

## СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ ПОЛИСИЛОКСАНОВЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ, СТРОЕНИЕ ИХ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Ю.Л. Зуб, И.В. Мельник, Н.В. Столярчук, О.А. Дударко,  
Г.И. Добрянская, О.В. Кучма, Е.И. Гона, Р.П. Погорилый,  
А.В. Коробейник, Г.Р. Юрченко, А.К. Матковский, В.П. Гончарик,  
Л.И. Кожара

*Институт химии поверхности, НАН Украины  
ул. Ген. Наумова, 17, 03164 Киев-164; E-mail: zub@public.icyb.kiev.ua*

*В обзоре рассматривается развитие в ИХП НАН Украины нового направления, связанного с синтезом и исследованием функционализированных полисилоксановых ксерогелей. Показан вклад акад. НАН Украины А.А. Чуйко в становление этого направления. На основе работ созданной при его поддержке научно-исследовательской группы рассмотрены пути синтеза - с использованием золь-гель метода - нового класса сорбентов и носителей, а именно: полисилоксановых ксерогелей, функционализированных азот-, кислород-, фосфор- и серосодержащими лигандными группами. С применением различных физических методов (СЭМ, ПЭМ, АСМ, ИК спектроскопии и спектроскопии КР, твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  и  $^{31}\text{P}$ , ЭПР спектроскопии, ЭСДО, термического анализа) установлено строение ксерогелей и их поверхностного слоя. Анализируется влияние ряда факторов на структурно-адсорбционные характеристики таких ксерогелей и их сорбционные свойства. Рассмотрены пути получения с помощью золь-гель метода новых материалов, представляющих собой полисилоксановые матрицы со встроенными ферментами (уреазой) или органическими полимерами.*

*The development of new direction in ISC of NAS of Ukraine connected with synthesis and investigation of functionalized polysiloxane xerogels is considered in the review. The contribution of Acad. of NAS of Ukraine A.A. Chuiko in becoming of this direction is shown. On the basis of activity of the research team created due his support the ways are considered of the synthesis (using sol-gel method) of new class of sorbents and carriers, namely: polysiloxane xerogels functionalized with nitrogen-, oxygen-, phosphorus- and sulfur-containing ligand groups. Using a number of physical methods (SEM, TEM, AFM, IR and Raman spectroscopy,  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{31}\text{P}$  CP/MAS NMR, EPR spectroscopy, ERS, thermal analysis) the structures of the xerogels and their surfaces were justified. The influence of some factors on the structural-adsorption characteristics of such xerogels and their sorption properties is analyzed. The ways of preparation of the new materials such as polysiloxane matrices with embedded enzymes (urease) or organic polymers using the sol-gel method are also discussed.*

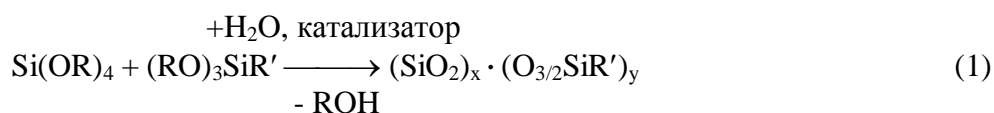
### **Краткая историческая справка**

В начале 1991 году, на пятом году существования новосозданного Института химии поверхности АН УССР, по инициативе его директора, акад. АН УССР А.А. Чуйко был объявлен конкурс проектов, направленный на "создание опережающего научного *Химия, физика и технология поверхности. Вып. 11, 12. С. 165-203*

задела”. В конкурсной комиссии, созданной из ведущих специалистов Института, 11 февраля 1991 был зарегистрирован научно-исследовательский проект № 5 ”Поиск новых сорбентов и носителей на основе функциональных полисилоксанов и полиэлемент-силоксанов” (научный руководитель – с.н.с., к.х.н. Ю.Л. Зуб). В проекте указывалось, что его цель – “разработка методов синтеза новых функциональных поли(элемент)силокса-новых сорбентов и носителей на основе систем с тремя реагирующими компонентами”. При его защите на Ученом совете ИХП оказалось, что проект получил отрицательную рецензию (рецензент – с.н.с., к.х.н. Т.Н. Бурушкина). Тем не менее упомянутый проект - после выступления директора Института акад. А.А. Чуйко - был поддержан Ученым советом. Оказалось, что еще в 1964 и 1966 г. группой сотрудников ИФХ АН УССР, которыми руководил с.н.с., к.х.н. А.А. Чуйко, были получены два авторских свидетельства СССР [1, 2]. В них кратко описывались методики получения - с использованием реакции гидролитической поликонденсации - полисилоксановых ксерогелей, содержащих в поверхностном слое карбоксильные или аминные группы. Однако дальнейшая работа д.х.н. А.А. Чуйко, которая привела в конечном итоге к созданию ИХП АН УССР, была связана, в основном, с изучением химии поверхности высокодисперсного кремнезема. Следовательно, 1991 г. следует считать годом зарождения в Институте химии поверхности направления, связанного с изучением функционализированных полисилоксановых ксерогелей. Именно в этом году появились первые публикации сотрудников Института, отражающие начало работ по упомянутому направлению [3, 4]. Знаменательно, что акад. А.А. Чуйко уже тогда, несмотря на ограниченное количество публикаций по этой тематике [5], сумел рассмотреть и оценить его перспективы. В последние годы научно-исследовательской группой, работу которой в этом направлении постоянно поддерживал акад. А.А. Чуйко, было опубликовано несколько обзоров [6-8]. Однако эта область, как и близкие к ней [9–11], очень быстро развивается, поэтому в этом обзоре обобщены результаты работы группы, полученные за последние годы.

## Введение

Золь-гель метод является простым и удобным способом получения материалов на основе диоксида кремния, которые содержат в поверхностном слое функциональные группы, способные к комплексообразованию [5]. Наиболее часто используется вариант метода, в основе которого лежит реакция гидролитической поликонденсации алкоксисиланов [12] (схема 1). Его суть состоит в том, что при введении в исходную систему воды в присутствии катализаторов ( $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$  и т. п.) происходит гидролиз алкоксисиланов с образованием силанольных групп,  $\equiv Si-OH$ . Последние легко



взаимодействуют друг с другом (или с алкоксигруппами,  $RO-Si\equiv$ ) с образованием силоксановых связей ( $\equiv Si-O-Si\equiv$ ), обуславливающих возникновение олигомеров. Дальнейшая конденсация этих олигомеров приводит к возникновению полимеров различного строения. Рост полимеров ведет к появлению коллоидных частиц - возникновению золя. Дальнейшее укрупнение этих частиц и образование ими агрегатов обуславливает переход золя в гель. Последующая обработка геля (старение, промывка, сушка и т. п.) ведет к ксерогелю.

Для получения функционализированных полисилоксановых ксерогелей чаще всего используют двухкомпонентные системы (схема 1), где одним из компонентов высту-

пает тетраалкоксисилан (обычно – тетраэтоксисилан,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЭОС)), играющий роль структурирующего агента, а вторым – трифункциональный силан, содержащий в качестве заместителя у атома кремния вводимую функциональную группу  $\text{R}'$ .

Использование золь-гель метода для синтеза кремнийорганических материалов имеет ряд преимуществ по сравнению с модифицированием кремнеземов. Основное преимущество заключается в возможности использования многокомпонентных систем, причем, в принципе, варьировать можно как природу и соотношение структурирующих агентов ( $E(\text{OR})_n$ ,  $E=\text{Si}$ ,  $\text{Al}$ , и др.), так и состав и соотношение алкоксисиланов типа  $(\text{RO})_3\text{SiR}'$ . В последнем случае в одну стадию возможно получение полисилоксановых ксерогелей со сложным поверхностным слоем, то есть слоем, содержащим несколько разных по природе функциональных групп  $\text{R}'$ . При этом содержание (суммарное) таких групп может достигать 3,5-5,0 ммоль/г, что примерно в 4-5 раз выше, чем в случае модифицированных кремнеземов [13-16]. А при использовании монокомпонентных систем содержание доступных функциональных групп еще более возрастает – почти на порядок, что имеет существенное значение при применении таких материалов в сорбционных процессах. Следует также учесть, что заместители  $\text{R}'$  в триалкоксисиланах  $(\text{RO})_3\text{SiR}'$ , содержащие на конце донорную (или акцепторную) группу, способны вступать в различные химические реакции, в том числе образования металлокомплексов (схема 2). Такие координационные соединения, содержащие на периферии



алкоксисилильные группы, способны вступать в дальнейшую реакцию гидролитической поликонденсации с образованием гелей, при соответствующей обработке которых образуются ксерогели со встроенными металлокомплексами. Такие системы представляют несомненный интерес и как специфические сорбенты, и как катализаторы [6]. Вообще говоря, использование золь-гель метода открывает новые и широкие перспективы для дизайна как самих материалов, так и их поверхности.

Отметим также, что возможность широкого выбора условий протекания реакции гидролитической поликонденсации позволяет – в значительной степени – управлять свойствами конечных продуктов – ксерогелей. В первую очередь это относится к их структурно-адсорбционным характеристикам. Учитывая существование огромного количества производных алкоксисиланов, можно говорить о наличии значительной перспективы в поиске новых материалов с уникальными свойствами. Поэтому не вызывает удивления факт быстрого развития этой области химии, особенно в последние 10-15 лет. Фундаментом такого прогресса в Украине послужил цикл работ группы И.Б. Слиняковой, выполненный в 60-70-х годах прошлого столетия в ИФХ АН УССР и посвященный исследованию, в основном, кремнийорганических адсорбентов с алкильными и арильными радикалами [17]. Следует отметить, что в 1977 г. эта группа вместе с группой М.Г.Воронкова сообщила [18, 19] о синтезе ксерогеля с использованием реакции гидролитической поликонденсации меркаптометил-триметоксисилана. Эта публикация положила начало серии работ по серосодержащим кремнийорганическим сорбционным материалам [20, 21].

Участие в реакции гидролитической поликонденсации реагентов с лигандными группами, очевидно, должно оказывать влияние на состав и строение образующихся ксерогелей и их поверхности. Именно на это в первую очередь будет обращено внимание в этом кратком обзоре. В нем также будут рассмотрены пути получения – с использованием золь-гель метода – новых гибридных материалов, представляющих собой полисилоксановые матрицы со встроенной уреазой или органическими полимерами.

## Синтез функционализированных полисилоксановых ксерогелей

*Синтез ксерогелей с аминными группами в поверхностном слое.*

3-Аминопропилтриэтоксисилан,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$  (АПТЭС) является одним из наиболее распространенных агентов, применяемых для модифицирования поверхности твердых тел [13-16], поэтому не удивительно, что он одним из первых был использован и для получения аминосодержащего ксерогеля [2]. В последующие годы этот ксерогель был неоднократно получен многими исследовательскими группами и изучен – по сравнению с другими – наиболее детально. Цель этих работ [22, 23] – разработка методик синтеза, которые обеспечивали бы получение адсорбента с высоким содержанием аминогрупп и в тоже время позволяли бы избежать снижения удельной поверхности, что обычно имеет место при химическом модифицировании. Однако для этого первоначально необходимо было установить основные факторы, которые влияют на упомянутые выше характеристики поли(3-аминопропил)силоксанового (ПАПС) ксерогеля. Это было выполнено нами в [24-26] при разработке методики его синтеза (применялась реакция совместной гидролитической поликонденсации АПТЭС и ТЭОС в щелочной среде, которая создавалась в системе после введения воды). При этом использовалось, в основном, мольное соотношение ТЭОС/АПТЭС, равное 2:1; синтезы выполнялись как в присутствии неводных растворителей, так и без них. Образующиеся ксерогели содержали значительное количество аминогрупп (3,0-4,2 ммоль/г) и обладали достаточно высокой гидролитической устойчивостью [7, 22]. Разработанные в [24-26] методики синтезов позволяют получать ксерогели с воспроизводимым составом и основными характеристиками. Синтезированные ПАПС ксерогели имели состав, близкий к  $(\text{SiO}_2)_{2,6}[\text{O}_{3/2}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]\cdot\text{H}_2\text{O}$ , и обладали высокой термической устойчивостью – разложение поверхностного слоя начиналось выше  $275^\circ\text{C}$  [7]. В некоторых случаях для них отношение C/N было несколько выше трех, однако, по данным твердотельной ЯМР спектроскопии (см. далее), это обуславливалось не присутствием непрогидролизированных групп  $\text{Si}-\text{OC}_2\text{H}_5$ , а наличием следов гидрокарбоната алкиламмония.

Рассмотренный выше подход (с использованием этанола, что часто позволяет избежать появления поверхности раздела фаз во время получения геля) был использован нами при синтезе ксерогелей с такими функциональными группами, как  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_3$ ,  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ,  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NC}_3\text{H}_5\text{N}$  (имидазолильная),  $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$  [27, 28]. В последнем случае ожидалось образования т. н. ароматных структур,  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3\text{Si}\equiv$ , которые, очевидно, должны иметь более высокую гидролитическую устойчивость. В [27-29] были получены аминосодержащие ксерогели с бифункциональным поверхностным слоем, состоящим из 3-аминопропильной и метильной (или фенильной, R') групп. Мольное соотношение реагирующих алкоксисиланов в сходном растворе составляло 1:1:1. На основе данных элементного анализа состав полученных ксерогелей можно представить следующими формулами:  $[(\text{SiO}_2)_{1,7}(\text{O}_{3/2}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)(\text{O}_{3/2}\text{SiCH}_3)(\text{H}_2\text{O})]$  и  $[(\text{SiO}_2)_2(\text{O}_{3/2}\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2) \cdot (\text{O}_{3/2}\text{SiC}_6\text{H}_5)(\text{H}_2\text{O})_{0,6}]$ . Они согласуются с результатами их кислотно-основного титрования.

Изложенный выше подход был применен и при синтезе аминосодержащих ксерогелей, когда в качестве структурирующих агентов использовались 1,2-бис(три-этоксисилил)этан,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (БТЭСЭ), 1,2-бис(триэтоксисилил)этилен,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (БТЭСЭН) и 1,4-бис(триэтоксисилил)бензол,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{SiC}_6\text{H}_4\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  (БТЭСБ) [30, 31]. Поиск условий синтеза таких функционализированных мостиковых полисилсесквиоксановых (ФМПС) ксерогелей показал [32, 33], что в этом случае необходимо применение этанола – для избежания появления двух фаз, осуществление предварительного гидролиза структурирующего агента (катализатор – фторид-ион) и увеличение времени созревания гелей – до 14 суток в случае

БТЭСБ или БТЭСЭН и до 30 – в случае БТЭСЭ – с целью повышения степени поликонденсации (см. табл. 1, образцы 1А – 4А). Мольное соотношение "структурирующий агент/функционализирующий агент" составляло 2:1 или 4:1. Полученные ксерогели (табл. 1, образцы 1Б–4Б, 1В–3В, 6В) представляли собой белые порошкоподобные вещества, не растворяющиеся в воде и не набухающие в обычных неводных растворителях. Содержание функциональных групп, рассчитанное на основе данных различных методов, было близко к задаваемому соотношением реагирующих алкоксисиланов и составляло 1,0–2,6 ммоль/г.

Судя по микрофотографиям (рис. 1), эти ксерогели состоят из частиц неправильной формы и разного размера. Большинство из этих частиц имеют стеклоподобные надломы. При большем увеличении видно, что для них характерно слоистое строение.

#### *Синтез ксерогелей с (тио)мочевинными группами в поверхностном слое.*

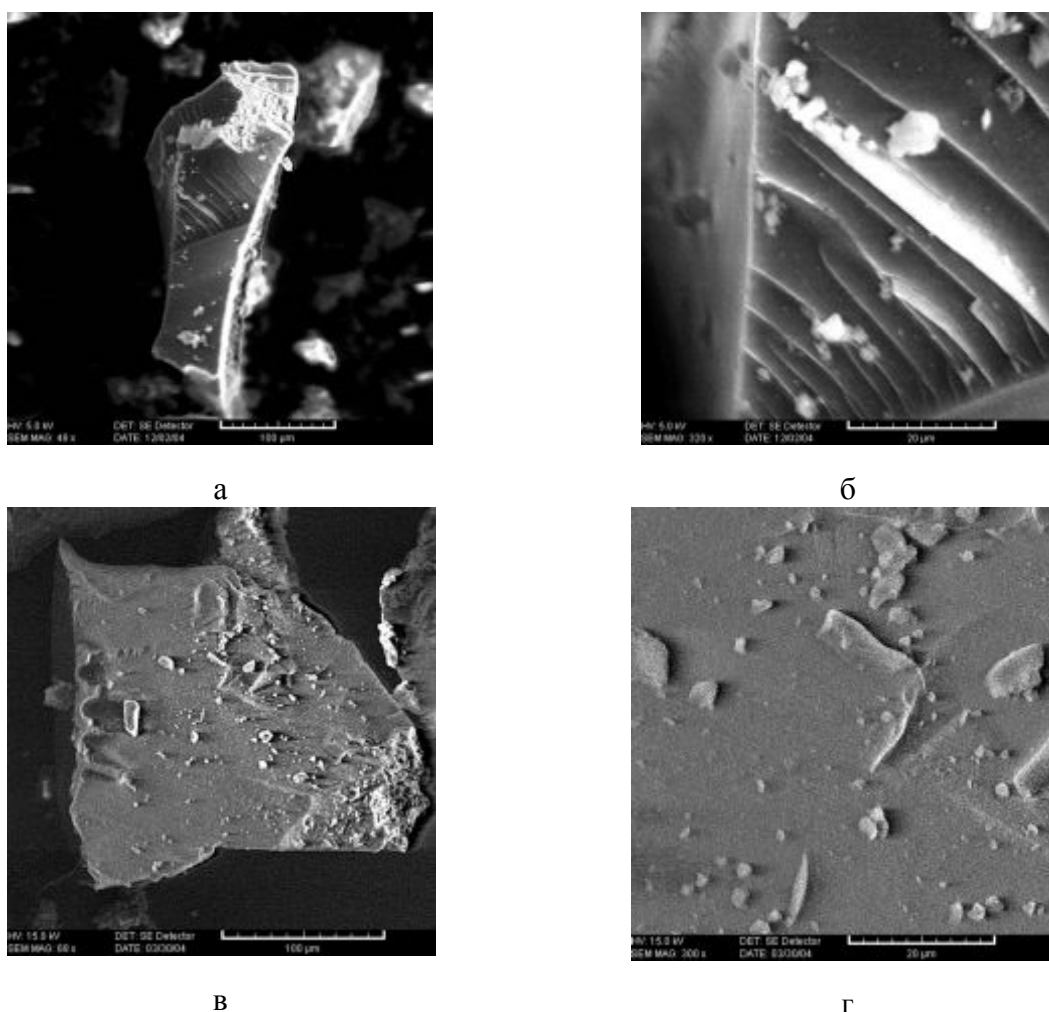
С целью расширения возможностей дизайна поверхности серосодержащих ксерогелей мы использовали при их синтезе как двух-, так и трехкомпонентные системы, где ТЭОС выступал структурирующим агентом (ранее Воронковым с соавт. [20, 21] было предложено получать серосодержащие сорбенты путем гидролитической поликонденсации только трифункциональных силанов). В качестве функционализирующих агентов использовались алкоксисиланы как с относительно простыми лигандными группами –  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S}(\text{O}))\text{NHR}$  ( $\text{R} = -\text{C}_2\text{H}_5, n\text{-C}_3\text{H}_7; -\text{C}_6\text{H}_5; -\text{CNSC}_6\text{H}_4$  (бензтиазол);  $-(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  [34], так и с группами, образующими сложные ароматические структуры (см. схему 3) [35]. Реакция гидролитической поликонденсации осуществлялась в этаноле; как катализатор использовался фторид-ион ( $\text{F}/\text{Si}$  было близким к 1/100). Поверхность ксерогелей, синтезированных при соотношении ТЭОС/ трифункциональный силан, равном 2:1, приобретала гидрофобный характер, а сами ксерогели оказались практически непористыми. При увеличении этого соотношения к 4:1 (или к 8:1) образующиеся ксерогели имели гидрофильные свойства поверхности и пористую структуру. Гидрофильный характер поверхности также демонстрировали ксерогели с бифункциональным поверхностным слоем. По-видимому, это обуславливалось появлением в этом слое аминных групп.

Содержание функциональных групп в полученных ксерогелях составляло 0,9–3,3 ммоль/г. Как и ожидалось, ксерогели с мочевиными функциональными группами оказались более термостабильными, чем их серосодержащие аналоги: в первом случае термоокислительная деструкция поверхностного слоя начинается при  $\sim 250^\circ\text{C}$ , в то время как во втором – уже при  $\sim 225^\circ\text{C}$  [34]. Высокой термической устойчивостью обладали ксерогели, полученные с использованием функционализирующих агентов, представленных на схеме 3. Для них первый экзоэффект наблюдался в интервале  $380\text{--}430^\circ\text{C}$ , что, возможно, связано с разрушением близких по природе фрагментов, какими могут быть  $>\text{N}-\text{C}(\text{O})-\text{N}<$  [35]. Эти же ксерогели характеризуются и высокой гидролитической устойчивостью поверхностного слоя.

#### *Синтез ксерогелей с тиольными группами в поверхностном слое.*

Получение полисилоксановых ксерогелей с функциональной группой  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  сопряжено с определенными трудностями. Во-первых, в этом случае для проведения реакции гидролитической поликонденсации необходимо введение катализатора. Чаще всего используются  $(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и кислота  $\text{HCl}$  (невысокой концентрации). Однако образование гелей, как и их созревание, требует продолжительного времени. И даже в этом случае, судя по данным  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS ЯМР спектроскопии [23], каркас ксерогеля не имеет плотной сшивки. Во-вторых, применение в качестве катализатора  $(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  часто приводит к получению практически непори-

стых ксерогелей [36], содержащих, к тому же, инкорпорированное олово [37]. В-третьих, для систем при использовании 3-меркаптопропил-триметоксисилана (МПТМС) характерно образование двух фаз (в присутствии метанола или без такового). Однако при использовании в качестве катализатора  $F^-$  [36] синтез ксерогеля (при соотношении ТЭОС/МПТМС, равном 2:1) идет очень гладко – прозрачный, упругий гель образуется на протяжении 1 мин. Обработка такого геля через 24 ч. с целью получения ксерогеля не вызывает трудностей. Синтезированный по этой методике сорбент обладает пористой структурой, а содержание HS-групп достигает 4,5 ммоль/г [36]. Варьирование же соотношения алкоксисиланов в диапазоне 5:1 – 1:1 позволяет получать ксерогели с содержанием тиольных групп от 1,9 к 5,3 ммоль/г [38]. Следует отметить, что в последнем случае образец состоит из частично сросшихся частичек сферической формы диаметром 2,5–3,0  $\mu\text{m}$  (см. рис. 2), что не типично для ксерогелей этого класса.



**Рис. 1.** Микрофотографии образцов **1Б** (а – увел. 480; б – увел. 3200) и **1В** (в – увел. 680; г – увел. 3000), полученные с помощью СЭМ.

Содержащие 3-меркаптопропильную группу ксерогели были синтезированы и при использовании в качестве структурирующих таких агентов, как БТЭСЭ и БТЭСБ [31, 39]. Мольное соотношение реагирующих алкоксисиланов составляло 2:1 или 4:1. Содержание функциональных групп в полученных ксерогелях (табл. 1, образцы 5Б, 6Б, 4В и 5В) составляло 1,0 – 2,7 ммоль/г.

**Таблица 1.** Условия синтеза, содержание функциональных групп и структурно-адсорбционные характеристики синтезированных ФМПС ксерогелей

Образец	Спейсер	Функциональная группа	Соотношение компонентов	Время старения геля, сутки	Содержание функциональных групп			Структурно-адсорбционные характеристики		
					<sup>2</sup> C, ммоль г <sup>-1</sup>	<sup>3</sup> C, ммоль г <sup>-1</sup>	<sup>4</sup> C, ммоль г <sup>-1</sup>	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>с</sub> , см <sup>3</sup> /г	d, нм
1A <sup>1</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4:1	7	1,6	-	1,0	64 <sup>1</sup>	0,20	12,5
2A <sup>1</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4:1	14	1,6	-	1,9	174 <sup>1</sup>	0,22	5,0
3A <sup>1</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4:1	30	1,6	-	1,7	290 <sup>1</sup>	0,78	10,7
4A <sup>1</sup>	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	2:1	30	2,8	-	2,8	300 <sup>1</sup>	0,21	2,8
1B	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4:1	30	1,6	1,5	1,4	611	1,490	15,0
2B	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	2:1	30	2,8	2,4	2,5	638	0,946	7,8
3B	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	=[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> NH	4:1	30	1,6	1,6	1,7	565	1,137	7,1
4B	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	4:1	30	1,6	1,6	1,3	516	1,015	6,0
5B	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	4:1	30	1,6	1,2	1,9	834	0,543	2,8
6B	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	2:1	30	2,8	2,3	2,5	630	0,418	3,0
7B	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> / -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	4:1	30	0,8/0,8	0,8/1,0	1,0/1,2	552	1,264	3,6; 20,3
8B	-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> / -(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	2:1	30	1,4/1,4	1,2/1,2	1,4/1,4	680	1,468	2,9; 14,8
1B	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4:1	14	1,2	1,0	1,4	911	0,717	3,0
2B	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	2:1	14	2,2	2,3	2,6	926	0,823	3,2
3B	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	=[(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> NH	4:1	14	1,1	-	1,0	654	0,503	3,0
4B	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	4:1	14	1,2	1,0	1,0	968	0,601	3,6
5B	-C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> SH	2:1	14	2,2	1,8	2,7	932	0,684	3,0
6B	-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> -	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4:1	30	1,6	1,8	1,6	650	0,980	7,9

Примечания: 1. Структурно-адсорбционные характеристики рассчитаны с использованием изотерм адсорбции н-гексана. 2. Рассчитано из мольного соотношения исходных алкоксисиланов. 3. Рассчитано по данным элементного анализа. 4. Содержание азотсодержащих функциональных групп рассчитано по данным кислотно-основного титрования, а 3-меркаптопропильных – по количеству сорбированных ионов серебра(I).

В [27, 36] описано и получение ксерогелей, содержащих бифункциональный поверхностный слой типа -SH/-NH<sub>2</sub> (структурирующий агент – ТЭОС). При этом соотношение функциональных групп в конечных продуктах задавалось соотношением МПТМС/АПТЭС в исходном растворе. Это позволило получить ксерогели с соотношением функциональных групп -SH/-NH<sub>2</sub>, равным 3,2 (в исходном растворе – 3,0), 1,05 (1,0) и 0,4 (0,33).



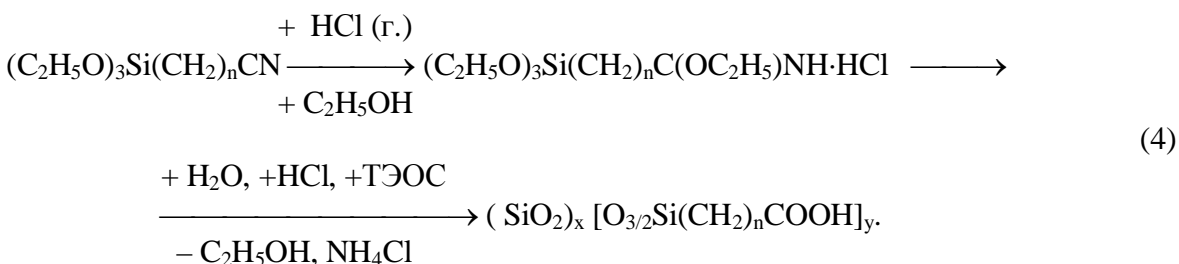


7Б и 8Б) [33]. Мольное соотношение МПТМС/АПТЭС в исходном растворе составляло 1:1.

При получении ксерогелей с бифункциональным поверхностным слоем состава  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}/\equiv\text{SiCH}_3$  варьировалось не только мольное соотношение трифункциональных силанов (в диапазоне от 1:2 до 2:1), но и соотношение ТЭОС/(смесь трифункциональных силанов) – оно составляло 1:1 и 2:1 [40]. В качестве катализатора использовался фторид-ион. Содержание тиольных групп в синтезированных образцах находилось в пределах 1,2–4,4 ммоль/г. Анализ их микрофотографий, полученных с помощью атомной силовой микроскопии (АСМ, рис. 3, а и б), позволил установить, что они представляют собой композиции практически сферических частиц. Их размер находится в пределах 35–45 нм. В случае образца, полученного с меньшим количеством ТЭОС в исходном растворе, наблюдается значительное число частиц, сросшихся в вытянутые агрегаты. Более того, очевидно, что структура этого ксерогеля более рыхлая. Наконец, отметим, что размеры частиц, оцененные с помощью АСМ, близки к размерам частиц на микрофотографии, полученной с помощью СЭМ при увеличении в 50000 раз (рис. 3, в).

*Синтез ксерогелей с карбоксильными группами в поверхностном слое.*

О первой попытке получения золь-гель методом ксерогеля, содержащего группу  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$ , сообщалось еще в 1964 г. [1]. Суть предложенного подхода заключалась в кислотном гидролизе 2-цианоэтилтриэтоксисилана  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$  (ЦЭТЭС) в присутствии ТЭОС (схема 4). Полученный белый продукт, высушенный при 100°C в вакууме на протяжении 6 ч, хорошо сорбировал  $\text{NH}_4\text{Et}$  и  $\text{Pu}$ .



Этот подход более детально был рассмотрен в [41-43]. Как видно из схемы 4, предварительно осуществляется превращение нитрила в сложный иминоэфир путем пропуска газообразного хлористого водорода с последующим введением в систему 96 %-го этанола. После этого ведется гидролиз эфира и осуществляется реакция гидролитической поликонденсации (в кислой среде, в присутствии ТЭОС), в результате которой и образуется карбоксилсодержащий гель. Таким путем были получены ксерогели с этильным ( $n = 2$ ) и пропильным ( $n = 3$ ) спейсерами при соотношении ТЭОС/трифункциональный силан, равном 2:1 и 4:1. Результаты их элементного анализа свидетельствуют о полном омылении нитрильных групп. При потенциометрическом титровании оказалось, что примерно половина функциональных групп не титруются. Так, количество карбоксильных групп по данным титрования составляет 0,94–1,3 ммоль/г, а по данным элементного анализа – 1,8–3,7 ммоль/г. Следовательно, или эти группы частично инкорпорированы в полисилоксановой матрице, или какая-то их часть образует сложные эфиры (см. дальше).

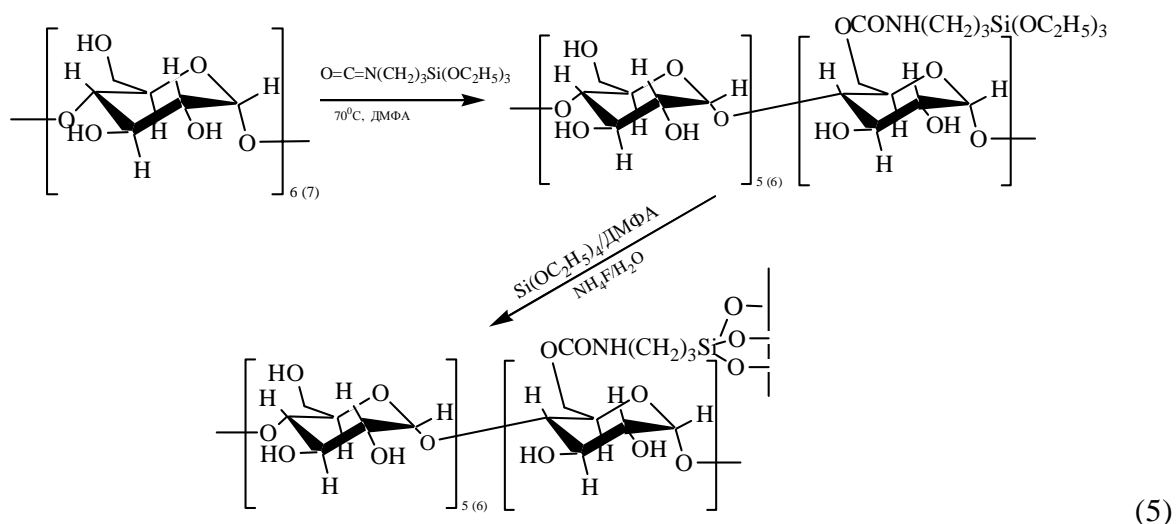
*Синтез ксерогелей с фосфорильными группами в поверхностном слое*

В двухкомпонентной системе ТЭОС/ $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  (ДФТС) соотношение алкоксисиланов варьировалось в диапазоне 2:1 – 10:1 [44]. Как растворитель использовался этанол, как катализатор – фторид-ион ( $\text{F}^-/\text{Si} = 1/100$  (мол.)). Осуществлялся предварительный гидролиз ДФТС. Пористыми оказались ксерогели, синтезированные

ванные при соотношении алкоксисиланов, равном 6:1–10:1. Содержание функциональных групп в этих образцах составляло 1,2–1,4 ммоль/г [44]. Обработка кипящей концентрированной хлористоводородной кислотой непористых ксерогелей, полученных при соотношении ТЭОС/ДФТС, равном 2:1, 3:1 и 4:1, вела к пористым образцам с функциональными группами состава  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$  [45]. Их содержание (согласно элементному анализу на фосфор) составляло 2,6–5 ммоль/г.

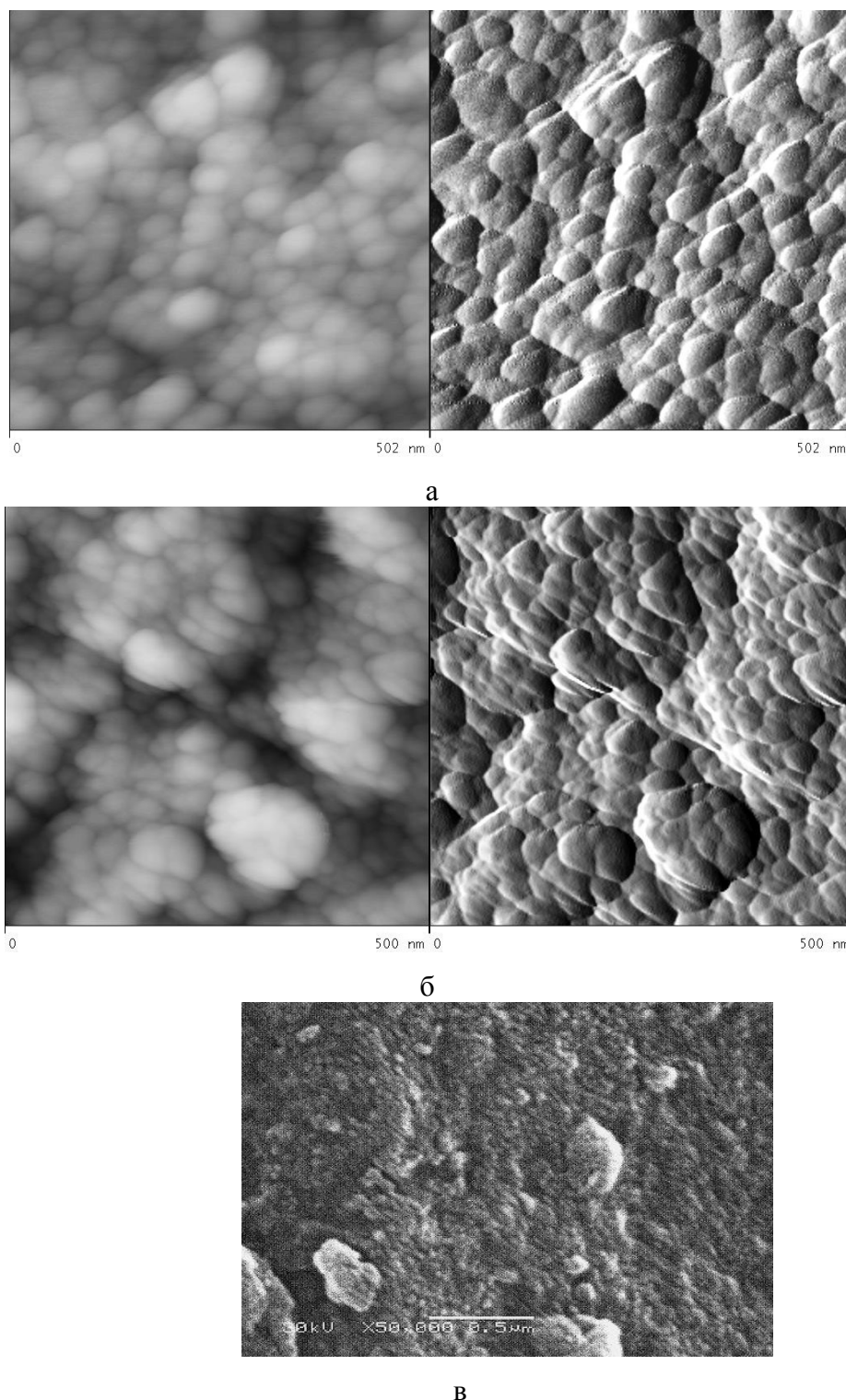
*Синтез ксерогелей с каликсареновыми и циклодекстриновыми группами в поверхностном слое*

Предварительно были получены производные с триэтоксисилильными группами. Усовершенствованный метод синтеза 25,27-дипропокси-11,23-бис[3-(триэтоксисилил)пропил]-каликс[4]арен-краун-6 был описан в [46]. С помощью ЯМР спектроскопии показано, что это производное имеет конформацию 1,3-альтернат.  $\alpha$ - и  $\beta$ -циклодекстрины были синтезированы согласно методике, приведенной в [47]. При этом соотношение циклодекстрин/3-изоцианатопропилтриэтоксисилан составляло 1:1 (см. схему 5). Полученные алкоксисилильные производные использовались в реакции гидролитической поликонденсации (растворитель – ДМФА (или ДМФА/вода), катализатор – фторид-ион ( $\text{F}^-/\text{Si}$  составляло 1/100 (мол.)) [48, 49]. Содержание функциональных групп в ксерогелях задавалось концентрацией триэтоксисилильных производных в исходном растворе. При этом использовались такие, которые давали возможность синтезировать ксерогели с содержанием функциональных групп, близким к 0,1, 0,5 и 1,0 ммоль/г. Однако получить ксерогели с содержанием функциональных групп, близким к 1,0 ммоль/г, не удалось. Сравнивая время гелирования и созревания гелей с концентрацией в исходном растворе такого макроцикла как 25,26,27,28 – тетрагидроксикаликс[4]арен, в [48] был сделан вывод, что увеличение геометрических размеров встраиваемых молекул с одновременным возрастанием их концентрации в реагирующем растворе делают невозможным получение гелей с высоким содержанием функциональных групп. Добавим, что использование в синтезе ДМФА часто ведет к его присутствию в составе конечных продуктов.



Содержание функциональных групп во всех полученных образцах, рассчитанное на основе данных элементного анализа на углерод, оказалось несколько завышенным по сравнению с рассчитанным на основе соотношения реагирующих компонентов. Это объясняется присутствием в составе ксерогелей молекул растворителя, что подтверждается и спектральными методами [48, 49], а также частично непрогидролизованых этоксисилильных групп. Полученные адсорбционные материалы с циклодекстриновыми группа-

ми характеризуются высокой термической устойчивостью: деструкция поверхностного слоя наблюдалась выше 200°C с максимумом при 280–290°C. Общая потеря массы образцами согласуется с данными их элементного анализа.



**Рис. 3.** Микрофотографии ксерогелей, полученные с помощью АСМ (*а* – соотношение ТЭОС/МПТМС/МТЭС составляло 2:0,5:0,5; *б* – 1:0,5:0,5) и СЭМ (*в*, увел. “*а*” в 50000 раз) [40].

## Строение функционализированных полисилоксановых ксерогелей

### Идентификация ксерогелей с помощью колебательной спектроскопии

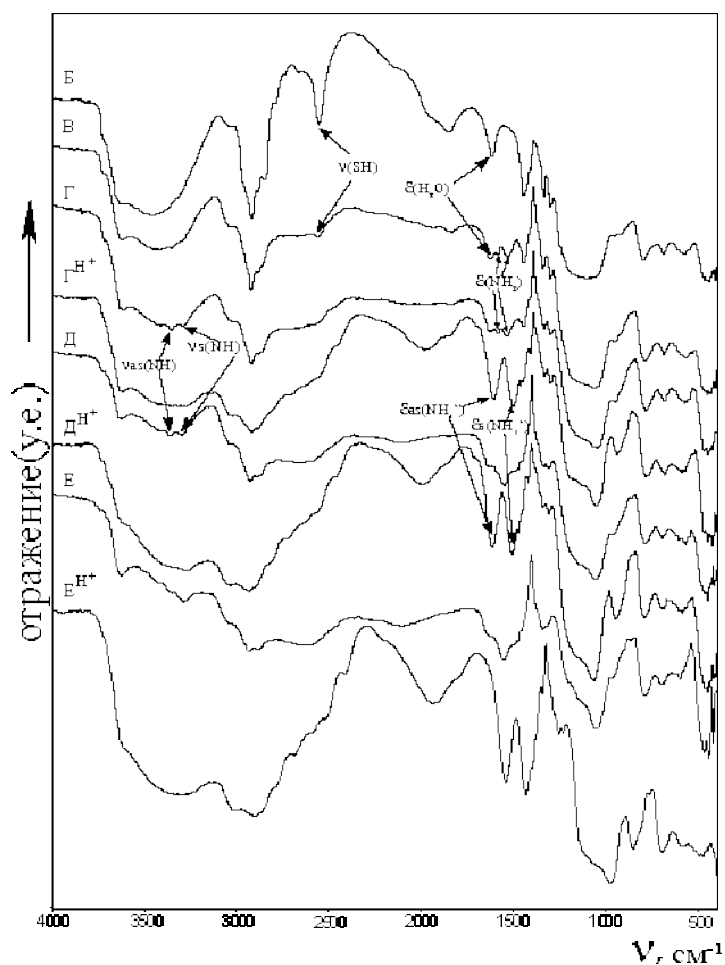
Колебательная спектроскопия, в первую очередь ИК, традиционно применяется при исследовании функционализированных полисилоксановых ксерогелей. Ее использование позволяет, во-первых, подтверждать присутствие в полученных адсорбционных материалах функциональных групп, вводимых во время синтеза с помощью трифункциональных силанов; во-вторых, идентифицировать появление в составе ксерогелей растворителей, используемых при их синтезе; в-третьих, обнаруживать возникновение во время синтеза новых группировок. Рассмотрим некоторые примеры.

Так, ИК спектры ксерогелей с бифункциональным поверхностным слоем состава  $-\text{SH}/-\text{NH}_2$  [36] (рис. 4) в области  $1000-1200 \text{ см}^{-1}$  содержат наиболее интенсивную полосу поглощения с плечом в высокочастотной области, которая свидетельствует о наличии трехмерного каркаса силоксановых связей [50]. Наличие пропильной цепочки находит свое отражение в ИК спектрах в виде группы полос слабой интенсивности в области  $1300-1500 \text{ см}^{-1}$  и двух (иногда – трех) полос средней интенсивности в области  $2800-3000 \text{ см}^{-1}$ . Последние характерны для валентных колебаний  $\nu_{\text{s,as}}(\text{CH})$ . В ИК спектре ксерогеля, содержащего только тиольную группу (рис. 4, б), четко фиксируется полоса поглощения при  $2565 \text{ см}^{-1}$ , которая относится к  $\nu(\text{SH})$ . С уменьшением доли МПТМС в исходном растворе ее интенсивность уменьшается и она практически не видна в ИК спектрах ксерогелей с соотношением функциональных групп  $-\text{SH}/-\text{NH}_2$ , равным 1,05 и 0,4 (рис. 4, г и д). Однако спектры КР этих же ксерогелей (рис. 5), независимо от соотношения в поверхностном слое тиольных и аминных групп, содержат линию в области  $2570-2580 \text{ см}^{-1}$ , которая отвечает валентным колебаниям  $\nu(\text{SH})$  [51]. Кроме того, в спектрах КР образцов Г и Д в области выше  $3250 \text{ см}^{-1}$  наблюдаются слабые линии, которые отвечают валентным колебаниям  $\nu_{\text{s,as}}(\text{NH})$  аминных групп. Малоинтенсивные полосы поглощения при  $\sim 3300$  и  $\sim 3370 \text{ см}^{-1}$  (на фоне широкой полосы), отвечающие этому же колебанию, наблюдаются и в ИК спектрах этих же ксерогелей (рис. 4). Кроме того, в этих ИК спектрах также идентифицируются слабые полосы поглощения при  $1585-1595$  и  $1540-1555 \text{ см}^{-1}$ , интенсивность которых возрастает при увеличении в поверхностном слое относительного количества аминных групп. Такие полосы отсутствуют в ИК спектре ксерогеля, содержащего только тиольные группы (рис. 4, б). Появление этих полос обусловлено деформационными колебаниями аминной группы  $\delta(\text{NH}_2)$ .

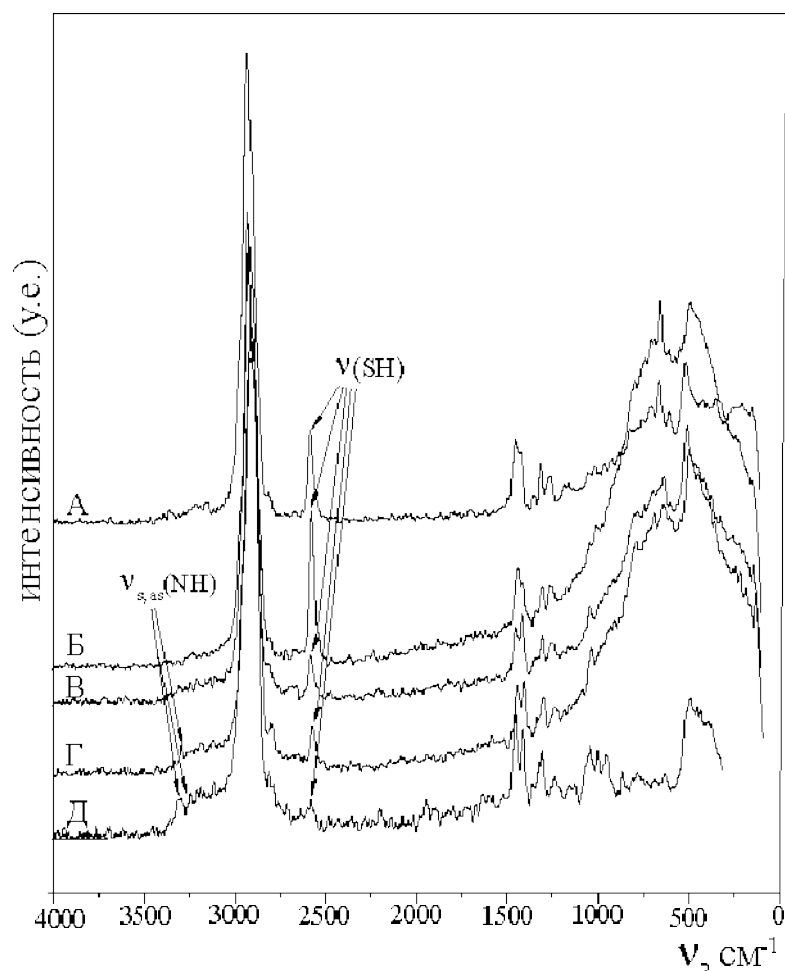
Учитывая разную природу  $-\text{SH}$  и  $-\text{NH}_2$  групп, можно предположить протонирование аминных групп, особенно при преобладании в поверхностном слое тиольных групп. Другими словами, в поверхностном слое таких ксерогелей могут образовываться соединения с солеподобным характером - типа  $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{S}]^- [\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3]^+$ . Однако, как упоминалось уже выше, линия, которая отвечает колебаниям  $\nu(\text{SH})$  в спектре КР (рис. 5), сохраняется даже при преобладании аминных групп в поверхностном слое (образец Д). Кроме того, в ИК спектрах ксерогелей В и Г (рис. 4), которые в поверхностном слое содержат избыток тиольных групп по отношению к аминным, идентифицируются полосы поглощения, характерные для валентных  $\nu_{\text{s,as}}(\text{NH})$  и деформационных колебаний  $\delta(\text{NH}_2)$  непротонированных аминных групп.

Аналогичная ситуация наблюдалась и в полимерах, полученных путем реакции гидролитической поликонденсации смесей МПТМС/АПТЭС при соотношениях 1:1 и 4:1 [52]. Области расположения полос  $\nu_{\text{s,as}}(\text{NH})$  в ИК спектрах ксерогелей В-Д свидетельствуют о том, что аминная группа принимает участие в образовании водородных связей [53]. Это подтверждается и тем, что в ИК спектрах разбавленных толуольных растворов АПТЭС полосы  $\nu_{\text{s,as}}(\text{NH})$  располагаются в более высокочастотной области (соответственно при  $3324$  и  $3384 \text{ см}^{-1}$ ) [54]. Если бы в образцах В-Д происходило

образование алкиламмониевого катиона, то в их ИК спектрах в области 2500–2800  $\text{см}^{-1}$  наблюдалось бы несколько характерных полос поглощения, а при  $\sim 2000 \text{ см}^{-1}$  – полоса средней интенсивности [51]. Однако в ИК спектрах этих образцов эти полосы поглощения отсутствуют (рис. 4). Они появляются в ИК спектрах образцов Г, Д и Е только после их обработки 0,1 М раствором хлористоводородной кислоты (рис. 4), что и свидетельствует о протонировании аминогруппы. Кроме того, в ИК спектрах таких образцов при  $\sim 1500$  и  $\sim 1610 \text{ см}^{-1}$  появляются две интенсивные полосы поглощения, которые относятся соответственно к  $\delta_s(\text{NH}_3^+)$  и  $\delta_{as}(\text{NH}_3^+)$  (последняя полоса поглощения маскирует менее интенсивную полосу поглощения  $\delta(\text{H}_2\text{O})$ , расположенную в этой же области) (рис. 4). Аналогичные полосы поглощения наблюдались в ИК спектре интеркалата АПТЭС/ $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2$ , содержащего протонированные продукты гидролиза и конденсации АПТЭС [55]. Заметим, что в ИК спектре индивидуального АПТЭС, в котором существует водородная связь между аминогруппами, слабоинтенсивная полоса поглощения, отвечающая  $\delta(\text{NH}_2)$ , находится при  $1600 \text{ см}^{-1}$  [7]. Для ИК спектров ксерогелей В-Е характерно существование в этой области малоинтенсивной полосы поглощения (см. выше), часто расщепляющейся на две компоненты и сдвинутой в низкочастотную область на 7–69  $\text{см}^{-1}$  (рис. 4). Это может указывать на образование в поверхностном слое ксерогелей водородной связи иного, чем в АПТЭС, типа. Возможно, эти водородные связи и несколько различаются между собой.



**Рис. 4.** ИК спектры отражения ксерогелей, содержащих: HS–группу (Б); бифункциональный поверхностный слой с соотношением  $-\text{SH}/-\text{NH}_2$ , равным 3,2 (в), 1,05 (з) и 0,4 (д); аминную группу (е), а также ксерогелей, обработанных 0,1 М раствором  $\text{HCl}$  ( $\Gamma^{\text{H}^+}$ ,  $\text{Д}^{\text{H}^+}$  и  $\text{Е}^{\text{H}^+}$ ).



**Рис. 5.** Спектры КР образцов с моно- ( $-\text{SH}$  группа, *a* и *b*) и бифункциональным ( $-\text{SH}/-\text{NH}_2$  группы, *b*, *c* и *d*) поверхностным слоем.

Появление в этом поверхностном слое более сложных по составу функциональных групп, например,  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{NHC}(\text{O},\text{S})\text{NHR}''$  [34, 56] или  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  [44], ведет и к усложнению ИК спектров ксерогелей. В последнем случае при 1364-1372, 1392, 1442-1446 и 1478  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 6) наблюдаются слабые полосы поглощения, которые можно соответственно отнести к  $\omega(\text{CH}_2)$ ,  $\delta_s(\text{CH}_3)$ ,  $\delta_{as}(\text{CH}_3)$  и  $\delta(\text{CH}_2)$  этоксигрупп [51]. В этой же области при 1409-1417  $\text{cm}^{-1}$  идентифицируется полоса средней интенсивности, которая связана с колебанием  $\delta(\text{Si}-\text{CH}_2)$  пропильного фрагмента. Как и предполагалось, в ИК спектрах этих ксерогелей в области 1047-1061  $\text{cm}^{-1}$  идентифицируется наиболее интенсивная полоса поглощения с плохо определяемым плечом со стороны высокочастотной области (1100-1160  $\text{cm}^{-1}$ ), что свидетельствует о наличии каркаса силоксановых связей. Однако эта полоса имеет второе интенсивное плечо при  $\sim 1210$   $\text{cm}^{-1}$ , которое соответствует валентному колебанию фосфорильной связи  $\nu(\text{P}=\text{O})$  (рис. 6). В ИК спектре индивидуального ДФТС полоса поглощения, отвечающая  $\nu(\text{P}=\text{O})$ , идентифицируется на  $\sim 30$   $\text{cm}^{-1}$  выше – при 1241  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 6). Следовательно, сдвиг этой полосы в ИК спектрах ксерогелей в низкочастотную область однозначно свидетельствует об участии фосфорильной группы в образовании водородной связи [44].

Интерес представляют выводы, которые были сделаны при анализе ИК спектров карбоксилсодержащих ксерогелей (рис. 7). В этих спектрах регистрируется поглощение средней интенсивности в области 1720–1730  $\text{cm}^{-1}$ , характерное для  $\text{COOH}$ -групп, связанных водородными связями с  $\text{OH}$ -группами [51, с. 139]. В случае ИК спектра ксерогеля,

полученного при соотношении ТЭОС/ЦЭТЭС, равном 2:1, рядом с этой полосой поглощения появляется четко выраженное плечо при  $1644\text{ см}^{-1}$  (рис. 7). Его можно было бы отнести к  $\delta(\text{H}_2\text{O})$  присутствующих в образцах молекул воды. Однако при соотношении упомянутых компонентов, равном 4:1, это плечо в ИК спектре преобразуется в отчетливую полосу поглощения. Не исключено, что ее появление отражает образование карбоксильной группой эфирных связей – или с силанольными группами, как это было предложено в [16], или с участием этанола.

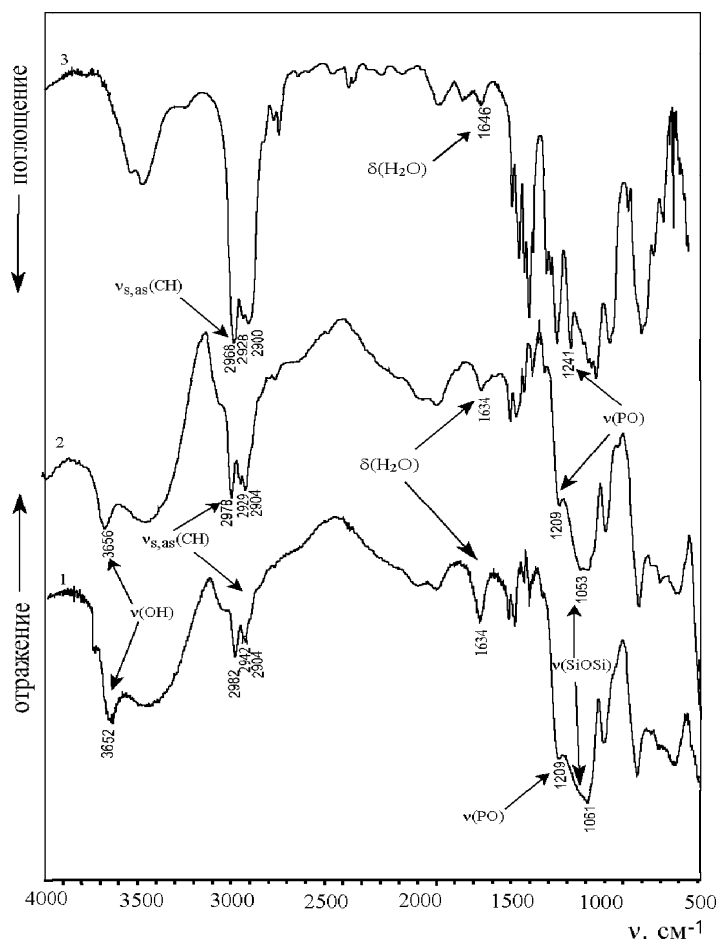
Наконец, коснемся ИК спектров ксерогелей с циклодекстриновыми (ЦД) функциональными группами [49]. Их особенностью является наличие во всех образцах при  $\sim 1660\text{ см}^{-1}$  полосы поглощения, характерной для валентных колебаний  $\nu(\text{C}=\text{O})$  ДМФА. О его присутствии в синтезированных образцах также свидетельствует группа острых полос низкой интенсивности в области  $1350\text{--}1490\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы маскируют полосы поглощения ЦД. Однако следует отметить, что в ИК спектрах некоторых образцов можно идентифицировать слабую полосу поглощения при  $\sim 1535\text{ см}^{-1}$  и плечо при  $1715\text{ см}^{-1}$ , которые ассоциируются с присутствием в образцах уретанового фрагмента (см. схему 5) [49].

### *Применение метода твердотельной ЯМР спектроскопии*

Независимое подтверждение выводов о составе и строении как самих ксерогелей, так и их поверхности, сделанных на основе колебательной спектроскопии, а также дополнительную информацию предоставляет твердотельная ЯМР спектроскопия. Рассмотрим  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектры ксерогелей с моно- ( $-\text{SH}$  или  $-\text{NH}_2$ ) и бифункциональным ( $-\text{SH}/-\text{NH}_2$ ) поверхностным слоем (рис. 8). В табл. 2 приведено отнесение наблюдаемых в них сигналов, которое согласуется с данными в [52]. Особенностью этих спектров является перекрывание сигналов от центрального атома углерода пропильной цепочки и атома углерода этой же цепочки, связанного непосредственно с SH-группой. Это отмечается и в [23, 52]. Кроме того, в спектрах образцов А и Б четко фиксируются сигналы от атомов углерода остаточных метокси- и этоксигрупп. Наконец, спектр образца А содержит уширенный малоинтенсивный сигнал в области 40–45 м. д. Его появление можно связать с присутствием в этом образце продуктов гидролиза катализатора  $(n\text{-Bu})_2\text{Sn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$ , который использовался при его синтезе [57].

Известно, что положение сигнала от центрального атома углерода пропильного радикала  $\equiv\text{Si}-\text{C}[\underline{\text{C}}\text{H}_2]\text{C}-\text{NH}_2$  в  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектре указывает на состояние аминогруппы. Так, в  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектре индивидуального АПТЭС эта резонансная линия находится при  $\sim 28$  м. д., в то время как при протонировании привитой к поверхности  $\text{SiO}_2$  3-аминопропильной группы она сдвигается в область сильных полей (21–22 м. д.) [58]. Учитывая положение сигнала в  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектре образца Е от центрального атома углерода 3-аминопропильного звена (рис. 9 и табл. 2), необходимо сделать вывод о протонировании  $\text{NH}_2$  группы в поверхностном слое этого образца – или за счет протона тиольной группы, или за счет протона силанольной группы. Однако это не согласуется с выводом, сделанным на основе данных колебательной спектроскопии. Следовательно, если 3-аминопропильная группа в ксерогеле Г не является протонированной, то тогда она принимает участие в водородной связи, например, с силанольной группой. В этом случае необходимо предположить, что и при протонировании аминогруппы, и при образовании ею водородной связи сигнал от центрального атома углерода пропильной цепочки в  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектре будет находиться в одной и той же области – 20–23 м. д. Однако по своему характеру водородная связь в образце Г отличается от той, которая реализуется в ксерогеле с бифункциональным поверхностным слоем состава  $-\text{SH}/-\text{NH}_2$ , синтез которого описан в [52] (методика синтеза этого образца отличалась от методики синтеза образца Г только использованным соотношением ТЭОС/МПТМС/АПТЭС (оно

составляло 2:1:1) и условиями промывки). В этом ксерогеле положение сигнала от центрального атома углерода пропильного радикала в  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектре совпадает с таковым для АПТЭС. Поэтому можно предположить, что аминные группы в поверхностном слое этого образца принимают участие в водородной связи, которая по своему характеру близка к той, которая существует в индивидуальном АПТЭС. Подтверждением этого является тот факт, что проведенная в [59] обработка гексаметилдисилазаном ксерогеля, содержащего поверхностный слой состава  $-\text{SH}/-\text{NH}_2$ , с целью блокирования силанольных групп не вызвала изменений в положении сигналов от атомов углерода пропильной цепочки в спектре  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР.



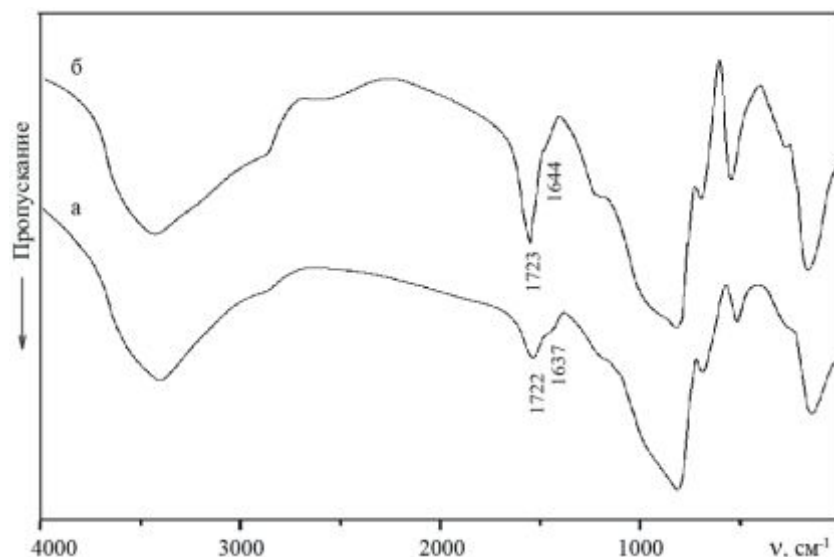
**Рис. 6.** ИК спектры ксерогелей, полученных с использованием системы ТЭОС/ДФТС (10:1 (1) и 4:1 (2)), и исходного алкоксисилана ДФТС (3).

Анализируя полученный спектр, авторы [59] сделали вывод, что сигнал от среднего атома углерода цепи  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$  перекрывается сигналом от двух атомов углерода цепи  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SH}$ , который находится при 28 м. д. Однако после обработки этого ксерогеля 0,11 М раствором  $\text{HCl}$  в его  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектре рядом с сигналом при 28,3 м. д. появляется сигнал при 22,8 м. д., что свидетельствует о протонировании в этих условиях 3-аминопропильной группы.

Достаточно вероятно, что функциональные группы на поверхности ксерогеля, описанного в [59], имеют “щеточное” расположение, поскольку их суммарное содержание достигает 5,0 ммоль/г. Кроме того, для работ [23, 52, 59] характерна длительная сушка образцов в вакууме. Ксерогель Г отличается от рассмотренного выше ксерогеля, во-первых, меньшим суммарным содержанием функциональных групп (4,1 ммоль/г). Во-вторых, анализ термограмм, приведенных в [36] для этого образца, свидетельствует о



наличии в нем воды – около  $\frac{1}{2}$   $H_2O$  на две функциональные группы. Принимая это во внимание, можно сделать вывод, что 3-аминопропильная группа на поверхности образца Г (а также образцов В и Д) принимает участие в образовании водородных связей с силанольными группами. Вероятно, что молекулы воды, которые находятся в поверхностном слое этих ксерогелей, также принимают участие в образовании этой водородной связи, например, типа  $[≡Si(CH_2)_3H_2N \cdots H_2O \cdots HOSi≡]$ . Из вышесказанного также можно сделать вывод об определенной “инертности” тиольной группы в синтезированных образцах по сравнению с аминной, что согласуется с данными спектроскопии КР. Ранее это предположение было сделано нами при рассмотрении сорбции меди(II) этими ксерогелями [60].



**Рис. 7.** ИК спектры ксерогелей с остатками пропионовой кислоты, полученных при соотношении реагирующих компонентов в исходном растворе 4:1 (а) и 2:1 (б).

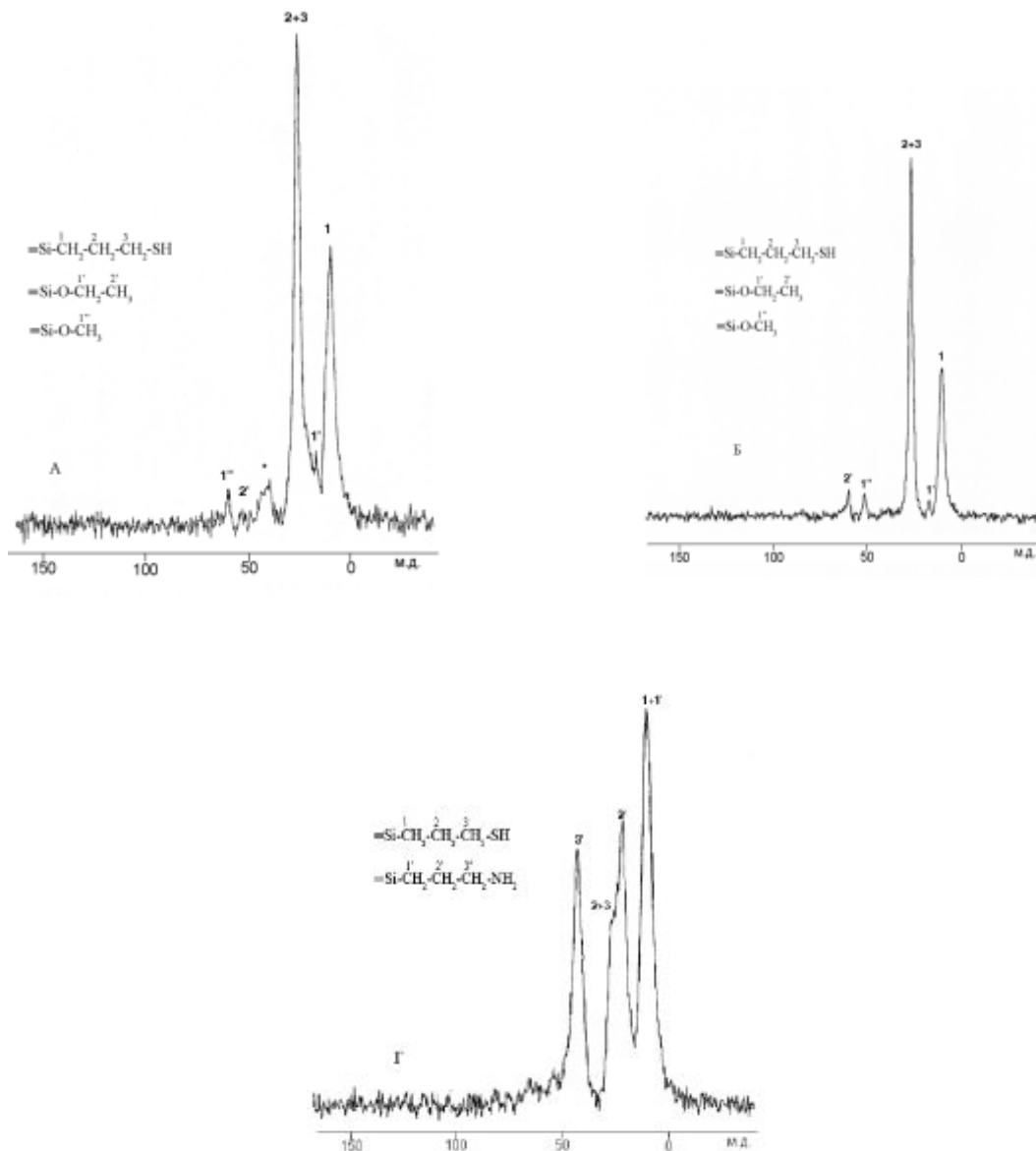
**Таблица 2.** Отнесение сигналов в  $^{13}C$  CP/MAS ЯМР спектрах ксерогелей А, Б, Г и Е

Отнесение сигналов	Химический сдвиг, м. д.			
	Образец А	Образец Б	Образец Г	Образец Е [61]
$≡Si-CH_2-CH_2-CH_2-R$	10,9	10,8	10,0	10,4
$≡Si-O-CH_2-CH_3$	17,7	17,7	–	–
$≡Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	–	–	21,2	22,1 (25,5 пл.)
$≡Si-CH_2-CH_2-CH_2-SH$	27,2	27,1	27,0	–
$≡Si-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$	<sup>1)</sup> –	–	41,9	42,9
$≡Si-O-CH_3$	~52	51,4	–	–
$≡Si-O-CH_2-CH_3$	60,4	59,7	–	–

<sup>1)</sup> Для этого образца области 40–45 м. д. наблюдается широкий малоинтенсивный сигнал (см. рис. 8).

Предложенная гипотеза о строении поверхностного слоя в бифункциональных ксерогелях согласуется с результатами изучения  $^{13}C$  CP/MAS ЯМР и  $^1H$  MAS ЯМР спектров образца Е [61]. Так, сигнал от центрального атома углерода пропильной цепочки в  $^{13}C$  CP/MAS ЯМР спектре этого образца, полученного до и после обработки раствором HCl, находится в одной и той же области – 21–23 м. д. (табл. 2 и рис. 9). При нагревании исходного ксерогеля в сушильном шкафу этот сигнал в  $^{13}C$  CP/MAS ЯМР спектре сдвигается в слабые поля (рис. 9), то есть в ту область, где располагается сигнал от центрального атома углерода индивидуального АРТЕС. Иначе говоря, удаление при нагре-

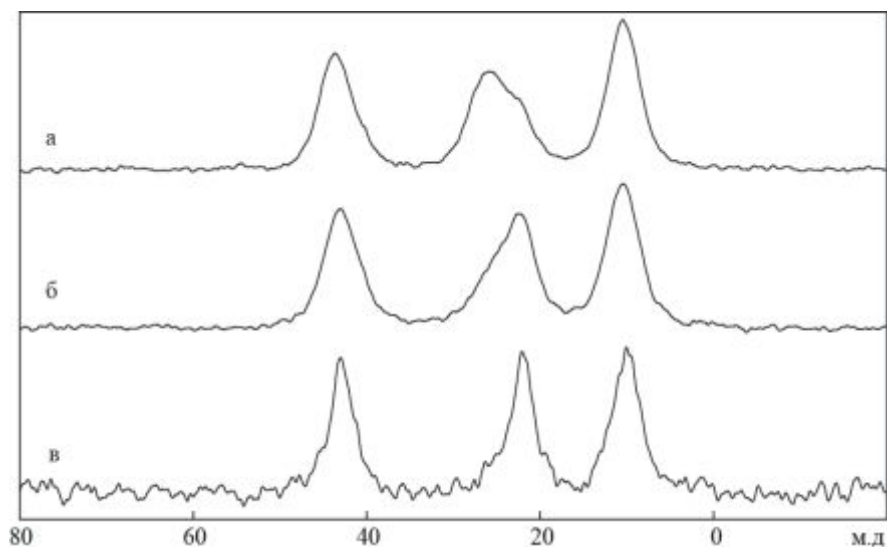
вании воды из поверхностного слоя этого образца ведет к удалению мостика между аминной и силанольной группами, роль которого выполняла молекула воды, и образованию новой водородной связи – между аминными группами. Другими словами, происходит перестройка поверхностного слоя ксерогеля. Следовательно, состояние поверхностного слоя в таких ксерогелях зависит от режима сушки образцов.



**Рис. 8.**  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектры ксерогелей А, Б и Г.

На рис. 10 приведены  $^1\text{H}$  MAS ЯМР спектры образца Е (исходного, прогретого и обработанного 0,1 М раствором HCl), а в табл. 3 дано отнесение наблюдаемых в них сигналов. Основываясь на нем, можно сделать следующие выводы: а) исходный ксерогель Е содержит очень небольшое количество этанола (судя по площади сигналов, меньше 0,1%) и негидролизированных этоксисилильных групп (меньше 1,5%); в образце присутствует также вода; б) при высушивании этого образца удаляются следы этанола и почти вся вода; в высушенном образце нет сигналов, свидетельствующих о присутствии протонированных аминогрупп (6,0–7,0 м. д.); в) при обработке исходного ксерогеля 0,1 М HCl наблюдается появление интенсивного сигнала при 6,2 м. д., обусловленного образованием катиона  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_3^+$  (по-видимому, он перекрывается с сигналом от протонов

воды). В заключение отметим, что в этих спектрах не наблюдаются сигналы, относящиеся к протонам силанольной или аминной группам. Ранее это отмечалось и в [62] для аналогичных систем.



**Рис. 9.**  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектры ксерогеля Е: *а* - высушенного в сушильном шкафу; *б* – исходного; *в* – исходного после обработки 0,1 М раствором HCl.

**Таблица 3.** Положение сигналов в  $^1\text{H}$  MAS ЯМР спектрах ксерогеля Е и их отнесение [61].

Положение сигналов, м. д.			Отнесение
Исходный ксерогель	Высушенный в сушильном шкафу	Обработанный 0,1 М раствором HCl	
6,5	5,8 (широкий)	6,2	$\equiv\text{Si-OH} + \text{H}_2\text{O} (+ \text{NH}_3^+)$
3,7	–	–	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
2,7 (2,9) <sup>1</sup>	2,8	3,3	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ (или $\text{NH}_3^+\text{-CH}_2\text{-}$ )
(2,7) <sup>1</sup>	–	2,9	$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-}$ ?
1,7	1,7	2,1	$-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si}\equiv$
1,4	1,5	1,5	$\equiv\text{Si-OH}^2$
1,2	–	–	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
1,0 (0,9) <sup>1</sup>	1,1	1,1	?
(0,8) <sup>1</sup>	1,0	1,1	$\equiv\text{Si-CH}_2\text{-}$

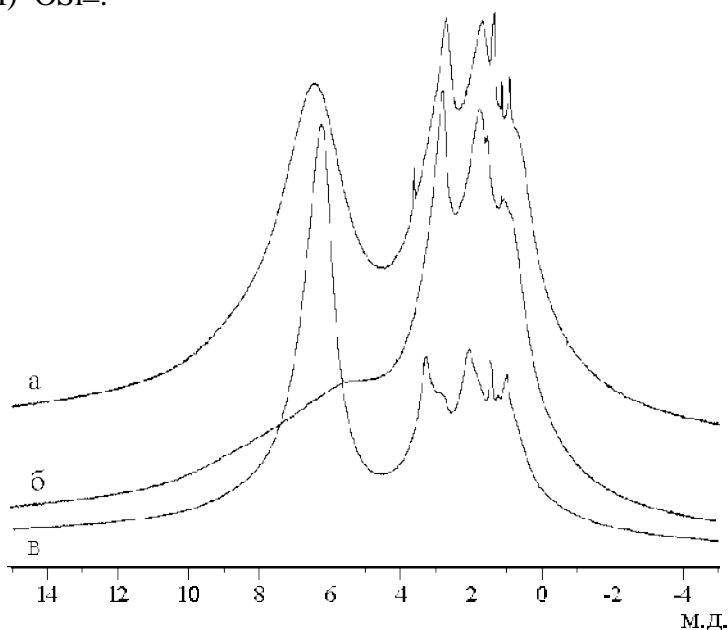
<sup>1</sup> Положение сигналов в результате деконволюции спектра.

<sup>2</sup> Изолированные силанольные группы.

Таким образом, применение твердотельной ЯМР спектроскопии на различных ядрах в случае ксерогелей с тиольными и аминными группами позволило не только уточнить состав как самих ксерогелей, так и их поверхностного слоя, но и описать строение и поведение этого слоя.

Рассмотрим применение твердотельной ЯМР спектроскопии при изучении превращений, происходящих в поверхностном слое ксерогелей с функциональной группой состава  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  [44, 63]. В  $^{31}\text{P}$  CP/MAS ЯМР спектре исходного ксерогеля в области 20–35 м. д. идентифицируется единственный интенсивный симметрич-

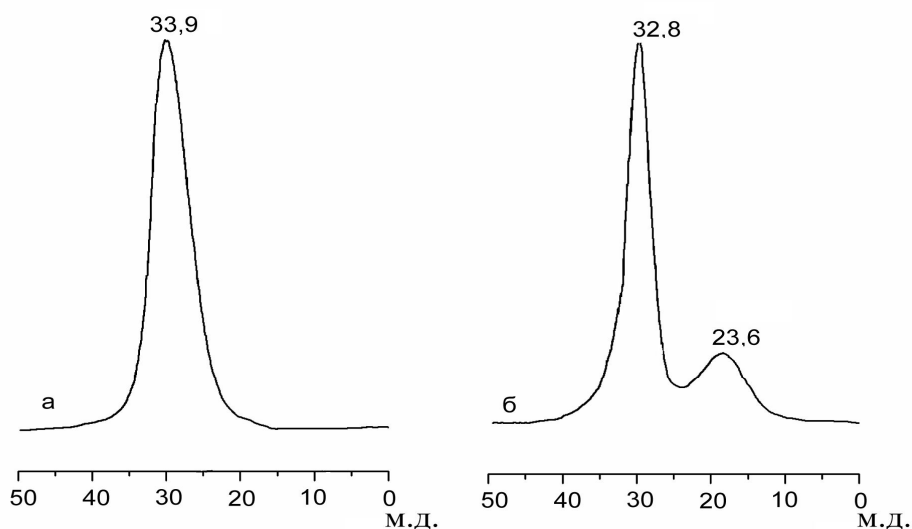
ный сигнал (рис. 11). Положение этого сигнала близко к положению сигнала от атома фосфора в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектре исходного ДФТС (32,9 м. д. [64] или 34,5 м. д. [65]). Обычно же в  $^{31}\text{P}$  CP/MAS ЯМР спектрах ксерогелей, синтезированных с использованием ДФТС, обнаруживается два сигнала: один, более интенсивный, находится в области 31–36 м. д., а второй, менее интенсивный и более уширенный, – в области 20–25 м. д. [65, 66]. Вторым сигналом появляется только после гелирования и, как считают в [65], обусловлен взаимодействием фосфорилсодержащей группировки с поверхностью ксерогелей, т. е. образованием водородной связи. В подтверждение этого предположения приводится тот факт, что обнаруженные в  $^{31}\text{P}$  ЯМР спектрах водных растворов соединений состава  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  и  $\text{HOOCCH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  сигналы находятся в вышеупомянутых областях – соответственно при 37,0 и 23,9 м. д. [67]. Однако следует отметить, что фосфорильная группа соединения  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  уже принимает участие в образовании водородных связей с молекулами воды. Таким образом, наличие двух сигналов в  $^{31}\text{P}$  CP/MAS ЯМР спектрах ксерогелей может свидетельствовать или об образовании водородных связей, существенно отличающихся характером, или об образовании в поверхностном слое и продуктов взаимодействия типа  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{-OSi}\equiv$ , что весьма вероятно при длительной сушке образцов в вакууме. После обработки исходного ксерогеля концентрированным раствором  $\text{HCl}$  в области 23–24 м. д. его  $^{31}\text{P}$  CP/MAS ЯМР спектра фиксируется появление дополнительного сигнала (рис. 11). На наш взгляд, он связан с аналогичным явлением: образованием – во время вакуумной сушки образцов при  $120^\circ\text{C}$  – частью функциональных групп  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$  связей типа  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})\text{-OSi}\equiv$ .



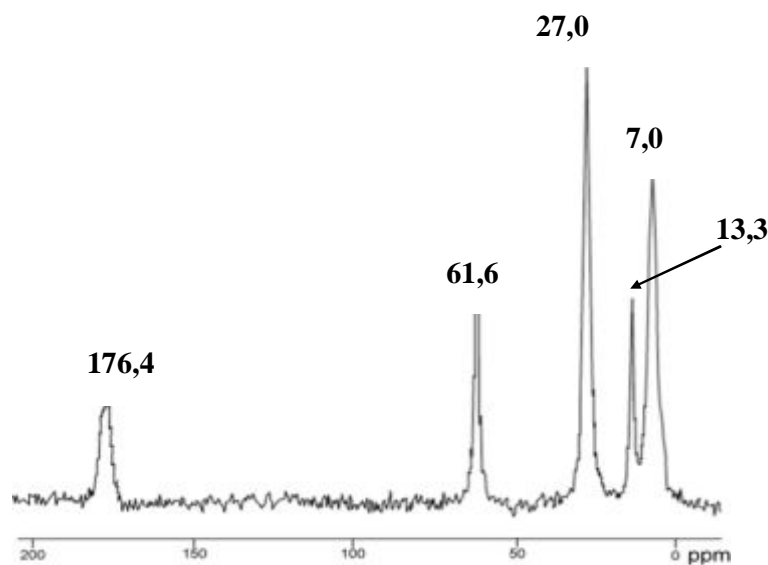
**Рис. 10.**  $^1\text{H}$  MAS ЯМР спектры исходного ксерогеля  $\text{E}$  ( $a$ ), высушенного в сушильном шкафу ( $b$ ) и обработанного 0,1M раствором  $\text{HCl}$  ( $v$ ).

Твердотельная ЯМР спектроскопия оказывается особенно полезной при изучении ксерогелей со сложными функциональными группами, например, циклодекстриновыми [49]. В связи с их небольшим содержанием идентификация таких ксерогелей с помощью ИК спектроскопии является проблематичной (см. выше). В тоже время в  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектре ксерогеля, содержащего триэтоксисильные производные  $\alpha$ -ЦД (рис. 13), присутствуют три сигнала при 10,9; 23,4 и 44,4 м. д., которые относятся к атомам углерода метиленовых групп пропиловой цепочки ( $\equiv\text{SiCH}_2\text{-}$ ,  $\text{-C}[\text{CH}_2]\text{C-}$  та  $\text{-CH}_2\text{NH-}$  соответствен-

но) (см. схему 5). Приведенный на рис. 12  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектр ксерогеля с остатками пропионовой кислоты также свидетельствует о том, что при сушке образца в вакууме происходит трансформация части карбоксильных групп в эфирные, имеющие состав  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$  [68]. Об этом свидетельствует появление в спектре двух сигналов при 13,3 и 61,6 м. д., которые относятся соответственно к атомам углерода этанольного звена  $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ . Отсутствие в этом спектре сигналов при  $\sim 17$  и  $\sim 58$  м. д., характерных для этоксисилильных групп, свидетельствует об их полном гидролизе. Другие три сигнала – при 7,0, 27,0 и 176,4 м. д. – можно соответственно отнести к атомам углерода карбоксилсодержащего звена  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{O}-$  [68]. Отметим, что существование на поверхности этого ксерогеля одновременно двух групп –  $\equiv\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$  и  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{O})\text{OC}_2\text{H}_5$  – находит свое отражение только в некотором усложнении (структурировании) сигнала при 176,4 м. д. (рис. 12).

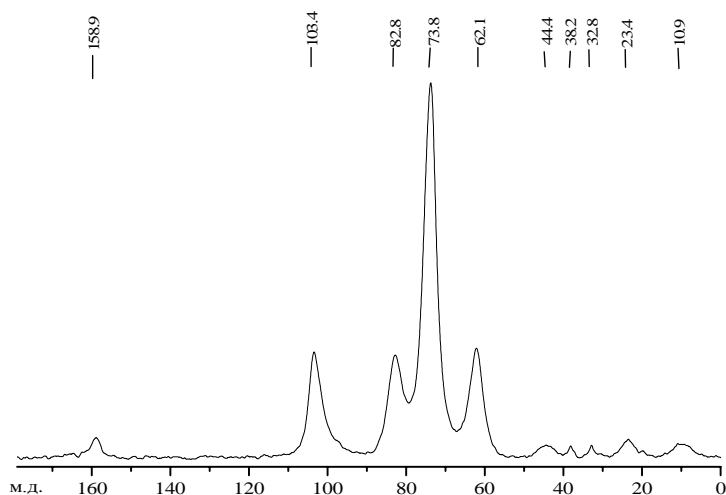


**Рис. 11.**  $^{31}\text{P}$  CP/MAS ЯМР спектры ксерогеля, содержащего  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  группу до (а) и после (б) обработки хлористоводородной кислотой.



**Рис. 12.**  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектр ксерогеля, содержащего в поверхностном слое остатки пропионовой кислоты.

Два малоинтенсивных сигнала при 32,8 и 38,2 м. д. можно отнести к атомам углерода метильных групп ДМФА (в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектрах жидкого ДМФА они находятся при 31,5 и 36,5 м. д.) [69]. Три интенсивных сигнала при 62,4; 73,8 и 82,8 м. д. соответствуют атомам углерода глюкозопиранозных циклов, связанных с атомами кислорода, а сигнал при 103,4 м. д. можно отнести к атомам аномерного углерода  $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ . Малоинтенсивный сигнал при 158,9 м. д. соответствует, безусловно, карбонильному атому углерода уретанового фрагмента,  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}-$ . Этот сигнал имеет малоинтенсивное плечо при  $\sim 162$  м. д., которое относится к карбонильному атому углерода ДМФА. Таким образом,  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектр однозначно свидетельствует о присутствии в полисилоксановой матрице ЦД функциональных групп, связанных с ней спейсером состава  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{O})\text{O}-$ .

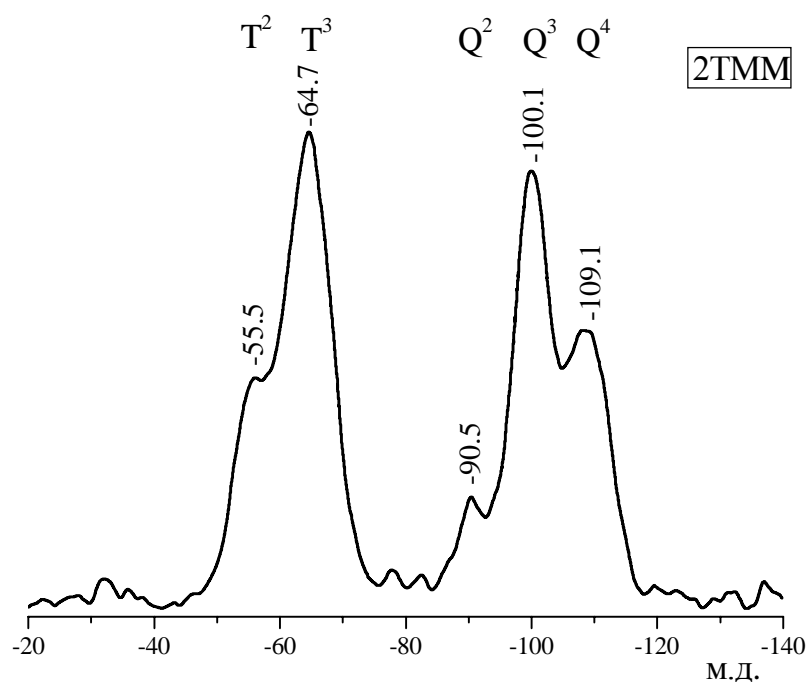


**Рис. 13.**  $^{13}\text{C}$  CP/MAS ЯМР спектр ксерогеля, содержащего  $\alpha$ -циклодекстриновые функциональные группы.

$^{29}\text{Si}$  CP/MAS ЯМР спектры функционализированных полисилоксановых ксерогелей в интервале  $(-110) - (-50)$  м. д. содержат, как правило, два набора резонансных сигналов, относящихся к разным структурным единицам (рис. 14). Первая область содержит, как правило, два интенсивных сигнала и один очень слабый (примерно при  $-110$ ,  $-100$  и  $-90$  м. д. соответственно), которые относятся к  $(\equiv\text{SiO})_4\text{Si}$  (структурная единица  $\text{Q}^4$ ),  $(\equiv\text{SiO})_3\text{SiOR}'$  ( $\text{Q}^3$ ) и  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OR}')_2$  ( $\text{Q}^2$ ) ( $\text{R}' = \text{H}$ ,  $\text{Me}$  или  $\text{Et}$ ) [70]. Вторая область обычно содержит один сигнал примерно при  $-66$  м. д. с плечом при  $-57$  м. д., что отвечает структурным единицам  $\text{T}^3$  и  $\text{T}^2$  соответственно, то есть  $(\equiv\text{SiO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  и  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OR}')(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  в случае 3-меркаптопропильных групп [40] (рис. 14). Следует отметить, что для образца 2ТММ (рис. 14) наблюдается перекрывание сигналов от атома кремния в упомянутых выше структурных единицах  $\text{T}^n$  типа с сигналами от атома кремния в аналогичных единицах, связанного с метильной группой. Отсутствие в рассмотренных спектрах сигналов от структурных единиц  $\text{T}^0$ ,  $\text{T}^1$  и  $\text{Q}^0$ ,  $\text{Q}^1$  типа свидетельствует о высокой степени протекания реакции гидролитической поликонденсации.

Таким образом, независимо от функциональности поверхностного слоя, природы функциональных групп и структурно-адсорбционных характеристик, полисилоксановые ксерогели практически всегда содержат атомы кремния трех типов, окружение которых состоит только из атомов кислорода. Кроме этого, существуют еще два типа атомов кремния, с которыми через алкильные звенья связаны функциональные группы. Однако эта картина меняется в случае ФМПС ксерогелей [31, 33]. Для  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS ЯМР спектров этих систем характерно отсутствие структурных единиц типа  $\text{Q}^m$  (что свидетельствует о

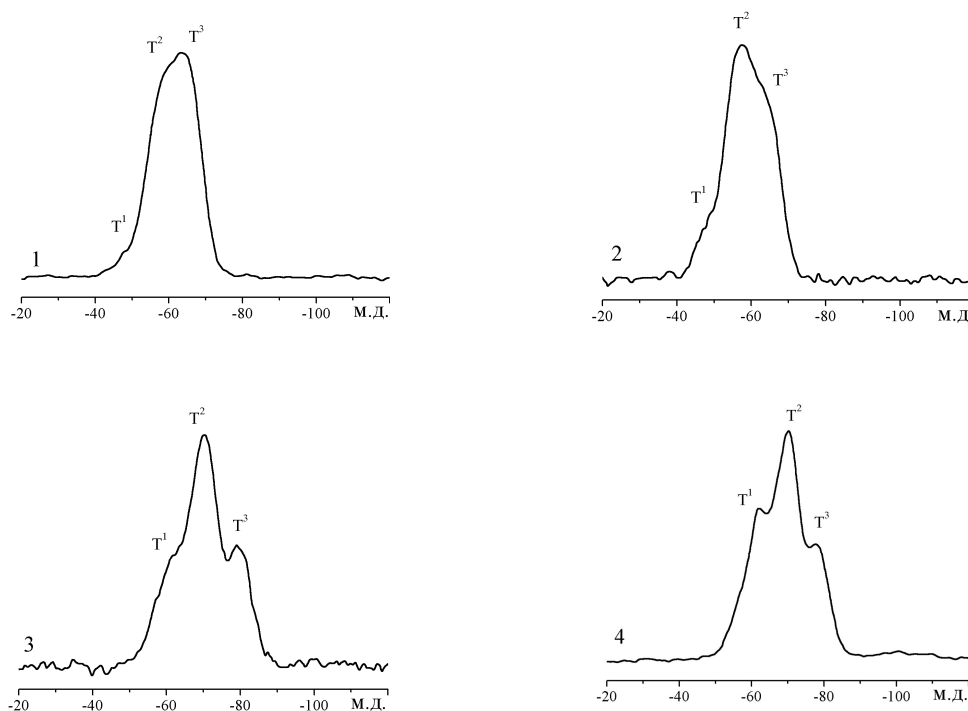
стабильности связи  $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ ) и присутствие только структурных единицах типа  $\text{T}^n$  ( $n = 1, 2$  и 3) (рис. 15). В случае ксерогелей с этиленовыми мостиками эти сигналы начинают перекрываться, особенно в случае аминных функциональных групп. Однако они четко идентифицируются в спектрах ксерогелей, содержащих фениленовые мостики (рис. 15). Деконволюция этих спектров позволила в первом приближении ( $\pm 5\%$ ) оценить вклад каждой структурной единицы  $\text{T}^n$  и на этом основании оценить и степень поликонденсации ксерогелей [31, 33]. Оказалось, что в каркасе ксерогелей, содержащих фениленовые спейсеры, доминируют структурные единицы типа  $\text{T}^2$ , однако в значительной (и примерно одинаковой) степени присутствуют и структурные единицы типа  $\text{T}^1$  и  $\text{T}^3$ . При этом соотношение структурных единиц  $\text{T}^n$  достаточно близкое. В тоже время каркас ксерогелей с этиленовыми спейсерами содержит значительно меньшее количество структурных единиц типа  $\text{T}^1$ , а доминирующим вкладом являются вклады структурных единиц  $\text{T}^2$  и  $\text{T}^3$ , которые к тому же достаточно близки. Следовательно, степень поликонденсации в ксерогелях с этиленовым спейсером более высокая, чем в ксерогелях с фениленовыми мостиками – независимо от природы функциональной группы. Можно предположить, что это обусловлено большей гибкостью этиленового спейсера в сравнении с фениленовым. Кроме того, анализ  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS ЯМР спектров позволяет также утверждать, что в случае образцов с аминными группами соотношение структурных единиц  $\text{T}^n$  за их составом носит несколько иной характер, чем в случае образцов с тиольными группами – в первом случае существует больший вклад структурных единиц типа  $\text{T}^3$ . По-видимому, здесь дает себя знать различие в природе реакционной среды, которая создается функциональными группами во время протекания реакции гидролитической поликонденсации [31, 33].



**Рис. 14.**  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS ЯМР спектр ксерогеля с  $-\text{SH}$  группами, полученного при соотношении ТЭОС/МПТМС/МТЭС, равном 2:0,5:0,5.

*Применение метода металлозонда для изучения строения поверхности ксерогелей.* Несомненный интерес представляет топография поверхности функционализированных ксерогелей. С целью ее установления нами был использован метод металлозонда: изучалась сорбция аминокислотными ксерогелями ионов меди(II) из ацетонитрильных растворов [71-73]. Оказалось, что независимо от степени заполнения поверхности металлом на ней образуются комплексы одного и того же состава –  $[\text{CuO}_2\text{N}_2]$ , то

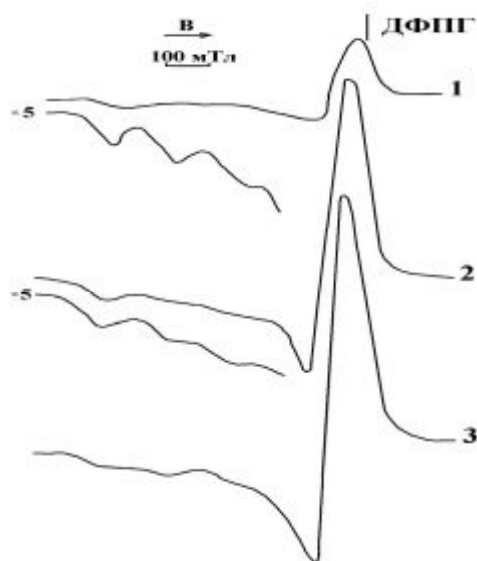
есть в экваториальной плоскости координационного полиэдра меди(II) находятся два атома азота.



**Рис. 15.**  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS ЯМР спектры ксерогелей: с этиленовым спейсером и группами  $-\text{NH}_2$  (1) и  $-\text{SH}$  (2); с фениленовым спейсером и группами  $-\text{NH}_2$  (3) и  $-\text{SH}$  (4).

Аналогичный вывод был сделан и при изучении с помощью ЭСДО и ЭПР спектроскопии комплексообразования меди(II) на поверхности бифункциональных ксерогелей ( $-\text{SH}/-\text{NH}_2$ ) [60]. На рис. 16 приведены спектры ЭПР комплексов, образующихся на поверхности таких ксерогелей при сорбции ими  $\text{Cu}^{2+}$  из подкисленных водных растворов. Форма сигналов и рассчитанные значения параметров спектров (табл. 4) характерны для тетрагональных комплексов меди(II). Как видно из табл. 4, для комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  на поверхности образцов ПСК-2 – ПСК-4 значения параллельной компоненты  $g$ -фактора находятся в области 2,242–2,272, а константа СТВ принимает значения  $169\text{--}184 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ . Вид и параметры спектров характерны для координационного окружения  $\text{Cu}(\text{II})$  состава  $[2\text{N}, 2\text{O}]$  [74], которое не меняется с изменением содержания 3-аминопропильных групп на поверхности ксерогелей. Следовательно, если на первоначальных стадиях сорбции меди и образуются комплексы состава  $\text{Cu}[3\text{N}, \text{O}]$ , о существовании которых можно было бы сделать вывод на основе ЭСДО, то их доля должна быть незначительна. Однако комплексы с координационным узлом состава  $\text{Cu}[2\text{N}, 2\text{O}]$  образуются, скорее всего, уже на начальных стадиях сорбции ионов меди(II). С увеличением же степени заполнения поверхности металлом начинает сказываться тетраэдрическое искажение образующихся комплексов, вызывающее смещение частоты d-d переходов в ЭСДО в низкочастотную область [72]. Анализ данных ЭСДО и ЭПР спектроскопии, полученных при изучении комплексообразования ионов  $\text{Cu}^{2+}$  с аминными группами на поверхности ФМПС ксерогелей [33], также приводит к выводу об образовании комплексов с координационным узлом состава  $\text{Cu}[2\text{N}, 2\text{O}]$ .





**Рис. 16.** Спектры ЭПР комплексов  $\text{Cu(II)}$  на поверхности ПСК: 1 – ПСК-4 (35 мг/г сорбента); 2 – ПСК-3 (44 мг/ г сорбента); 3 – ПСК-2 (36 мг/г сорбента) [60].

Сравнение параметров спектров ЭПР комплексов меди(II), образующихся на поверхности аминоксодержащих ксерогелей, приводит к следующему выводу: в координационную сферу иона меди(II) входят всегда два атома азота – независимо от природы структурирующего агента, природы аминной группировки, функциональности поверхностного слоя, структурно-адсорбционных характеристик сорбента, а также природы растворителя, из которого ведется сорбция. Более того, из параметров спектров ЭПР для комплексов меди(II), которые были идентифицированы на поверхности различных аминоксодержащих носителей [7], следует, что все они имеют одинаковый состав,  $\text{CuN}_2\text{O}_2$ . Это может свидетельствовать о том, что всем этим сорбентам присуще близкое строение поверхности.

**Таблица 4.** Параметры ЭПР спектров комплексов  $\text{Cu(II)}$ , образующихся на поверхности разнолигандных сорбентов [60].

Образец	Количество $\text{Cu(II)}$ , сорбированной на поверхности сорбента, ммоль/г	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	$g_0$	$A_{\parallel} \cdot 10^{-4}$ , $\text{см}^{-1}$
–SH/–NH <sub>2</sub> (3,2/1; ПСК-2)	0,157	2,242	2,047	2,110	169
	0,567	2,270	2,051	2,120	171
	0,661	2,258	2,050	2,120	170
–SH/–NH <sub>2</sub> (1,05/1; ПСК-3)	0,157	2,266	2,058	2,120	178
	0,693	2,260	2,058	2,130	175
	0,976	2,270	2,058	2,130	178
–SH/–NH <sub>2</sub> (0,4/1; ПСК-4)	0,157	2,250	2,045	2,110	177
	0,551	2,260	2,045	2,120	177
	0,835	2,255	2,058	2,120	184

## Сорбционные свойства функционализированных полисилоксановых ксерогелей

*Факторы, влияющие на структурно-адсорбционные характеристики.*

Ранее [7] на примере аминоксодержащих ксерогелей, полученных с использованием двухкомпонентных систем ТЭОС/АПТЭС, где ТЭОС выполнял роль структурирующего агента, нами было показано, что (1) все полученные образцы относятся к классу мезопористых адсорбентов (с параметрами пористой структуры:  $S_{уд}$  – 92–315 м<sup>2</sup>/г,  $V_c$  – 0,12–1,38 см<sup>3</sup>/г,  $d$  – 3,7–17,7 нм); (2) введение неводного растворителя во всех случаях вызывает уменьшение  $S_{уд}$ ,  $V_c$  и увеличение  $d$ ; (3) при уменьшении соотношения ТЭОС/АПТЭС пористость образцов значительно уменьшается, а при достижении соотношения 1/1 ксерогель становится практически непористым; (4) аналогичный эффект оказывает относительное увеличение геометрических размеров функциональной группы, а также уменьшение количества воды, взятой для гидролиза; (5) сушка лиогелей при атмосферном давлении сопровождается образованием крупнопористых сорбентов; (6) промывка ксерогелей водой (перед повторной вакуумной сушкой) ведет к формированию мелкопористых адсорбентов, в то время как обильная промывка существенно увеличивает размеры пор. В случае ксерогелей с бифункциональным поверхностным слоем состава NH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub> (или C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) [25, 27, 28] было установлено, что включение в полимерную цепь гидрофобных групп приводит к образованию глобул большего размера с последующей их рыхлой упаковкой. Это обуславливает существенное уменьшение удельной поверхности образцов. Однако введение при синтезе вместо этанола ДМФА вызывает обратный эффект.

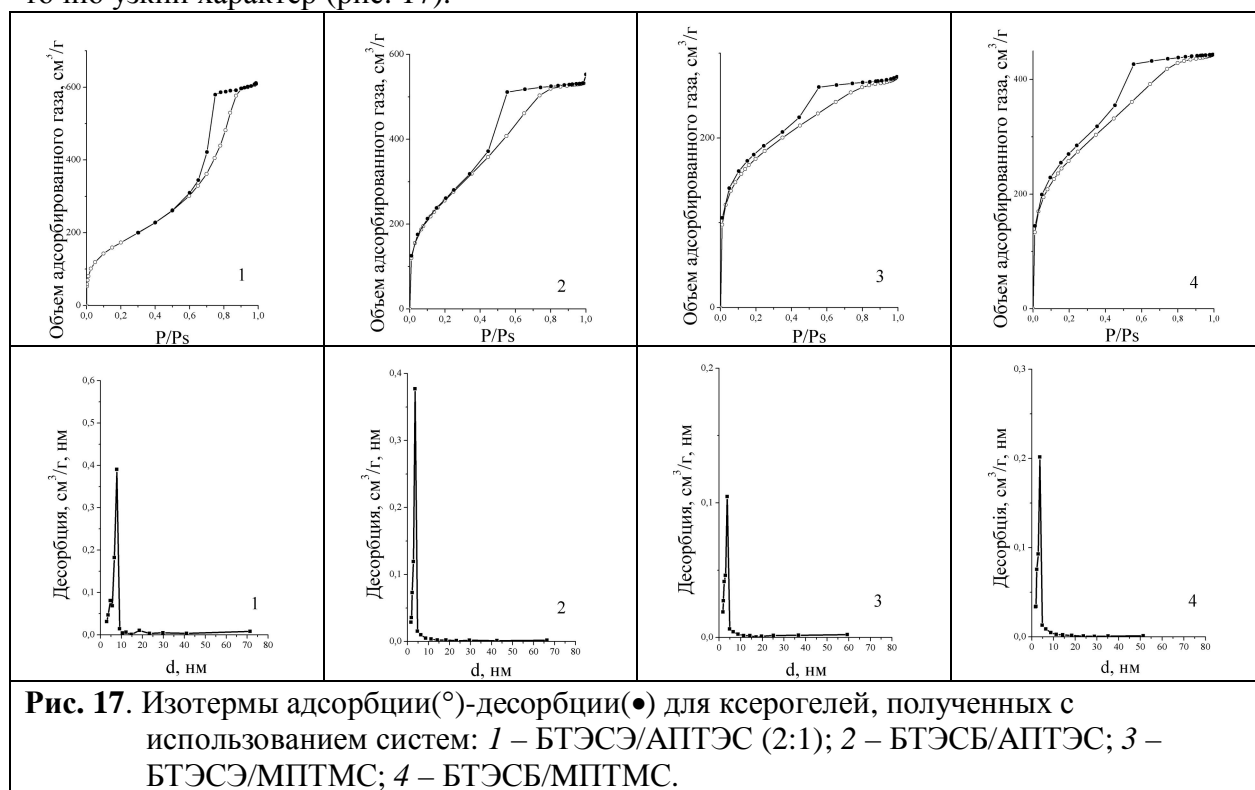
Эти выводы были подтверждены и расширены в дальнейшем при изучении ксерогелей с другими по природе функциональными группами. Так, увеличение относительного содержания ТЭОС в исходном реакционном растворе вызывало возрастание  $S_{уд}$  в ксерогелях, содержащих (тио)мочевинные [34, 56], тиольные [38], фосфорильные [44] группы или остатки пропионовой кислоты [7, 43]. Однако следует отметить, что образование пористых структур наблюдается только для систем, в которых соотношение ТЭОС/трифункциональный силан выше 1:1 (мол.) (в случае HS–групп) [38], 2:1 (в случае –NHC(O,S)NHR'' групп) [34, 35] или 4:1 (в случае –P(O)(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> групп) [44]. В этой же последовательности увеличиваются и геометрические размеры упомянутых функциональных групп. Интересно, что кипячение непористых ксерогелей с такой функциональной группой, как  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ , в концентрированной хлористоводородной кислоте ведет не только к трансформации этой группы в  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ , но и к появлению в образцах развитой пористой структуры [45].

Влияние содержания функциональных групп на структурно-адсорбционные характеристики очень четко прослеживается в случае ксерогелей с каликсареновыми или циклодекстриновыми группами. Так, ксерогели, функционализированные каликс[4]ареновыми группами, характеризуются следующими значениями  $S_{уд}$ : 643 м<sup>2</sup>/г (содержание функциональных групп ~0,1 ммоль/г), 531 м<sup>2</sup>/г (~0,5 ммоль/г) и 381 м<sup>2</sup>/г (~1,0 ммоль/г) [48]. В тоже время ксерогель, содержащий около 0,5 ммоль/г β-ЦД групп, является практически непористым [49].

На примере системы ТЭОС/(МПТМС + МТЭС) было показано, что изменение в исходном растворе соотношения трифункциональных силанов от 1:2 (мол.) до 2:1 ведет к образованию ксерогелей с развитой пористой структурой. Так, при исходном соотношении “ТЭОС/трифункциональные силаны”, равном 2:1,  $S_{уд}$  возрастает от 408 к 678 м<sup>2</sup>/г, а при соотношении 1:1 – от 44 к 394 м<sup>2</sup>/г. При этом наблюдается тенденция к возрастанию и других параметров –  $V_c$  и  $d$  [40]. Аналогичный эффект наблюдается и при увеличении относительного количества ТЭОС – при сохранении постоянным соотношения трифункциональных силанов.

В случае мостиковых полисилсесквиоксанных ксерогелей, функционализированных аминными и тиольными группами, обращает на себя внимание высокие значения их  $S_{уд}$  – 510–840 м<sup>2</sup>/г для ксерогелей с этиленовым мостиком и 650–970 м<sup>2</sup>/г для ксерогелей с фениленовым мостиком [30, 31, 33]. Тип изотерм адсорбции азота для этих ксерогелей зависит, в первую очередь, от природы функциональной группы (рис. 17). В случае аминных групп изотермы для ксерогелей с этиленовым мостиком имеют S-подобный характер и четко выраженную петлю гистерезиса – в отличие от ксерогелей с фениленовым мостиком, в то время как изотермы для ксерогелей с тиольной группой больше напоминают изотерму Ленгмюра. Это различие обуславливается, по-видимому, различной средой, которая создается этими группами во время синтеза.

В [30-33] было показано, что существенное влияние на параметры пористой структуры таких ксерогелей оказывает природа спейсера, относительный размер функциональной группы, соотношение реагирующих алкоксисиланов, время старения геля. Так, в случае ксерогелей, содержащих мостик состава  $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}\equiv$ , практически всегда образуются пористые структуры с размерами пор, близкими к границе мезо/микропористости (2 нм). Это же наблюдается и для всех образцов, содержащих тиольную группу. Природа мостика специфично себя проявляет при изменении соотношения реагирующих алкоксисиланов – “бис(триэтоксисилан)/трифункциональный силан”. Так, существенное уменьшение  $S_{уд}$  наблюдается при уменьшении этого соотношения только в случае такого мостика, как  $\equiv\text{Si}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{Si}\equiv$ , и такой функциональной группы, как  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ . Однако при этом  $V_c$  и размер пор практически не меняются. Введение же в систему группы  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  при уменьшении упомянутого соотношения ведет к существенному уменьшению  $V_c$  и размера пор, практически не влияя на  $S_{уд}$ . В системе же “ $\equiv\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Si}\equiv/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ ” уменьшение структурирующего агента в 2 раза понижает  $S_{уд}$  от 931 к 698 м<sup>2</sup>/г,  $V_c$  – от 0,473 к 0,240 см<sup>3</sup>/г,  $d$  – от 3,0 к 2,8 нм. В заключение отметим, что кривые распределения пор для большинства этих ксерогелей имеют достаточно узкий характер (рис. 17).



Таким образом, располагая вышеуказанными факторами, можно получать полисилоксановые ксерогели с заданной пористостью, заданным составом поверхностного слоя и запрашиваемым содержанием функциональных групп.

#### *Сорбционные свойства ксерогелей*

Еще в 1989 г. Париш с сотр. [22], изучая поглощение Ni(II), Co(II), Cu(II) и Zn(II) аминоксодержащими ксерогелями, показал, что равновесие в таких системах достигается минимум за 15 ч. В [75] при изучении сорбции микроколичеств Au(III) из кислых растворов ксерогелями, содержащих в поверхностном слое тиомочевинные группы, установлено, что увеличение температуры растворов (до 50°C) значительно уменьшает время установления сорбционного равновесия (до 5 мин) и повышает степень извлечения золота. Однако даже при оптимальных условиях сорбции часть функциональных групп ксерогелей участия в образовании комплексов не принимает [22, 37, 76, 77]. Это согласуется и с данными [78] по поглощению кислоты HCl аминоксодержащим ксерогелем. Однако в [71, 73] при изучении сорбции меди(II) из ацетонитрильных растворов показано, что практически все аминогруппы доступны ионам металла (время сорбции составляло 48 ч).

Интересно, что на ксерогелях с бифункциональным поверхностным слоем (этилендиаминная и винильная группы) возможно разделение Ni(II) и Cu(II) [76]. В [75] рассмотрена сорбция микроколичеств золота(III) из кислых растворов ксерогелями, содержащих в поверхностном слое тиомочевинные (и аминные) группы. Установлено, что максимальная степень извлечения Au(III) наблюдается для сорбента с бифункциональным поверхностным слоем. Этот же ксерогель проявил высокую эффективность и при сорбции ртути(II) из кислых растворов [79].

Ионы ртути(II) хорошо извлекаются из подкисленных водных растворов и ксерогелями с монофункциональным поверхностным слоем, состоящим из тиольных групп [80]. При этом отмечалось, что степень извлечения металла зависит от размера частиц ксерогелей. Мостиковые полисилсесквиоксановые ксерогели, функционализированные этими же группами, хорошо сорбируют ионы серебра(I) [33].

В [48] показано, что ксерогели, содержащие каликсареновые группы, сорбируют ионы цезия(I) из подкисленных водных растворов (1M HNO<sub>3</sub>). Сорбционное равновесие в системе устанавливалось меньше чем за 1 час (при избытке в растворе катионов цезия по отношению к содержанию функциональных групп в навеске образца). Установлено, что с увеличением содержания функциональных групп степень сорбции Cs<sup>+</sup> возрастает. Однако в процессе извлечения ионов цезия принимает участие не более 10–40% функциональных групп [48].

С учетом представленных результатов, а также результатов, полученных другими авторами по сорбции ионов металлов [8, 81, 82], особенно группой Воронкова [20, 21, 83], можно утверждать о значительной перспективе применения функционализированных полисилоксановых ксерогелей в сорбционных технологиях, аналитической химии.

### **Полисилоксановые матрицы со встроенной уреазой**

Полисилоксановые материалы, получаемые золь-гель методом, являются перспективными для иммобилизации ферментов [84]. Поэтому представляло интерес сравнить ферментативную активность уреазы, включенной в полисилоксановые матрицы (гидрогели и ксерогели) во время их получения, с активностью уреазы, иммобилизованной на их поверхности методом адсорбции.

Встраивание уреазы в полисилоксановые матрицы осуществляли после завершения стадии кислотного гидролиза алкоксисиланов (использовался раствор уреазы в фос-

фатном буфере, рН 7). Для получения гидрогелей гель измельчали и доводили фосфатным буфером до нужного объема, а потом сохраняли при 4 °С в виде суспензии. Процедура получения ксерогелей включала вакуумную сушку лиогелей при 100-110 °С в отсутствие уреазы и при температуре 20-25 °С в присутствии фермента. Иммобилизация уреазы путем сорбции осуществлялась из фосфатного буфера на протяжении 12 ч при 4 °С.

Во время протекания реакции гидролитической поликонденсации образуются первичные частицы (глобулы) полиорганосилоксановой матрицы, которые в дальнейшем образуют пространственную структуру гидрогеля. В гидрогелях структура каркаса достаточно лабильна и в межглобулярном пространстве находится дисперсионная среда (вода и спирт). В процессе сушки гидрогели превращаются в ксерогели, для которых характерна жесткая структура каркаса и присутствие пор. Поэтому интересно было исследовать и сравнить активность уреазы, иммобилизованной на гидрогелях и ксерогелях одной и той же природы. Кроме того, поскольку молекула уреазы содержит различные функциональные группы, то характер ее взаимодействия с носителем будет зависеть не только от характера пористой структуры матрицы, но и от природы функциональных групп в поверхностном слое. В связи с этим нами было синтезировано и исследовано полисилоксановые матрицы, которые содержали такие функциональные группы, как  $\equiv\text{SiOH}$ ,  $\equiv\text{SiCH}_3$ ,  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  и  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ . Иммуобилизацию уреазы на гидрогелях и ксерогелях осуществляли двумя путями:

1. Включение фермента на стадии получения гидрогеля с последующим превращением гидрогеля с иммобилизованной уреазой в ксерогель (одностадийный процесс). При такой иммобилизации уреазы принимает участие в процессах структурообразования матриц.

2. Адсорбция уреазы на предварительно сформированных структурах гидрогелей или ксерогелей (двухстадийный процесс).

Функционализация полисилоксановой матрицы 3-аминопропильными и 3-меркаптопропильными группами приводит к практически полному связыванию фермента – как при одностадийном, так и двухстадийном процессах. В тоже время введение метильных групп ведет к уменьшению степени связывания фермента при одностадийном процессе и не влияет на его связывание при двухстадийном процессе [85].

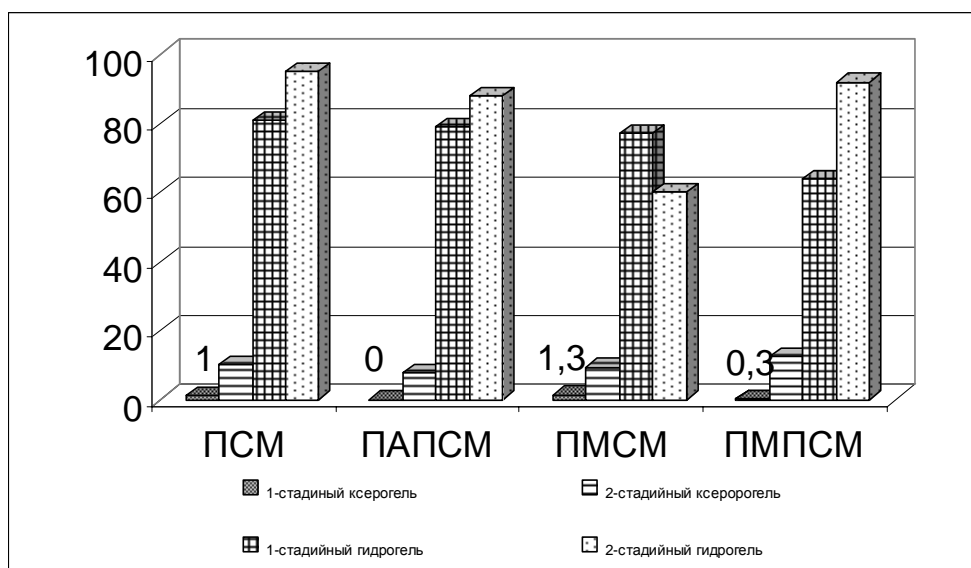
Увеличение количества модификатора в случае функционализации матриц 3-аминопропильными группами ведет к постепенному уменьшению активности уреазы - от 80 % до 50 %. Функционализация матрицы 3-меркаптопропильными и метильными группами не оказывает существенного влияния на сохранение активности уреазы – как при одностадийном, так и двостадийном процессах. В этих случаях она составляет 60-100 %.

В гидрогелях отсутствует жесткая пористая структура, поэтому уреазы, встроенная в такой полисилоксановый полимер или сорбированная на нем, достаточно лабильна, а диффузионные препятствия для субстрата практически отсутствуют. Поэтому не вызывает удивления факт высокой активности уреазы, иммобилизованной в гидрогелях (рис. 18). Причем, за исключением полиметилсилоксанового гидрогеля (ПМСМ), наблюдается более высокая активность уреазы в случае ее закрепления путем адсорбции.

Природа функциональных групп матрицы по-разному влияет на сохранение активности фермента во времени в гидрогелях. Так, в течении 150 суток уреазы, иммобилизованная в ПМПМСМ, теряет свою активность почти на 10 %, в ПАПМСМ - на 50 %, в ПМСМ - на 80 % и в ПСМ – практически полностью.

Количество иммобилизованной уреазы путем сорбции ее на ксерогелях определяется не величиной их удельной поверхности, а диаметром пор: с увеличением последнего возрастает и величина иммобилизации уреазы (рис. 19, а и б). Поскольку диаметр макромолекулы уреазы составляет ~5 нм [86], можно предположить, что в случае образцов

ПСК и ПМПСК с диаметром пор <5 нм уреазы сорбируется только на поверхности частиц этих ксерогелей. А в случае образцов ПМСК и ПАПСК с диаметром пор соответственно 6,9 и 14,0 нм уреазы сорбируется как на поверхности частиц, так и в порах.



**Рис. 18.** Зависимость величины сохранения активности уреазы от способа ее иммобилизации.

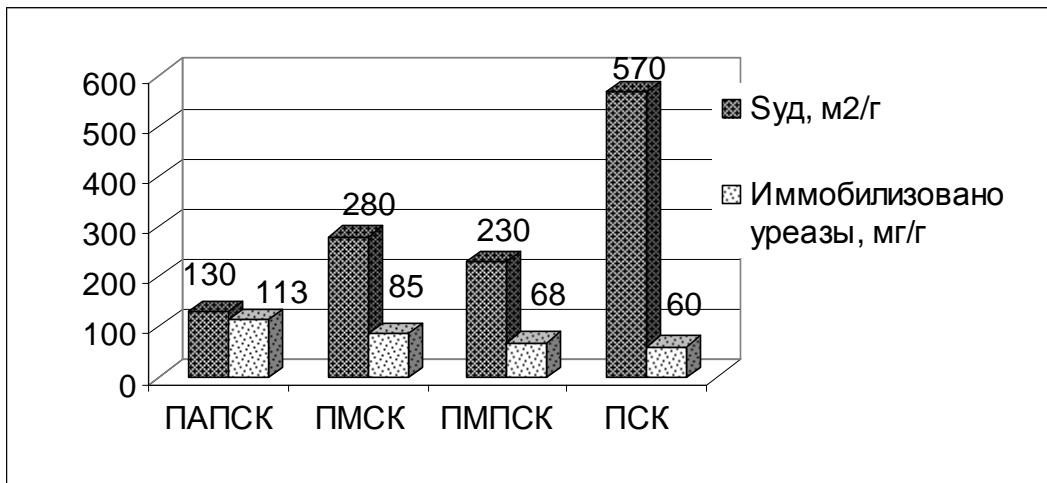
При одностадийной иммобилизации уреазы принимает участие в процессах структурообразования полисилоксановой матрицы, что в конечном итоге влияет на структурноадсорбционные характеристики ксерогелей. Введение уреазы во всех случаях приводит к уменьшению сорбционного объема и диаметра пор (по-видимому, уреазы занимает часть сорбционного объема), а также к уменьшению удельной поверхности ( $S_{уд}$ ) образцов, за исключением ПМСК (табл. 5). Обращает на себе внимание образец поли(3-аминопропил)силоксанового ксерогеля (ПАПСК), полученный в присутствии уреазы, который оказался практически непористым.

**Таблица 5.** Сравнительная характеристика параметров пористой структуры ксерогелей, синтезированных с участием уреазы (1) и без нее (2).

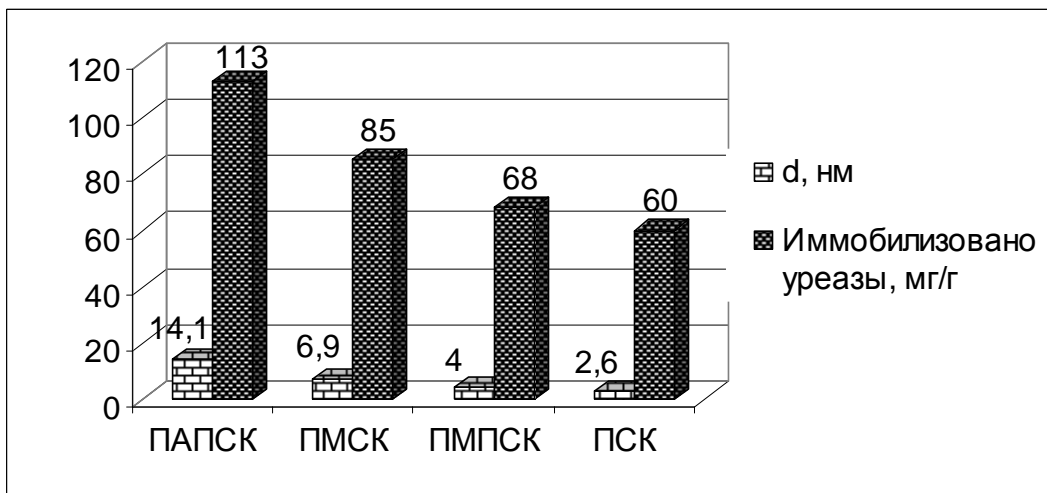
Образец	ПСК		ПАПСК		ПМСК		ПМПСК	
	1	2	1	2	1	2	1	2
$S_{уд}, м^2/г$	230	570	<1	130	280	280	140	230
$V_c, см^3/г$	0,14	0,37	<1	0,45	0,16	0,49	0,09	0,23
d, нм	2,3	2,6	<1	14,0	2,3	6,9	2,6	4,0

Анализируя уровень сохранения активности уреазы, закрепленной адсорбцией на поверхности матриц (рис. 19, в), можно сделать вывод, что на сохранение активности иммобилизованной уреазы влияет как характер пористой структуры ксерогеля, так и природа функциональных групп. Так, при увеличении диаметра пор наблюдается тенденция к уменьшению активности сорбированной уреазы. Из этого ряда выпадает ПМПСК, где иммобилизованная уреазы проявляет наивысшую активность. Очевидно, это обусловлено природой функциональной группы ксерогеля. Сохранение активности уреазы, иммобилизованной на ксерогелях путем сорбции, увеличивается в ряду

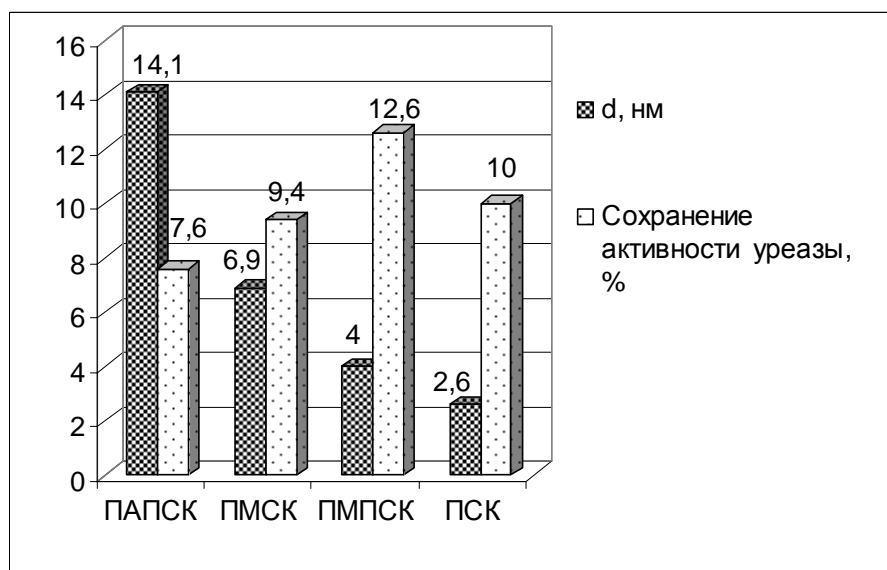
ПАПСК < ПСК < ПМСК < ПМПСК, однако максимальный уровень сохранения активности не превышает 12,6%.



а



б



в

**Рис. 19.** Влияние структурно-адсорбционных характеристик ксерогелей на величину адсорбции уреазы (а, б) и на сохранение ее активности (в).

Еще меньший уровень сохранения активности наблюдается для уреазы, включенной в ксерогели в процессе их синтеза (см. рис. 18). Таким образом, способ иммобилизации уреазы на функционализированных ксерогелях значительно влияет на ее биологическую активность. В случае одностадийного процесса уреазы капсулируется в полисилоксановом каркасе, вследствие чего практически полностью теряет свою активность. При двухстадийном процессе она закрепляется на поверхности кремнеземной матрицы (и в ее порах) и при этом может проявлять активность. Однако, сорбированная уреазы достаточно жестко фиксируется на поверхности ксерогелей, вследствие чего только приблизительно 10% уреазы размещено так, что ее активные центры доступны для протекания ферментативной реакции [87].

Из сказанного выше можно сделать следующие выводы:

1. Иммобилизация уреазы путем ее включения в полисилоксановые ксерогели во время реакции гидrolитической поликонденсации ведет к практически полной потере активности фермента, что может обуславливаться его капсулированием в структуре матрицы.

2. При иммобилизации уреазы методом сорбции на исследованных ксерогелях величина адсорбции фермента и сохранение его активности зависит от пористой структуры образцов, обусловленной природой функциональных групп. Степень иммобилизации уреазы увеличивается с увеличением размера пор, а уровень сохранения активности иммобилизованной уреазы при этом, как правило, уменьшается. Исключением из этого ряда является ксерогель с тиольными группами, что, по-видимому, свидетельствует о влиянии природы функционального слоя на активность фермента. Иммобилизованная путем сорбции уреазы на предварительно сформированных ксерогелях сохраняет активность на уровне 10 %.

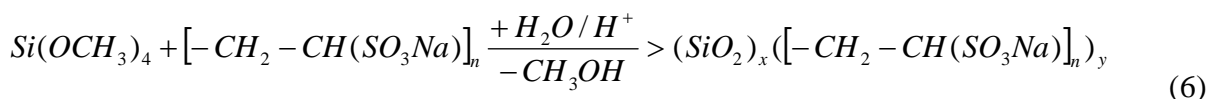
3. Наивысшую активность проявляет уреазы, иммобилизованная на гидрогелях – как на стадии гелеобразования, так и путем сорбции на предварительно полученных гидрогелях. Потеря ферментативной активности уреазы, иммобилизованной на гидрогелях, не превышает 20 %.

## **Синтез гибридных органо-неорганических материалов с использованием органических полимеров**

Наличие неорганического компонента в таких материалах обычно приводит к улучшению их механической, термической и структурной устойчивости, в то время как органический компонент придает им специфичность действия [9-11]. Одним из наиболее эффективных путей синтеза таких объектов является золь-гель метод, который позволяет легко “объединять” неорганическую и органическую составляющие. Кроме того, его использование делает возможным получение конечных продуктов с развитой пористой структурой и высоким содержанием функциональных групп. Априори ясно, что неорганическая и органическая составляющие могут и не иметь химической связи между собой. Наиболее простой способ получения таких гибридных органо-неорганических материалов – это проведение реакции гидrolитической поликонденсации тетраалкоксисиланов в присутствии органического компонента. На первом этапе в качестве последнего мы выбрали такой органический полимер, как поливинилсульфонат натрия  $[-CH_2-CH(SO_3Na)]_n$  [88].

Методика синтеза состояла в прибавлении к предварительно прогидролизованному в кислом растворе тетраметоксисилану (ТМОС) 25% водного раствора поливинилсульфоната натрия (ПВСН) (см. схему б). Мольное соотношение ТМОС/ПВСН в исходном растворе варьировалось от 0,1:0,0125 до 0,1:0,05.





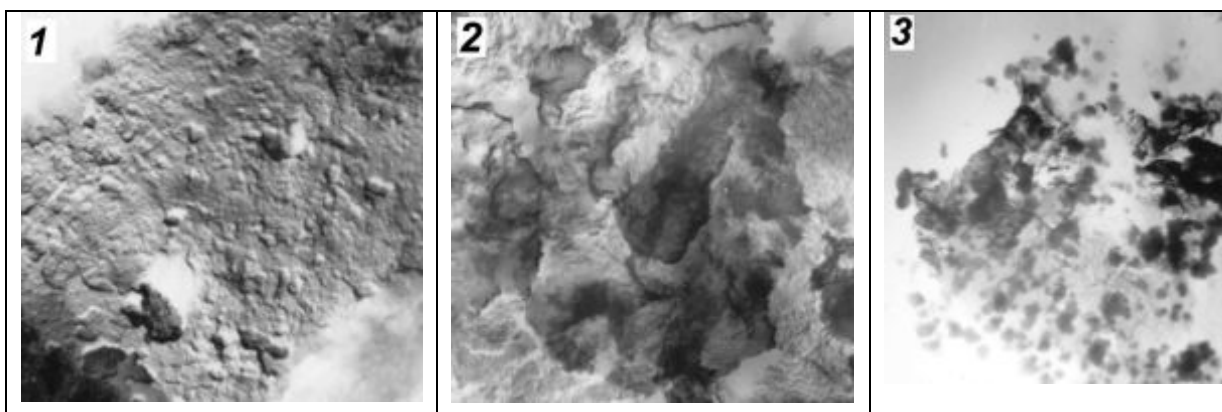
Время старения образовавшихся прозрачных гелей составляло 7 суток. В результате их вакуумной сушки получали порошкообразные ксерогели. Согласно элементному анализу на серу, содержание полимеров в конечных продуктах мало отличалось от рассчитанного, исходя из соотношения компонентов в исходном растворе. Присутствие в полисилоксановой матрице ПВСН, как и образование самой матрицы было подтверждено ИК спектроскопией. Согласно результатам термогравиметрического анализа, полученные ксерогели термически устойчивы до 300 °С.

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота синтезированными ксерогелями относятся к IV типу (по классификации IUPAC) и в области средних относительных давлений (0,4 – 0,7 P/P<sub>0</sub>) содержат небольшие петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, что указывает на наличии мезопор. Рассчитанные по этим изотермам параметры пористой структуры приведены в табл. 6. Как видно из нее, значения удельной поверхности и сорбционного объема пор находятся в антибатной зависимости от количества введенного в силоксановую матрицу полимера: с его увеличением эти значения уменьшаются. Наблюдаемая зависимость может быть обусловлена тем, что в процессе синтеза ксерогеля пространство между глобулами кремнезема заполняется полимером.

На рис. 20 приведены микрофотографии ксерогелей, полученные с помощью просвечивающей электронной микроскопии. Они свидетельствуют о том, что содержание ПВСН существенно влияет на морфологию образцов.

**Таблица 6.** Структурно-адсорбционные характеристики ксерогелей, синтезированных с использованием системы ТМОС/ПВСН.

Ксерогель	ТМОС:ПВСН:H <sub>2</sub> O	S <sub>уд</sub> , м <sup>2</sup> /г	V <sub>с</sub> , см <sup>3</sup> /г	d, нм
1	0,1:0,05:3,24	70	0,04	2,8
2	0,1:0,025:2,82	119	0,16	3,7
3	0,1:0,0125:2,6	313	0,21	2,3



**Рис. 20.** Микрофотографии ксерогелей 1–3, полученные с помощью ПЭМ.

Таким образом, использованный подход позволяет в одну стадию синтезировать гибридные органо-неорганические материалы, содержащие сульфонные функциональные группы. Количество этих групп в составе конечного продукта (ксерогеля) легко

задается соотношением компонентов в исходном растворе. Обнаружено, что при избранных условиях синтеза существует реакционный ряд «ТМОС/олигомер», вне которого невозможно получить гомогенный материал.

## **Выводы**

Предложены пути получения полисилоксановых ксерогелей, которые содержат в поверхностном слое различные по природе функциональные группы, способные к комплексообразованию. Значительное влияние на структурно-адсорбционные характеристики образующихся ксерогелей с монофункциональным поверхностным слоем оказывает природа и геометрические размеры функциональной группы, природа структурирующего агента, а также условия синтеза. Разработанные методики позволяют также получать полисилоксановые ксерогели и с бифункциональным поверхностным слоем. В этом случае соотношение реагирующих алкоксисиланов и природа “дополнительной” функциональной группы оказывают существенное влияние как на степень гидрофобности поверхности таких материалов, так и на их пористость.

Данные физических методов свидетельствуют о том, что на поверхности функционализированных полисилоксановых ксерогелей часто присутствуют структурные единицы одинаковой природы, а строение поверхности имеет подобный характер.

Показана возможность получения ксерогелей с кислотными функциональными группами путем использования в синтезе систем, содержащих тетраалкоксисилан и водорастворимый органический полимер.

С использованием золь-гель метода разработаны способы иммобилизации уреазы, позволяющие сохранять высокую ее ферментативную активность.

## **Благодарности**

Ю.Л. Зуб, И.В. Мельник, О.В. Кучма и А.В. Коробейник благодарят НАТО за частичную финансовую поддержку этой работы (грант SfP-978006). И.В. Мельник также благодарит и ИНГАС (грант 04-83-2630). Кроме того, авторы признательны д-ру Б. Алонсо за получение твердотельных ЯМР спектров и за участие в плодотворной дискуссии.

## **Литература**

1. Способ получения органосиликагеля: А.с.164680 СССР, МПК С 08g. / А.А. Чуйко, Г.Е. Павлик, И.Е. Неймарк (СССР). – № 847004/23-4; Заявлено 12.07.63; Опубл. 19.08.64, Бюл. № 16.
2. Способ получения силикагелей, содержащих аминоалкильную группу: А.с.182719 СССР, МПК С 07f. / А.А. Чуйко, Г.Е. Павлик, Г.Б. Будкевич, И.Е. Неймарк (СССР). – № 941147/23-4; Заявлено 04.02.65; Опубл. 09.06.66, Бюл. № 12.
3. Preparation and Investigation of Supported Hemin as the Catalyst in the Processes of Oxidation / T.N. Yakubovich, Yu.L. Zub, A.A. Chuiko and G.P. Potapov // Proc. 7th Int. Symp. Heterog. Catal (Bourgas, Bulgaria, 1991). - Part 1. – P.551–556.
4. Rhodium Complexes Fixed on Polysiloxane and Silica Matrices with Nitrogen-containing Functional Groups in a Reaction of Acetylene Hydroformylation / Yu.L. Zub, L.S. Kovaleva, B.V. Zhmud', S.N. Orlik, I. Uzuniv, D. Simeonov, D. Klisurski, L. Teocharov // Proc. 7th Int. Symp. Heterog. Catal (Bourgas, Bulgaria, 1991). – Part 1. – P.567–571.
5. Zub Yu.L. and Parish R.V. Functionalized polysiloxane sorbent: preparation, structure, properties and use // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1996. – V. 99. – P.285-299.

6. Якубович Т.Н., Зуб Ю.Л., Чуйко А.А. Синтез и свойства полиорганосилоксановых матриц, содержащих встроенные металлокомплексы // *Химия поверхности кремнезема* / Под ред. А.А. Чуйко. – Киев: ИХП НАН Украины, 2001. – Т. 1, Ч. 1. – С.54–97.
7. Zub Yu.L. and Chuiko A.A. Salient Features of Synthesis and Structure of Surface of Functionalized Polysiloxane Xerogels // *Colloidal Silica: Fundamentals and Applications* / Ed. H.E.Bergna. - Boca Raton: CRC Press, 2006. - P.397–424.
8. Zub Yu.L. and Chuiko A.A. Synthesis, Structure and Adsorption Properties of Functionalized Polysiloxane Materials // NATO ARW “Combined and Hybrid Ad-sorbents” (Eds. J.M. Loureiro and M.T. Kartel), Springer, 2006 (in press).
9. Tailor-made Silicon-Oxygen Compounds / Eds. R. Corriu and P. Jutzi. - Wiesbaden: Vieweg, 1996.
10. Functional Hybrid Materials / Eds. P. Gomez-Romero and C. Sanchez. Weinheim: Wiley-VCH, 2004.
11. Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization, and Applications / Eds. S. Sakka. - Dordrecht: Kluwer, 2005. - V. 1-3.
12. Brinker C.J. and Scherer G.W. Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego: Academic Press, 1990.
13. Тертых В.А., Белякова Л.Л. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. - Киев: Наук. думка, 1991.
14. Vansant E.F., Voort P. van der, Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. Amsredam: Elsevier, 1995.
15. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. Харьков: Фолио, 1997.
16. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. - М.: Физматлит, 2003.
17. Слиякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение. - Киев: Наукова думка, 1988.
18. Строение и свойства ксерогеля полимеркаптометилсилесквиоксана / Л.П. Финн, И.Б. Слиякова, М.Г. Воронков, Н.Н. Власова, Ф.П. Клецко, А.И. Кириллов, Т.В. Шкляр // *ДАН СССР*. – 1977. – Т. 235, № 6. – С.1426– 1429.
19. Пространственно-сшитый полимер для катионообменников и редокситов и способ его получения: А.с. 585187 СССР, МПК С 08 G 77/28 / Л.П. Финн, И.Б. Слиякова, М.Г. Воронков, Н.Н. Власова, Ф.П. Клецко. – № 2322972/23-05; Заявлено 11.02.76; Опубл. 25.12.77, Бюл. № 47.
20. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н. Кремнеорганические ионообменники и комплексообразующие сорбенты (обзор) // *Журн. прикл. химии*. – 1996. – Т. 69, № 5. – С.705–718.
21. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. Organosilicon Ion-exchange and Complexing Adsorbents // *Appl. Organometal. Chem.* – 2000. – V. 14. – P.287–303.
22. Khatib I.S. and Parish R.V. Insoluble Ligands and Their Application. I.A Comparison of Silica-immobilized Ligands and Functionalized Polysiloxanes // *J. Organometal. Chem.* – 1989. – V. 369. – P.9–16.
23. Yang J.J., El-Nahhal I.M., Maciel G.E. Synthesis and Solid-state NMR Structural Characterization of some Functionalized Polysiloxanes // *J. Non-Crystl. Solids*. – 1996. – V. 204. – P.105–117.
24. Zub Yu.L., Gorochovatskaya M.Ya., Chuiko A.A., Nesterenko A.M. Polysiloxane Matrices with Functional Groups as a Basis of New Sorbents // *Ext. Abstr. Fourth Int. Conf. Fundamentals of Adsorption* (Kyoto, Japan, 1992). – P.461-463.

25. Адсорбційні властивості деяких поліаміносилоксанів / О.В. Стеченко, Г.Р. Юрченко, О.К. Матковський, Ю.Л. Зуб // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Сер. Хімія. – 2000. – № 5. – С.107–112.
26. Вплив природи органічного розчинника на структурно-адсорбційні характеристики полі(3-амінопропіл)силоксану / О.К. Матковський, Г.Р. Юрченко, О.В. Стеченко, Ю.Л. Зуб // Наук.і записки Терноп. держ. пед. ун-ту. Сер. Хімія. – 2000. – № 4. – С.40–45.
27. Zub Yu.L., Drozd L.S., Chuiko A.A. Abstr. IUPAC Symp. on the Characterization of Porous Solids. – 1993. – Marseille (France). – P.95.
28. Зуб Ю.Л., Чуйко О.О., Стеченко О.В. Синтез, будова та структурно-адсорбційні характеристики деяких поліаміносилоксанів // Доп. НАН України. – 2002. – № 4. – С.150–155.
29. Stechenko O.V., Zub Yu.L., Parish R.V. Polyaminosiloxane Adsorbents: Preparation and Properties // Proc. 3<sup>rd</sup> Int. Symp. “Effects of Surf. Heterogeneity in Adsorp. and Catal. on Solids” (Torun, Poland, 1998). – P.231-232.
30. Новые аминоксодержащие адсорбенты на основе мостиковых полисилсесквиоксанов / Ю.Л.Зуб, А.А. Чуйко, Н.В. Столярчук, И.В. Мельник, А. Дабровский // Доп. НАН України. – 2005. – № 2. – С.117–122.
31. Bridged Polysilsesquioxane Xerogels Functionalized by Amine- and Thiol-Groups: Synthesis, Structure, Adsorption Properties / A. Dabrowski, M. Barczak, N.V. Stolyarchuk (Shvaykovska), I.V. Melnyk, Yu.L. Zub // Adsorption. – 2005. – V. 11. – P.501-517.
32. Швайковська Н.В., Мельник І.В., Юрченко Г.Р., Матковський О.К., Зуб Ю.Л. Синтез та структурно-адсорбційні характеристики місткових полісилсесквиоксанів з амінопропільними групами // Хімія, фізика і технологія поверхні. – 2004. – № 10. – С.80–84.
33. Столярчук Н.В., Мельник І.В., Зуб Ю.Л. Сорбція катионів срібла (I) тиолсодержачими мостиковими полісилсесквиоксановими ксерогелями // Матер-лы X Межд. Конф. “Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии”. – Москва–Клязьма, Россия, 2006 (в печати).
34. Design of Functionalized Polysiloxanes: Synthesis and Investigation of Sulfur-containing Xerogels with Mono- and Bifunctional Surface Layer / Yu.L. Zub, I.V. Melnyk, A.A. Chuiko, D. Cauzzi, G. Predieri // Chemistry, Physics and Technology of Surfaces. – 2002. – N 7. – P.35–45.
35. Полисилоксановые ксерогели, содержащие ароматно-закрепленные карбаматные группы / И.В. Мельник, Н.В. Столярчук, Ю.Л. Зуб, А. Дабровский // Журн. прикл. химии. – 2006 (в печати).
36. Novel Polyorganosiloxane Xerogels with a Bifunctional  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  Surface Layer / I.V. Melnyk (Seredyuk), Yu.L. Zub, A.A. Chuiko, P. van der Voort // Chemistry, Physics and Technology of Surfaces. – 2002. – N 8. – P.125–133.
37. Parish R.V., Habibi D., and Mohammadi V. Insoluble ligands and their applications II. Polysiloxane-phosphine ligands, their complexes, and hydrogenation catalysts // J. Organomet. Chem. – 1989. – 369. – P.17-28.
38. Добрянская Г.И., Мельник И.В., Зуб Ю.Л., Чуйко А.А., Барчак М., Дабровский А. Влияние соотношения  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4/(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  на структурно-адсорбционные характеристики ксерогелей и доступность функциональных групп в их поверхностном слое // Журн. физ. химии. – 2006. – Т. 80, № 6 (в печати).
39. Zub Yu.L., Stolyarchuk N.V., Melnyk I.V., Chuiko A.A., Dabrowski A., Barczak M. New Adsorbents Based on Bridged Polysilsesquioxanes Containing 3-Mercaptopropyl Functional Groups // Mendeleev Commun. – 2005. – V. 15, N 4. – P.168–170.

40. Синтез и структурно-адсорбционные характеристики бифункциональных полисилоксановых ксерогелей, содержащих метильные и 3-меркаптопропильные группы / Г.И. Добрянская, Ю.Л. Зуб, М. Barczak, A. Dabrowski // Коллоид. журнал. – 2006. – Т. 68, № 5 (в печати).
41. Yashina N.I., Zub Yu.L., Chuiko A.A. The Synthesis of Polyorganosiloxanes with the Carboxyl Groups on Their Surface // Abstr. 3<sup>rd</sup> Polish-Ukr. Symp. “Theor. Experim. Stud. Interfacial Phenomena and Their Technol. Application” (Lviv, Ukraine, 1998). – P.77.
42. Синтез полісілоксану, що містить на поверхні залишки масляної кислоти / Н.А. Прибора, Л.С. Дзюбенко, Ю.Л. Зуб, М. Яронєць // Хімічні науки: Зб. наук. праць Нац. пед. ун-ту ім. М.П. Драгоманова. – К.: Нац. пед. ун-т, 1999. – С.41–47.
43. Prybora N.A., Zub Yu.L., Chuiko A.A., Jaroniec M. // Abstr. 2<sup>nd</sup> Int. Conf. on Silica Science and Technol (Mulhouse, France, 2001.). – P.171.
44. Дударко О.А., Мельник И.В., Зуб Ю.Л., Чуйко А.А., Dabrowski A. Синтез полисилоксановых ксерогелей с использованием системы диэтилфосфатоэтилтриэтоксисилан/тетраэтоксисилан // Коллоид. журнал. – 2005. – Т. 67. – С.753–758.
45. Preparation and Characterization of Polysiloxane Xerogels Having Covalently Attached Phosphonic Groups / A. Dabrowski, M.Barczak, O.A. Dudarko, and Yu.L. Zub // J. Non-Cryst. Solids – 2006 (in press).
46. Алексеева О.О., Грень А.И., Кучма О.В., Зуб Ю.Л., Чуйко О.О. 26,28 – дипропоксисилан-5,17–бис[3-(триэтоксисилан)-пропил]каликс[4]арен-краун-6. Синтез и идентификация // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. – 2006 (в печати).
47. Liu C., Lambert J.B., Fu L. Simple Surfactant-Free Route to Mesoporous Organic-Inorganic Hybrid Silicas Containing Covalently Bound Cyclodextrins// J. Org. Chem. – 2004. – V. 69. – P.2213-2216.
48. Kuchma O.V., Zub Yu.L. Experimental Approach to the Synthesis of Hybrid Adsorbents on the Basis of Polysiloxane Xerogels Functionalized with Calix[4]arenes and Their Derivatives // Combined and Hybrid Adsorbents: Fundamental and Applications (Eds. J. M. Loureiro and M. T. Kartel). – Springer, 2006 (in press).
49. Кучма О.В., Зуб Ю.Л., Рябов С.В., Кобріна Л.В. Гібридні органічно-неорганічні матеріали на основі похідних  $\alpha$ - і  $\beta$ -циклодекстринів, одержані золь-гель методом – будова та властивості // Полімерний журнал. – 2006. – Т. 28, № 2. – С.147-154.
50. Финн Л.П., Слиякова И.Б. Строение и термодеструкция ксерогелей полиорганосилоксанов по данным ИК-спектров // Коллоид. журнал. – 1975. – Т. 37, № 4. – С.723-729.
51. Lin-Vien D., Colthup N.B., Fateley W.G., Grasselly J.G. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. - San Diego: Academic Press, CA, 1991.
52. Synthesis and solid-state NMR structural characterization of polysiloxane-immobilized thiol and thiol-amine ligands / I.M. El-Nahhal, J.J. Yang, I-S. Chuang, and G.E. Maciel // J. Non-Cryst. Solids. – 1996. – V. 208. – P.105-118.
53. Surface Structure of Silica Gel Reacted with 3-mercaptopropyltriethoxysilane and 3-aminopropyltriethoxysilane: Formation of the S-S Bridge Structure and Its Characterization by Raman Scattering and Diffuse Reflectance Fourier Transform Spectroscopic Studies / H. Okabayashi, K. Izawa, T. Yamamoto, H. Masuda, E. Nishio, C.J. O'Connor // Colloid Polym. Sci. – 2002. – V. 280. – P.135-145.
54. <sup>13</sup>C- and <sup>1</sup>H-NMR and FTIR Spectroscopic Evidence for Aggregate Formation of Organosilanes in Toluene / I. Shimizu, H. Okabayashi, N. Hattori, K. Taga, A. Yoshino, C.J. O'Connor // Colloid Polym. Sci. – 1997. – 275. – P.293-297.

55. Interaction and Pillaring of Zirconium Bis(monohydrogenphosphate) with  $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  // L. Li, X. Liu, Y. Ge, L. Li, J. Klinowski // *J. Phys. Chem.* – 1991. – V. 95. – P.5910-5914.
56. Gona O.I., Melnyk I.V., Zub Yu.L. New mesoporous adsorption materials with  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$  functional group in surface layer// *Micro- and Mesoporous Materials.* – 2006 (in press).
57. Parish R.V, Habibi D., and Mohammadi V. Insoluble ligands and their applications II. Polysiloxane-phosphine ligands, their complexes, and hydrogenation catalysts // *J. Organomet. Chem.* – 1989. – V. 369. – P.17-28.
58. Structural Characterization of (3-Aminopropyl)triethoxysilane-Modified Silicas by Silicon-29 and Carbon-13 Nuclear Magnetic resonance / G.S. Caravajal, D.E. Leyden, G.R. Qquinting, G.E. Maciel // *Anal. Chem.* – 1988. – V. 60. – P.1776–1786.
59. Synthesis and Solid-state NMR Structural Characterization of Polysiloxane-immobilized Amine Ligands and Their Metal Complexes / J.J. Yang, I.M. El-Nahhal, I-S. Chuang, G.E. Maciel // *J. Non-Cryst. Solids.* – 1997. – V. 209. – P.19-39.
60. Сравнение комплексообразующей способности бифункциональных полисилоксановых ксерогелей и химически модифицированных силикагелей / А.К. Трофимчук, В.А. Кузовенко, И.В. Мельник, Ю.Л. Зуб. // *Журн. прикл. химии.* – 2006. – Т. 79. – С.230-236.
61. Зуб Ю.Л., Мельник И.В., Трофимчук А.К., White M.G., Alonso B. Особенности строения поверхностного слоя бифункциональных полисилоксановых ксерогелей, содержащих 3-аминопропильные и 3-меркаптопропильные группы // *Colloid Surf. A* – 2006 (in press).
62. G.E.Maciel. NMR Characterization of Functionalized Polysiloxanes / *Solid State NMR of Polymers* (Eds. I.Ando and T.Asakura). - Amsterdam: Elsevier, 1998. – P.923-984.
63. Дударко О.А., Мельник И.В., Зуб Ю.Л., Чуйко А.А., Дабровский А. Темплатный синтез мезопористых кремнеземов, содержащих в поверхностном слое производные фосфоновой кислоты // *Неорг. материалы.* – 2006. – Т. 42, № 4. – С.413-420.
64. Cardenas A., Hovnanian N., Smaïhi M. Sol-Gel Formation of Heteropolysiloxanes from Diethylphosphatoethyltriethoxysilane and Tetraethoxysilane // *J. Appl. Polym Sci.* - 1996. – V. 60. – P.2279–2288.
65. Porous silica and polysilsesquioxane with covalently linked phosphonates and phosphonic acids / A. Aliev, D.L. Ou, B. Ormsby and A.C. Sullivan // *J. Mater. Chem.* – 2000. – V. 10. – P.2758–2764.
66. Carbonneau C., Frantz R., Durand J.-O., Granier M., Lanneau G.F, Corriu R.J.P. Studies of the hydrolysis of ethyl and tert-butyl phosphonates covalently bonded to silica xerogels // *J. Mater. Chem.* – 2002. – V. 12. – P.540–545.
67. Olagnon-Bourgeot S., Chastrette F. and Wilhelm D.  $^{31}\text{P}$  NMR – Structure Correlations for Phosphonocarboxylic Acids and Esters // *Magn. Reson. Chem.* – 1995. – N 33 – P.971–976.
68. The Sol-Gel Method for Preparation of Polysiloxane Xerogels Containing Carboxylic Functionality / O.A. Dudarko, N.A. Prybora, Yu.L. Zub, M. Jaroniec, M.G. White // *Func. Materials.* – 2006 (in press).
69. Clerc P., Simon S. Tables of spectral data for structure determination of organic compounds, 1989. - P.196.
70. Engelhardt G., Michel D. High-resolution Solid-state NMR of Silicates and Zeolites. - Chichester: Wiley, 1987.
71. Адсорбція іонів міді(II) з ацетонітрильних розчинів ксерогелями поліаміносилоксанів з бифункціональним поверхневим шаром / О.В. Стеченко, Т.М. Якубович,

- В.В. Тесленко, Ю.Л. Зуб, О.О. Чуйко // Укр. хим. журнал. – 2003. – Т. 69, № 1. – С.19–24.
72. Адсорбция некоторыми азотсодержащими полисилоксанами ионов меди(II) из ацетонитрильных растворов / Е.В. Стеченко, Т.Н. Якубович, В.В. Тесленко, Б.К. Вейсов, Ю.Л. Зуб, А.А. Чуйко // Химия, физика и технология поверхности. – 1999. – № 3. – С.46–50.
73. Изучение адсорбции меди(II) поли(3-аминопропил)силоксаном из ацетонитрильных растворов / Т.Н. Якубович, В.В. Тесленко, Ю.Л. Зуб, А.А. Чуйко // Химия, физика и технология поверхности. – 1997. – № 2. – С.62–67.
74. Hathaway V.J., Billing D.E. The Electronic Properties and Stereochemistry of Mononuclear Complexes of the Copper(II) Ion // *Coord. Chem. Rev.* - 1970. – V. 5. - P.143-207.
75. Сорбція золота(III) з використанням полісилоксанових ксерогелів, функціоналізованих тіосечовинними групами / І.В. Мельник, В.Я. Демченко, Ю.Л. Зуб, О.О. Чуйко // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – № 9. – С.31-36.
76. El-Nahhal I.M. and Parish R.V. Insoluble ligands and their applications III. Polysiloxane diaminoethane derivatives // *J. Organometal. Chem.* – 1993. – V. 452. – P.19-22.
77. Ahmed I. and Parish R.V. Insoluble ligands and their applications IV. Polysiloxane-bis(2-aminoethyl)amine ligands and some derivatives // *J. Organomet. Chem.* – 1993. – V. 452. – P.23-28.
78. XPS, NMR and FTIR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligand system / I.M. El-Nahhal, M.M. Chehimi, C. Cordier, and G. Dodin. // *J. Non-Cryst. Solids.* – 2000. – V. 275. – P.142-146.
79. Мельник І.В. Синтез та дослідження поліорганосилоксанів з бі- та трифункціональним поверхневим шаром: Дис. ... канд. хім. наук: 01.04.18. – К., 2003. – 150 с.
80. Dobryanska H.I., Honcharyk V.P., Kozhara L.I., Zub Yu.L., Dabrowski A. Sorption of mercury(II) by polysiloxane xerogels functionalized with  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}$  groups // 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Sol-Gel Materials (Kliczkow Castle, Poland, 2006). – P.40.
81. Dai S. Hierarchically imprinted sorbents // *Chem. Eur. J.* – 2001. – V. 7. – P.763-768.
82. Collinson M.M. Analytical applications of organically modified silicates // *Microchim. Acta.* – 1998. – V. 129. – P.149-165.
83. Пожидаев Ю.Н. Карбофункциональные полиалкилсилсесквиоксаны с ионообменными и комплексообразующими свойствами // Автореферат ... докт. хим. наук. – ИрХ СО РАН. – Иркутск, 2004. – 42 с.
84. Avnir D. Organic Chemistry within Ceramic Matrices: Doped Sol-Gel Materials // *Accounts Chem. Res.* – 1995. – V. 28. – P.328-334.
85. Порівняльна характеристика активності уреазі, вбудованої в полісилоксанові гідрогелі та ксерогелі, які одержані золь-гель методом. / Р.П. Погорілий, В.П. Гончарик, Л.І. Кожара, Ю.Л. Зуб, О.О. Чуйко. // Укр. біохім. журнал. – 2006. – Т. 78, № 1. – С.94-101.
86. Enhancement of the thermal and storage stability of urease by covalent attachment to phospholipid-bound silica / K.M.R. Kallury, W.E. Lee, M. Thompson // *Anal. Chem.* – 1992. – V. 64. – P.1062-1088.
87. Іммобілізація уреазі на функціоналізованих полісилоксанових ксерогелях і гідрогенлях, одержаних золь-гель методом / Р.П. Погорілий, В.П. Гончарик, Л.І. Кожара, Ю.Л. Зуб, Г.Р. Юрченко, О.К. Маяковський, О.О. Чуйко // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – № 6. – С.103–106.
88. Коробейник А.В., Дзюбенко Л.С., Зуб Ю.Л. / Синтез и свойства некоторых гибридных материалов, полученных с использованием водорастворимых органических поли(олиго)меров и алкоксисиланов // Тез. докл. Всеукр. Конф. Мол. ученых по актуальным вопр. Химии (Киев, Украина, 2003). - С.108.