., Vassilik L.S. New class of silica-bonded ion-exchangers. In: Chemically modified Surfaces. Recent development, Eds. J.P. Blitz and C.B. Little (Cambridge: The Royal Soc. of Chem.), 1999 (in press)
  - 7 Zaitsev V.N., Kholin Y.V., Gorlova E.Y. Silica chemically modified with N-benzoyl-N-phenyl-hydroxylamine in chemisorption of hydrogen and metal ions. Anal. Chim. Acta, 1999 (in press)
  - 8 Pecheny, A.B., Budarin, V.L., Zaitsev, V.N. Kalibabchuk, V.A. (1995): Kinetic peculiarities of interaction of Co(II) phthalocyanine complexes with functionalised organosilicas. Teoret. and Experim. Khim. (Theoret. And experimental chem.), **31**, 303-307.
  - 9 Pecheny, A.B., Kalibabchuk V.A. and Zaitsev V.N. (1994): Interaction of some porphyrine cobalt (II) complexes with aminosilicas. Functional materials (Ukr.), **1**, 119-123.
  10. Bergbreiter D.E., Zaitsev V.N., Gorlova E.Yu. and Khodakovskiy A. Combinatorial synthesis of silica-supported metal binding agents and sensors. In: Chemically modified Surfaces. Recent development, Eds. J.P. Blitz and C.B. Little (Cambridge: The Royal Soc. of Chem.), 1999 (in press)
  - 11 Zaitsev V.N., Bergbreiter D.E. (1996): Combinatorial synthesis as new approach for silica supported metal binding agents and sensors preparation. Referats of the reports on 1<sup>st</sup> Int. Conf. Chemistry of highly organized compounds and scientific background of nanotechnology at St. Petersburg, Russia, 1996, 209-212 (In English).
  - 12 1605192(USSR) Method for Luminescent Europium(II) detection. R.D.Voronina, V.N. Zaitsev, V.N.Runov, V.V.Simonenko.
  - 13 Kholin, Yu.V., Zaitsev, V.N., Merny, S.A. (1994): Investigation of counter-ion behaviour in interfacial layer of complexing silicas with aminogroups. Dokladi Akademii Nauk Ukraini, 134-138.
  14. Zaitsev V.N., Oleynic V.D. Particularities of protolytic processes in interfacial layer of silicas with chemically bonded N-methylaminopropyl groups. J. Adsorption Sci. and Technol., 1999 (in press)
  - 15 Zaitsev V.N., Oleynic V.D. Budarin V.L. Evaluation of bonded layer disorder from thermodynamic behavior of methylaminopropyl groups immobilized on SiO<sub>2</sub>. J. Macromol. Symposia, 1999 (in press)
  16. Alekseev A.N., Zaitsev V.N., Alekseev S.A., Pecheny A.B. Study of cooperative effects of silanols on modified silica by dielectric relaxation method. J. Macromol. Symposia, 1999 (in press)
  - 17 Kholin, Yu.V., Zaitsev, V.N., Merny, S.A., Donskaya N.D. and Chistiakova L.N. (1993): Acid-base properties of silicas chemically modified by aminogroups. Ukr. Khim. Zhurn., **59**, 910-917.
  - 18 Donskaya N.D. and Zaitsev V.N. (1992): Complex formation of CuCl<sub>2</sub> on surface of aminopropyl aerosils with different concentration of bonded groups. Ukr. Khim. Zhurn., **58**, 972-976.
  19. Zaitsev, V.N. (1996): Regular topology NH<sub>2</sub> bonded phases. In: Chemically modified Surfaces. Recent development, Eds. Pesek, J.J., Matuska, M.T. and Abuelafya, R.R. (Cambridge: The Royal Soc. of Chem.), 113-124.

- 
20. Kholin Yu.V., Merny S., Zaitsev V.N. (1996): The numerical analysis of energetically non-identity of bonded aminopropyl groups with difference distribution. *Zhurn. Fizich. Khim. (Russ. J. Phys. Chem.)*, **70**, 1101-1107.
- 21 Zaitsev V.N., Oleynyk V.D., Skopenko V.V. and Antoschuk V.V. (1995): Copper(II) complexes on silica surfaces with covalently bonded methylamino and ethylenediamino silanes. *Functional materials*, **2**, 69-74.
- 22 Kholin, Yu.V, Zaitsev, V.N., Zaitseva, G.N., Vassilik, L.C., Merny, S.A. (1995): Complexing in interfacial layers of silicas with immobilised aminophosphonic and aminodiphosphonic acids. *Zhurn. Neorg. Khim.* **40**, 275-283 (In Russian), *Russ. J. Inorg. Chem.*, **40**, 261-269 (In English).
- 23 Lishko, T.P., Glushchenko, L.V., Kholin, Y.B., Zaitsev, V.N., Bugaevskii, A.A. and Donskaya, N.D. (1991): Complexing processes on silica chemically modified by amines with various dentate ability. *Zhurn. Fizich. Khim. (Russ. J. Phys. Chem.)*, **65**, 2996- 3004.
- 24 Zaitsev, V.N., Skopenko, V.V., Kholin, Yu.V., Donskaya, N.D., Merny, S.A. (1995): Amino silica with lattice type distribution of bonded groups. *Zhurn. Obschei Khimii (Russ. J. General Chem.)*, **65**, 529-537.
- 25 Kholin, Yu.V., Zaitsev, V.N., Merny, S.A., Varzatsky, O.A. (1995): Complexing of Cu<sup>2+</sup> ions with aliphatic amines, covalently bonded to silica surface. *Zhurn. Neorg. Khimii (Russ. J. Inorg. Chem.)*, **40**, 1325-1330.
- 26 Budarin, V.L., Pecheny, A.B., Zaitsev, V.N. (1997): Doble-electrical layer influences on acid-base properties of chemically modified silicas. *Functional materials* **4**, 566-571.
- 27 Skopenko, V.V., Kholin, Y.V., Zaitsev, V.N., Mernii, S.A. and Konjaev, D.S. (1993): Relevance between models that describe adsorption on chemically modified silicas. 1. The model of fixed polydentate centres and chemical reactions. *Fizich. Khim. (Russ. J. Phys. Chem.)*, **67**, 728-33.
- 28 Kholin, Y.V., Zaitsev, V.N., Donskaya, N.D. (1990): Verification of the model for characterization of complexing process of CoCl<sub>2</sub> with aminopropylsilica in dimethylphormamid . *Zhurn. Neorgan. Khim.* **35**, 1569-1574 (In russian), *Russ. J. Inorg. Chem.*, **35**, 891-94 (In English).
- 29 Zaitsev, V. N., Solozhenkin, P.M., Semikopny, A.I., Vovk, D.N., Bokai, E.A. (1990): Study of the copper-complexes with nitrogen-containing heterocycles fixed on the aerosil surface by the epr spectroscopy data. *Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal* **56**, 348-350.
- 30 11839166 Arildiazonium Silica. Zaitsev V.N., Kotko T.N., Varzatskii O.A.
- 31 Trofimchuk, A.K., Zaitsev, V.N. and Gluschenko, L.V. (1985): Sorptional properties of chemically modified silicas. In: *Problems in Complexones chemistry. Collections of scientific researches*, Eds. A.P. Gorelov (Kalinin: Kalinin State University Press), 75-81.
- 32 Zaitsev, V.N., Kadenko, I., Strelko, V.V., Skopenko, E.V. (1992): Low charge large anion immobilisation for the preparation of selective caesium adsorbents. *Anal. Chim. Acta*, **256**, 323.
- 33 Zaitsev, V.N., Kadenko, I.N., Vassilik, L.S. and Oleinik V.D. (1995): Natural zeolite – klinoptilolit as adsorbent for removing of radionuclides and heavy metal ions. *Izvestia Vysshih Uchebnih Zavedenii. Khimia i Khimicheskaya tekhnologia*, **38**, 40-45.
- 34 Zaitsev, V.N., Volkov, A.N., Zub, V.Y., Zaitseva, G.N. (1998): Investigation of the interaction of covalently bonded to silica diethylenetriamine copper complexes with different nature chemicals by EPR. *Ukr. Khim. Zhurn.* **64**, 6-11.
- 35 Zaitsev V.N., Lehaitre M, Alekseev S.A., Legrand J. Chemical optosensors based on silicas with covalently bonded ligands. *Marine Analyt. Chem. for monitoring and oceanographic research. Marc'hmor-97. Int. workshop 17-19 Nov. 1997, Brest (France)*, p.188-192.
- 36 Sumskaya N.R., Kholin U.V. and Zaitsev V.N. (1997): Column frontal high performance liquid chromatography of copper (II) chloride on silica, modified aminodiphosphonic acid. *Zhurn. Fizich. Khimii*, **71**, 905-910.
- 37 Zaitsev, V.N., Kolomiets, L., Elskaya, AV., Skopenko, V.V. and Evans J. (1991): Covalent immobilisation of immunoglobulin on the wafer surface for immunosensor bioselective matrix construction. *Anal. Chim. Acta*, **252**, 1-6.