

ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ РІЗНОЛІГАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ ПЕРЕХІДНИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ ХІМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ

Е.С. Яновська

*Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет
вул. Володимирська, 64, м. Київ, 01033, Україна, elina_yanovska@ukr.net*

Розглянуті особливості двохстадійного синтезу та можливості практичного застосування нових різнолігандних комплексів перехідних металів на поверхні комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів.

Вступ

В останні два десятиріччя досягнуто значних успіхів у розробці теоретичних основ процесів комплексоутворення на твердих поверхнях, в узагальненні методів цілеспрямованого синтезу основних груп комплексотвірних адсорбентів, в тому числі комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів (КХМК) [1-8]. Проте експериментальні дослідження процесів комплексоутворення на межі поділу фаз і надалі є актуальними, а їх закономірності ще остаточно не з'ясовані. Останнім часом з метою створення нових дешевих та чутливих експресних гібридних методів аналізу перехідних металів активізувались роботи по вивченню закономірностей синтезу і особливостей поведінки кремнеземів одночасно з декількома видами хімічно закріплених комплексотвірних та йонообмінних груп [9-12]. З метою підвищення сорбційної ємності адсорбентів при цьому все частіше застосовують іммобілізацію чи хімічне закріплення на неорганічних носіях нових багатофункціональних полімерних матеріалів [13-15].

Перспективним для практичного використання залишається двохстадійний синтез різнолігандних комплексів на твердих поверхнях, в процесі якого на першій стадії синтезу, за певних умов, відбувається селективне кількісне вилучення та концентрування одного або декількох хімічних елементів чи певної групи речовин одного класу. На другій стадії, за зовсім інших умов, відбувається заміна молекул розчинника у координаційній сфері вилучених елементів іншими лігандами. Новоутворені різнолігандні комплекси на твердій поверхні можуть бути забарвленими чи мати люмінесцентні властивості, які і зумовлюють їх широке практичне використання [3, 16-23].

Загальні засади двохстадійного синтезу та застосування різнолігандних комплексів на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів у сорбційно-спектральному неорганічному аналізі були сформульовані у [24, 25]. У цих роботах показано, що обробка комплексів типу $\text{SiO}_2\text{-L}_1\text{-M}$ реагентом-лігандом L_2 , з яким даний йон металу утворює забарвлені чи люмінесцентні комплекси у розчині, призводить до утворення різнолігандних комплексів типу $\text{SiO}_2\text{-L}_1\text{-M-L}_2$, які можна використовувати у сорбційно-спектральному аналізі. Там же зазначається, що паралельно з синтезом різнолігандних комплексів може відбуватись побічна реакція зі змиванням йонів металів у розчин у вигляді комплексів $[\text{M}^{\text{n}+}\text{L}_{(2)\text{y}}]$, яка зменшує чутливість сорбційно-спектроскопічного аналізу за участю різнолігандних комплексів. Очевидно, що процес утворення різнолігандних комплексів на поверхні КХМК визначається співвідношенням констант стійкості комплексів $\text{SiO}_2\text{-L}_1\text{-M}^{\text{n}+}$, $\text{SiO}_2\text{-L}_1\text{-M}^{\text{n}+}\text{-L}_2$ та $[\text{M}^{\text{n}+}\text{L}_{(2)\text{y}}]$, розрахунок яких є досить складним завданням. У роботі [26] сформульований емпіричний підхід щодо утворення

різнолігандних комплексів на твердій поверхні: чим вища стійкість комплексів $[M^{n+}L_{(1)x}]$ та нижча для $[M^{n+}L_{(2)y}]$ у розчинах, тим більший вихід різнолігандного комплексу.

Використання високоселективних хімічно модифікованих кремнеземів на першій стадії синтезу чи високоселективних барвників на другій стадії синтезу різнолігандних комплексів, поєднання одних умов виконання першої стадії синтезу з іншими на другій стадії розширює можливості практичного застосування комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів та різнолігандних комплексів перехідних металів на їх основі для експресного якісного детектування та кількісного сорбційно-фотометричного визначення мікрокількостей перехідних, зокрема благородних та рідкісних металів, що є простим у виконанні і не вимагає дорогого обладнання.

Метою даної роботи є дослідження особливостей утворення нових різнолігандних комплексів перехідних металів на поверхні комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів шляхом двостадійного синтезу та виявлення можливостей їх практичного застосування.

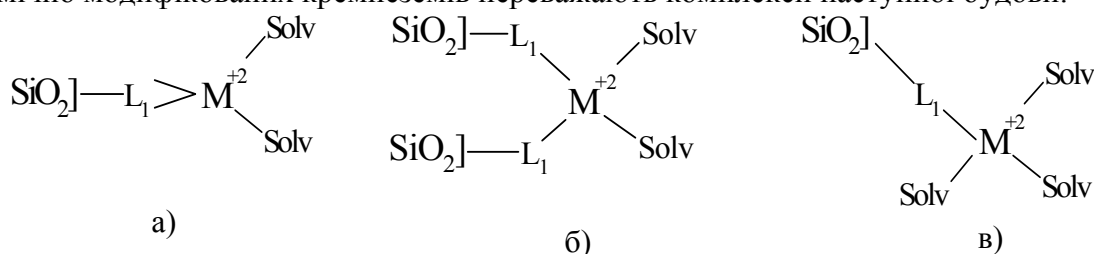
Експериментальна частина

Методичний підхід до виконання поставленої задачі був наступним: на першому етапі досліджували склад та будову комплексів перехідних металів на поверхні нових КХМК. Другий етап дослідження полягав у синтезі різнолігандних комплексів шляхом взаємодії комплексів, одержаних на першому етапі, з реагентами, що містять L_2 , з якими дані перехідні метали утворюють комплекси, переважно забарвлені, у розчинах. На третьому етапі на основі порівняння спектральних характеристик синтезованих різнолігандних комплексів з літературними даними про спектральні характеристики комплексів типу $[M^{n+}L_{(2)y}]$ у гомогенних середовищах, встановлювали факт утворення зв'язку $M-L_2$ та спосіб координації L_2 у різнолігандному комплексі.

Результати та їх обговорення

Складові $SiO_2]- L_1 , M^{n+} та L_2 , використані у двостадійному синтезі різнолігандних комплексів, зведено в табл. 1. Як видно з цієї таблиці, за нашої участі вперше шляхом двохстадійного синтезу на поверхні комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів одержано забарвлені різнолігандні комплекси d -металів різних груп періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва.$

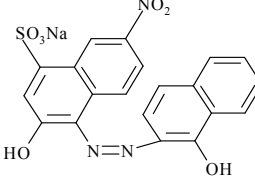
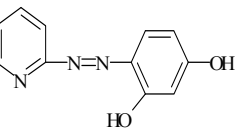
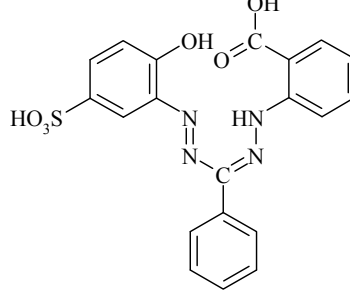
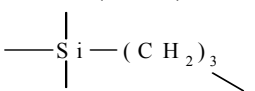
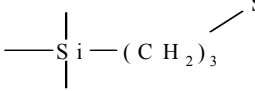
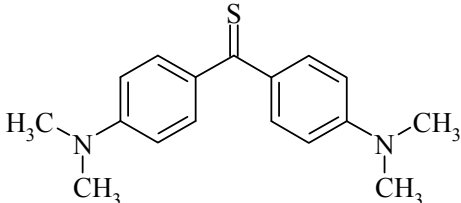
З літературних джерел [27-33], а також за даними першого етапу дослідження [34-43] встановлено, що на поверхні КХМК переважають комплекси складу $M^{n+}: SiO_2]- $L_1 = 1 : 1$ чи $1 : 2$. Інші місця в координаційній сфері, в залежності від умов комплексоутворення, займають молекули чи йони розчинника, кислотних залишків, аміаку, тощо. Так, для двовалентних перехідних металів на поверхні комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів переважають комплекси наступної будови:$

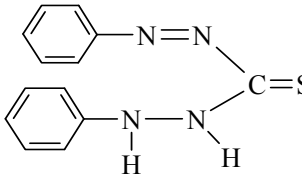
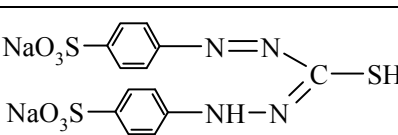
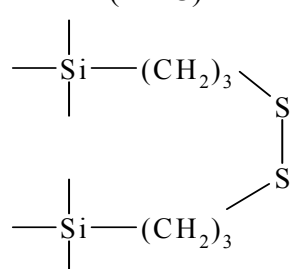
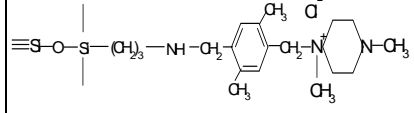
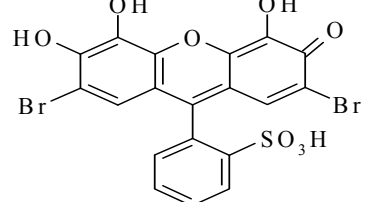
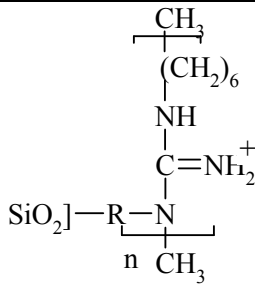
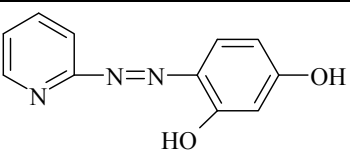
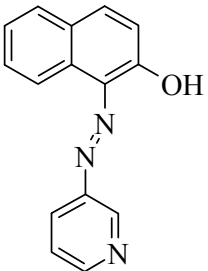


Утворення різнолігандного комплексу на другій стадії синтезу відбувається шляхом заміни цих молекул чи йонів у координаційній сфері на одну чи дві молекули реагенту-ліганду L_2 . Наприклад, у [35] методом мольних співвідношень по залишковому забарвленню розчинів динатрієвої солі ди(n -сульфофеніл)тіокабазону (Na_2H_2Dzs) різної початкової концентрації нами встановлено, що співвідношення $M^{n+} : Na_2H_2Dzs$ у

різнолігандних комплексах Pt(IV), Pd(II), Au(III) на поверхні амінопропілсилікагелю дорівнює 1 : 1.

Таблиця 1. Складові синтезованих різнолігандних комплексів

SiO ₂]-L ₁	M ⁿ⁺	L ₂	
<p>SiO₂]- (CH₂)₃ - NH - C(=S) - NH - CH=CH₂ (АПТСС)</p> <p>SiO₂]- (CH₂)₃ - SH (МПС)</p>	<p>Pb(II), Cd(II) Zn(II)</p>	 <p>еріохромовий чорний (еріохром чорний Т)</p>	 <p>4-(2-піридилазо)-резорцин (ПАР)</p>
<p>SiO₂]- (CH₂)₃ - NH - C(=S) - NH - CH=CH₂ (АПТСС)</p>	<p>Hg(II) Cu(II) Cd(II)</p>	 <p>карбокси-2'-гідрокси-5'-сульфоформазилбензол (цинкон)</p>	
<p>SiO₂]- (CH₂)₃ - NH₂ (АПС)</p> <p>SiO₂]- (CH₂)₃ - SH (МПС)</p> <p></p> <p></p> <p>(ДПДСС)</p>	<p>Pd(II) Pt(IV) Au(III) Ag(I) Cu(II)</p>	 <p>4,4'-біс(диметиламіно)тіобензофенон (тіокетон Міхлера)</p>	

<p>$\text{SiO}_2\text{]}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ (АПС)</p> <p>$\text{SiO}_2\text{]}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ (АПТСС)</p> <p>$\text{SiO}_2\text{]}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ (МПС)</p>	<p>Pd(II), Pt(IV,II), Au(III,I) Cu(II,I)</p>	 <p>дифенілтіокарбазон (дитизон)</p>  <p>динатрієва сіль ди-(p-сульфофеніл)-тіокабазону</p>
<p>$\text{SiO}_2\text{]}-(\text{CH}_2)_3-\text{SH}$ (МПС)</p>  <p>(ДПДСС)</p>	<p>Pd(II), Pt(IV,II), Au(III,I)</p>	<p>$\text{H}_2\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{NH}_2$</p>
 <p>полііонен</p>	<p>W(VI) Mo(VI) V(V)-</p>	 <p>бромпірогалоловий червоний (БПЧ)</p>
 <p>(ПГМГ)</p>	<p>Fe(III), Cd(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)</p>	 <p>4-(2-піридилазо)-резорцин (ПАР)</p>  <p>1-(2-піридилазо)-2-нафтол (ПАН)</p>

Таким чином, із наведених даних випливає, що основною причиною і передумовою можливості двохстадійного синтезу різнолігандних комплексів перехідних металів на поверхні КХМК є ненасиченість координаційної сфери металу закріпленими на поверхні кремнеземної матриці лігандами через їхню обмежену рухливість і, як наслідок, її добудова молекулами розчинників чи кислотними залишками солей, у вигляді яких метали приймають участь у процесі комплексоутворення на першій стадії синтезу.

Цей висновок добре узгоджується з результатами роботи [44], де показано, що збільшення кількості іммобілізованих амінопропільних чи меркаптопропільних груп понад 2 у комплексах Pd(II) на поверхні кремнеземів призводить до погіршення фотометричних характеристик отриманих на їх основі різнолігандних комплексів з тіокетоном Міхлера.

У результаті узагальнення спектральних досліджень синтезованих різнолігандних комплексів та літературних даних, зокрема на прикладах дослідження спектральних характеристик різнолігандних комплексів йонів Cd(II), Pb(II), Cu(II), Co(II), Fe(III), координованих на поверхні силікагелю, хімічно модифікованого полігексаметиленгуанідом (ПГМГ), з 4-(2-піридилазо)-резорцином (ПАР) [42]; Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II) та Zn(II), координованих з закріпленим ПГМГ, з 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом [42]; Zn(II), зв'язаного у комплекси з молекулами N-пропіл-N'-алілтїосечовини (АПТС) на поверхні силохрому, та мурексидом [41]; Cd(II), координованого на тому ж сорбенті, з сульфарсазеном [41]; Pd(II), координованого на поверхні амінопропілсилікагелю (АПС) та силікагелів, модифікованих меркапто- (МПС) та біс-триметилендисульфідними групами (ДПДСС), з 4,4'-біс(диметиламіно)тіобензофеноном (тіокетоном Міхлера) [34, 38]; Pt(IV,II) та Au(III,I), координованих на поверхні АПС та ДПДСС, з тіокетоном Міхлера [38], дитизоном [37] і динатрієвою сіллю ди-N-сульфодитизону [35], одержаних шляхом двохстадійного синтезу, нами встановлено, що у перерахованих на поглинання електронних спектрах дифузійного відбиття таких різнолігандних комплексів перехідних металів спостерігається відсутність зсуву або мінімальний зсув на рівні 5-10 нм λ_{\max} характеристичної смуги поглинання (смуги переносу заряду метал-ліганд L_2) щодо аналогічної смуги поглинання комплексів $[M^{n+}L_{(2)y}]$ у розчинах. Згідно з теорією спектроскопічних інкрементів, яку успішно застосовують для дослідження взаємного впливу у різнолігандних комплексах [45, 46], цей факт засвідчує, що

– існує мінімальний вплив лігандів L_1 і L_2 у різнолігандних комплексах перехідних металів на поверхні КХМК, одержаних шляхом двохстадійного синтезу;

– спосіб координації ліганду L_2 до металу, що знаходиться у складі комплексу на поверхні комплексотвірного хімічно модифікованого кремнезему, зазвичай аналогічний подібній взаємодії у гомогенних середовищах.

Встановлено також, що коли декілька металів утворюють у гомогенному середовищі комплекси $[M^{n+}L_{(2)y}]$, то на другій стадії синтезу різнолігандних комплексів на поверхні КХМК найімовірніше будуть утворюватись різнолігандні комплекси того металу, для якого стійкість комплексів $[M^{n+}L_{(2)y}]$ у розчинах є найменшою. Так, у [41] для Zn(II), Cd(II) та Pb(II), координованих з молекулами N-пропіл-N'-алілтїосечовини та меркаптопропільними групами, хімічно закріпленими на поверхні кремнеземів, нами спектроскопічно зафіксоване утворення різнолігандних комплексів Zn(II) та Cd(II) – з мурексидом, Cd(II) – з сульфарсазеном, Zn(II) – з еріохромовим чорним Т, Pb(II) – з ПАР. Проте згідно з даними табл. 2, серед розглянутих металойонів саме йони Zn(II) утворюють з мурексидом та еріохромовим чорним Т у водних розчинах найслабкіші комплекси, а комплекси Cd(II) з сульфарсазеном ($\lambda_{\max} = 510$ нм) у водних розчинах є менш стійкими у порівнянні з комплексами Zn(II) та Pb(II).

Таблиця 2. Константи стійкості комплексів Zn(II), Cd(II) та Pb(II) з деякими реагентами у водних розчинах, відомі з літератури

Реагент	Йон M^{n+}	$\lg K_1$	Посилання
сульфарсазен	Cd(II)	9,80	[49]
	Zn(II)	10,80	[49]
	Pb(II)	16,50	[49]
мурексид	Zn(II)	5,00	[50]
	Cd(II)	5,91	[50]
еріохромовий чорний T	Zn(II)	12,31	[51]
	Cd(II)	12,74	[52]
	Pb(II)	13,19	[52]
ПАР	Cd(II)	8,25	[53]
	Zn(II)	11,50	[54, 55]
	Pb(II)	11,90	[56]

У роботі [42] було зафіксоване утворення різнолігандних комплексів Cu(II), Ni(II) та Zn(II) з полігексаметиленгуанідином (ПГМГ), хімічно закріпленим на поверхні модифікованого силікагелю, та 4-(2-піридилазо)-резорцином і 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, синтезованих у дві стадії. Хоча, як слідує з літературних даних, наведених у табл. 3, стійкість комплексів цих металів з ПГМГХ у водних розчинах ($[M^{n+}L_{(1)x}]$) є на декілька порядків нижчою за таку для комплексів з 4-(2-піридилазо)-резорцином і 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом, тобто типу $[M^{n+}L_{(1)x}]$, що не підтверджує попередній висновок, зроблений у роботі [26].

Таблиця 3. Константи стійкості комплексів йонів Cu(II), Ni(II) та Zn(II) з полігексаметиленгуанідинхлоридом (ПГМГХ), 4-(2-піридилазо)-резорцином (ПАР) та 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом (ПАН) у розчинах

Йон металу (M^{n+})	$\lg K_1$ комплексів M^{n+} з ПГМГХ у розчині	$\lg K_1$ комплексів M^{n+} з ПАН у розчині	$\lg K_1$ комплексів M^{n+} з ПАР у розчині
Cu(II)	6,65 [57]	12,6 – 16,0 [58]	11,7 [61]
Ni(II)	6,58 [57]	12,7 [59]	13,5 -14,0 [62, 63]
Zn(II)	6,82 [57]	11,2 - 12,7 [60]	11,5 [54, 55]

Входження молекул барвників у рівномірно розташовані на поверхні комплекси йонів перехідних металів, за умови відсутності поглинання останніх у видимій області, супроводжується прямолінійним зростанням інтенсивності характеристичних смуг поглинання (забарвлення) різнолігандних комплексів на твердій поверхні, що можна ефективно використовувати у сорбційно-фотометричному аналізі йонів металів [3, 16-

23]. Детальному вивченню можливостей застосування різнолігандних комплексів в аналітичній хімії присвячені дисертаційні роботи Трохимчука А. К. та Лосева Н. В. [3, 16]. В розвиток цих досліджень за нашої участі розроблені методики двохстадійного синтезу нових забарвлених різнолігандних комплексів і з їх використанням розроблені основи:

– кількісного визначення мікрокількостей Hg(II) з цинконом (2-карбоксі-2'-гідрокси-5-сульфоформазилбенzenом) на поверхні кремнеземів, хімічно модифікованих молекулами N-пропіл-N'-алілтіосечовини [36, 39];

– кількісного визначення мікрокількостей Pb(II) з еріохромовим чорним Т на поверхні силікагелю, хімічно модифікованого меркаптопропілними групами [41];

– кількісного визначення мікрокількостей Cd(II) з цинконом та сульфарсаzenом на поверхні кремнеземів, хімічно модифікованих молекулами N-пропіл-N'-алілтіосечовини, у присутності Pb(II) та Zn(II) [36, 39, 41];

– кількісного визначення мікрокількостей Pd(II), Pt(IV), Au(III) та Cu(II) з динатрієвою сіллю ди-(N-сульфобеніл)тіокарбазону на поверхні кремнеземів, хімічно модифікованих молекулами N-пропіл-N'-алілтіосечовини [35];

– кількісного визначення мікрокількостей Pd(II), Pt(IV), Au(III) та Ag(I) з тіокетонем Міхлера на поверхні амінопропілсилікагелю [34];

– якісного виявлення присутності мікрокількостей аніонів Mo(VI), W(VI), Cr(VI), V(V) та As(V), з бромпірогалоловим червоним після їхнього вилучення на поверхні силікагелю з *in situ* іммобілізованим полійоненом. Встановлено, що фосфат-йони заважають цьому визначенню [64];

– якісного детектування присутності мікрокількостей Mo(VI), W(VI), V(V) та As(V) з бромпірогалоловим червоним після предконцентрування на поверхні силікагелю з хімічно закріпленим полігексаметиленгуанідинхлоридом [65].

У роботі [36] нами також встановлено, що додавання катіонних поверхнево-активних речовин (КПАВ), що підсилюють комплексотвірні функції металу у розчинах, аналогічно сприятливо впливає на утворення різнолігандних комплексів на поверхні адсорбента. Так, Pb(II), Cd(II), Zn(II), адсорбовані на поверхні сілохрому з хімічно закріпленими молекулами N-пропіл-N'-алілтіосечовини, не утворюють хімічних зв'язків з цинконом. Але при додаванні до розчину цинкона на другій стадії синтезу різнолігандних комплексів цих металів розчину цетилтриметилпіридинійброміду (ЦПБ), який згідно з [47] активізує йони кадмію і сприяє їх комплексотвірній функції у розчинах, йони Cd(II) утворюють різнолігандні комплекси фіалкового кольору з λ_{\max} при 500 нм, інтенсивність забарвлення яких лінійно зростає у всьому дослідженому проміжку концентрацій кадмію (100 мкг – 1 мг/г сорбента).

У роботі [41] нами наголошено на перевагах двохстадійного синтезу різнолігандних комплексів на поверхні КХМК у порівнянні з одностадійним методом. По-перше, різнолігандні комплекси типу $SiO_2]-L_1-M-L_2$ можна синтезувати в одну стадію тільки тоді, коли умови утворення координаційних зв'язків M^{n+} з $SiO_2]-L_1$ та L_2 співпадають. По-друге, проведені нами експерименти засвідчують, що навіть при виконанні цієї умови при одностадійному синтезі різнолігандних комплексів спочатку у розчині над адсорбентом утворюються комплекси $[M^{n+}L_{(2)y}]$, які потім не кількісно адсорбуються на поверхні КХМК з іммобілізованими молекулами L_1 . Таким чином, різнолігандні комплекси $SiO_2]-L_1-M-L_2$, синтезовані у одну стадію, часто не можна використовувати для подальшого кількісного визначення металойонів.

Висновки

1. Показано, що *d*-метали різних груп Періодичної системи можуть утворювати на поверхні комплексотвірних хімічно модифікованих кремнеземів різнолігандні

комплекси складу $\text{SiO}_2\text{-L}_1\text{-M-L}_2$ шляхом двохстадійного синтезу.

2. На прикладах синтезованих різнолігандних комплексів підтверджено, що можливість їх утворення є наслідком ненасиченості координаційної сфери металу лігандами, хімічно закріпленими на поверхні кремнеземної матриці, внаслідок їх обмеженої рухливості і добуудовування її молекулами розчинників чи кислотних залишків солей, у вигляді яких метали приймають участь у процесі комплексоутворення. Утворення різнолігандного комплексу на другій стадії синтезу відбувається шляхом заміни цих молекул чи йонів у координаційній сфері на інший ліганд.

3. Встановлено, що якщо декілька металів утворюють у розчинах комплекси $[\text{M}^{n+}\text{L}_{(2)y}]$, то на другій стадії синтезу різнолігандних комплексів на поверхні КХМК найімовірніше будуть утворюватись різнолігандні комплекси того металу, для якого стійкість комплексів $[\text{M}^{n+}\text{L}_{(2)y}]$ у розчинах є найменшою.

4. Відсутність у ЕСДВ зсуву або мінімальний зсув на рівні 5-10 нм смуги переносу заряду метал-ліганд (L_2) у синтезованих різнолігандних комплексах щодо аналогічної смуги поглинання у комплексах $[\text{M}^{n+}\text{L}_{(2)y}]$ у розчинах засвідчує мінімальний вплив лігандів L_1 і L_2 у різнолігандних комплексах перехідних металів на поверхні КХМК, одержаних шляхом двостадійного синтезу, та доводить, що спосіб координації цих металів з молекулами реагентів L_2 у різнолігандних комплексах аналогічний їхній взаємодії у гомогенному середовищі.

5. Зафіксовано утворення різнолігандних комплексів ПГМГХ- M^{n+} -ПАН, де $\text{M}^{n+} = \text{Cu(II)}$, Ni(II) та Zn(II) , синтезованих на поверхні силікагелю з хімічно закріпленим на поверхні полігексаметиленгуанідинхлоридом, хоча стійкість комплексів ПГМГХ- M^{n+} є на декілька порядків нижчою за таку для комплексів M^{n+} -ПАН у розчинах.

6. Показано, що двостадійний синтез таких різнолігандних комплексів має свої переваги для подальшого практичного використання у порівнянні з одностадійним, оскільки при одностадійному синтезі різнолігандних комплексів спочатку у розчині над адсорбентом утворюються комплекси $[\text{M}^{n+}\text{L}_{(2)y}]$, які потім некілкісно адсорбуються на поверхні КХМК. Таким чином, різнолігандні комплекси $\text{SiO}_2\text{-L}_1\text{-M-L}_2$, синтезовані у одну стадію, часто не можна використовувати для подальшого кількісного визначення металойонів.

Література

1. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений. – Москва: Физматлит, 2003. – 592 с.
2. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнезёмы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.
3. Трохимчук А.К. Процеси комплексоутворення на поверхні модифікованих кремнеземів та їх використання в неорганічному аналізі: автореф. дис. ... докт. хім. наук: 02.00.01. – КНУ ім. Тараса Шевченка. – Київ, 1997. – 38 с.
4. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 7. – С. 702–712.
5. Под ред. Чуйко А.А. Химия поверхности кремнезема. Ч. 1. – Киев: Издательско-полиграфический центр УкрИНТЭИ, 2001. – 736 с.
6. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 1991. – 262 с.
7. Тертых В.А., Янишпольский В.В. Равновесия комплексообразования и адсорбции на поверхности исходных и модифицированных кремнеземов // Теорет. и эксперим. химия. – 1991. – Т. 27, №3. – С. 361–370.
8. Biernat J.F.; Konieczka P.P.; Tarbet B.J.; Bradshaw J.S.; Izatt R.M. Complexing and chelating agents immobilized on silica gel and related materials and their application

- for sorption of inorganic species // *Sep. Purif. Rev.* – 1994. – V. 23, N 2. – P. 77–348.
9. Трофимчук А.К., Кузовенко В.А., Козак Н.В. и др. Комплексообразование Cu(II) со смешанолигандными amino- и меркаптопропильными группами, ковалентно связанными с поверхностью силикагеля // *Укр. хим. журн.* – 2003. – Т. 69, № 10. – С. 73–76.
 10. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В. и др. Сорбционное выделение золота (III) силикагелями, химически модифицированными меркапто-, amino- и дисульфидными группами // *Журн. аналит. химии.* – 2003. – Т. 58, № 7. – С. 691.
 11. Кузовенко В.А. Комплексообразования міді (II) на поверхні силікагелів, активованих одночасно N-, S- вмісними лігандами: автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. – КНУ ім. Тараса Шевченка. – Київ, 2005. – 20 с.
 12. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. Сорбция серебра (I) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами // *Журн. неорг. химии.* – 2006. – Т. 51, № 4. – С. 617–620.
 13. Поліщук Л.М. Імобілізовані на кремнеземних матрицях полііонени: синтез і властивості: автореф. дис. ... канд. хім. наук: 01.04.18. – Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. – Київ, 2009. – 19 с.
 14. Tertykh V.A., Polishchuk L.M., Yanovska E.S., Dadashev A.D. Concentration of anions by silica adsorbents with immobilized nitrogen-containing polymers // *Adsorption Science & Technology.* – 2008. – V. 26, N 1-2. – P.59–68.
 15. Дадашев А.Д., Тьортих В.А., Яновська Е.С., Гіль А.А., Янова К.В., Кутянїна В.С. Іонообмінні та комплексотвірні властивості хімічно закріпленого на силікагелі карбоксильованого полігексаметиленгуанідину щодо іонів перехідних металів // *Вопросы химии и химической технологии.* – 2011. – № 6. – С. 78–82.
 16. Лосев В.Н. Кремнеземы, модифицированные серосодержащими группами для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов: автореф. дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.02. – Красноярский университет. – Красноярск, 2007. – 49 с.
 17. Тарасова Я.Б. Плазмохімічна деструкція поверхнево-активних речовин та їх адсорбційне визначення у водних розчинах: автореф. дис. ... канд. хім. наук: спец. 02.00.11. – Інститут біологічної хімії НАН України. – Київ, 2003. – 19 с.
 18. Циганович О. А. Різномілігандні комплекси благородних, перехідних металів, бісмуту та селену на поверхні кремнеземів з прищепленими сірковмісними лігандами: автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. – КНУ ім. Тараса Шевченка. – Київ, 2009. – 20 с.
 19. Трофимчук А.К., Гудыма Н.В. Разнолигандные комплексы благородных металлов с тиокетоном Михлера на поверхности силикагеля, активированного N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными или аминокбензтиазолпропильными группами // *Укр. хим. Журнал* – 2011. – Т. 77, № 5. – С. 47–51.
 20. Азарова Ж.М., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и диметилглиоксимом. Индикаторные трубки для определения никеля // *Журн. аналит. химии.* – 2000. – Т. 55, № 7. – С. 714–718.
 21. Моросанова Е.И., Великородный А.А., Никулин И.В. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и ксиленоловым оранжевым. Индикаторные трубки для определения меди (II) и железа (III) в растворах // *Журн. аналит. химии.* – 2000. – Т. 55, № 5. – С. 539–545.
 22. Морозко С.А., Иванов В.М. Тест-методы в аналитической химии. Имобилизация 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) и 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (ПАН) на целлюлозах и кремнеземах // *Журн. анал. химии.* – 1996. – Т. 51, № 6. –

- С. 631–637.
23. Иванов В.М., Морозко С.А., Золотов Ю.А. Определение кобальта в водопроводной воде методом спектроскопии диффузного отражения с сорбционным концентрированием // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48, № 8. - С. 1389–1398.
 24. Алимарин И.П., Жукова Л.Н., Рунов В.К. и др. Молекулярные сорбционно-спектроскопические методы анализа. Определение серебра с применением кремнеземов, химически модифицированных азот-содержащими реагента, и дитизона // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, № 4. – С. 695-701.
 25. Жукова Л.Н., Рунов В.К., Талуть И.Е. и др. Молекулярные сорбционно-спектроскопические методы анализа. Исследование образования смешано-лигандных комплексов Zn, Cd, Pb и Ag на кремнеземах, химически модифицированных производными тиомочевины // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т. 48, № 9. – С. 1514-1519.
 26. Рунов В.К. Развитие оптических сорбционно-молекулярных методов анализа: автореф. дисс. ... докт. хим. наук: 02.00.02. – МГУ им. М.В. Ломоносова. – Москва, 1994. – 38 с.
 27. Донская Н.Д. Зайцев В.Н. Комплексообразование на поверхности аминопропил-аэросилов с различной концентрацией закрепленных групп // Укр. хим. журнал. – 1992. – Т. 58, № 1. – С. 972–976.
 28. Яцимирский К.Б., Чуйко А.А., Филиппов А.П. и др. Комплексы меди, молибдена и палладия с азотсодержащими лигандами, закрепленными на поверхности кремнезема // Доклады АН СССР. – 1977. – Т. 237, № 5. – С. 1137–1139.
 29. Лишко Т.П., Глущенко Л.В., Холин Ю.В. и др. Процессы комплексообразования на кремнеземах, химически модифицированных аминами различной дентатности // Журн. физ. химии. – 1991. – Т. 65, № 11. – С. 2996–3004.
 30. Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Зайцев В.Н. Исследование взаимодействия неводных растворов меди (II) и кобальта (II) с γ -2(8)-метилхинолин)-аминопропилаэросилом // Журн. неорг. химии. – 1982. – Т. 27, № 9. – С. 2579–2585.
 31. Зайцев В.Н., Скопенко В.В., Трофимчук А.К. Стереохимия координационных соединений кобальта (II) и меди (II), закрепленных на поверхности модифицированных аэросилов // Журн. неорг. химии. – 1984. – Т. 29, № 5. – С. 1222–1226.
 32. Скопенко В.В., Зайцев В.Н., Холин Ю.В. и др. Состав и устойчивость аминотетрахинолиновых комплексов Co(II) и Cu(II), закрепленных на поверхности аэросила // Журн. неорг. химии. – 1987. – Т. 32, № 7. – С. 1626–1631.
 33. Кичкирук О.Ю., Янишпольський В.В., Тьортих В.А. Адсорбція йонів металів кремнеземами із закріпленням на поверхні оксидом // Вісник Харківського національного університету. Хімія. – 2005. – Т. 36, № 669. – С. 25–28.
 34. Трохимчук А.К., Яновська Е.С., Виноградова О.А. Різномігандні комплекси благородних металів з тіокетоном Міхлера та прищепленими до поверхні силікагелю амінопропілними групами // Доповіді НАН України. – 1999. – №8. – С. 140–144.
 35. Яновська Е.С., Трохимчук А.К., Арндарюк О.Н, Циганович О.А. Використання різномігандних комплексів з з динатрієвою сіллю ди-(N-сульфофеніл)-тіокарбазону на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів для експресного виявлення благородних металів // Доповіді НАН України. – 2001. – № 2. – С. 162–165.
 36. Тарасова Я.Б., Яновская Э.С. Особенности взаимодействия Hg, Cd и Cu,

- координированных на поверхности кремнезема, химически модифицированного молекулами N'-аллил-N-пропилтиомочевины, с 2-карбоксо-2'-гидрокси-5'-сульфоформазилбензолом // Доповіді НАН України. – 2001. – № 11. – С. 133–136.
37. Яновская Э.С., Трофимчук А.К., Арендарюк Е.Н., Цыганович Е.А. Комплексообразование ионов палладия, платины, золота и меди, сорбированных на поверхности химически модифицированных кремнезёмов, с дитизионом // Журн. неорг. химии. – 2002. – Т. 47, № 3. – С. 404–408.
 38. Яновська Е.С., Циганович О.А. Комплексоутворення золота та паладію, координованих на поверхні кремнеземів з ковалентно закріпленими біс-триметилендисульфідними групами, з тіокетоном Міхлера // Доп. НАН України. – 2003. – № 5. – С. 145–149.
 39. Яновская Э.С., Карманов В.И., Тарасова Я.Б. Мониторинг тяжёлых металлов в техногенных и природных водах с предварительным извлечением на серосодержащих химически модифицированных силикагелях // В кн: Праці міжнародного семінару “Базові науки і вода”. Донецьк, 30–31 травня 2003 р., с. 44–46
 40. Яновская Э.С., Цыганович Е.А. Влияние тиомочевины на процессы комплексообразования благородных металлов на поверхности кремнеземов с иммобилизованными серосодержащими группами // Доп. НАН України. – 2004. – № 9. – С. 150–154.
 41. Яновская Э.С., Назаренко Е.В. Образование разнолигандных комплексов свинца(II), кадмия(II) и цинка(II), сорбированных на поверхности кремнеземов с химически закрепленными N-пропил-N'-аллилтиомочевинными и меркаптопропильными группами // Журн. неорг. химии. – 2007. – Т. 52, № 4. – С. 561–565.
 42. Яновська Е.С., Дадашев А.Д., Тьортих В.А. Комплексоутворення катіонів перехідних металів з полігексаметиленгуанідинхлоридом, хімічно закріпленим на поверхні силікагелю. // Укр. хім. журн. – 2009. – Т. 75, № 2. – С. 69–74.
 43. Трохимчук А. К. Сорбційно-спектроскопічне виявлення мікрокількостей Au(III), Pd(II), Pt(IV) / А. К. Трохимчук, Е. С. Яновська, Р. Ю. Дубінін // Доп. НАН України. – 1996. – № 5. – С. 117–121.
 44. Трофимчук А.К., Лосев В.Н., Гудыма Н.В. Особенности комплексообразования палладия (II) на поверхности химически модифицированных кремнеземов // Укр. хим. журнал. – 2011. – Т. 77, № 11. – С. 32–38.
 45. Манорик П.А., Федоренко М.А., Близнякова Е.И. Состав, устойчивость и строение бинарных и разнолигандных комплексов никеля (II) с дипептидами и аденозин-5'-трифосфатом // Укр. хим. журнал. – 1995. – Т. 61, № 1. – С. 9–14.
 46. Яцимирский К.Б. О совместимости разнородных лигандов // Журн. неорган. химии – 1971. – Т. 16, № 3. – С. 585–590.
 47. Высоцкая Т. И. Аналитические реакции ионов Cd с хромофорными реагентами и ПАВ и их применение: автореф. дис на соискание научн. степени канд. хим. наук: спец. 02.00.02 – КГУ им. Т. Г. Шевченко. – Киев, 1987. – 17 с.
 48. Rush R. M. Colorimetric Determination of Zinc and Copper with 2- Carboxy-2'-hydroxy-5'-sulfoformazybenzene / R. M. Rush // Anal. Chem. – 1954. – V. 26, N 8. – P. 1345–1347.
 49. Парташникова М.З., Шафран И.Г. Сульфарсазен как комплексонометрический индикатор при определении цинка, кадмия, никеля, свинца // Журн. аналит. химии – 1965. – Т. 20, № 8. – С. 313–316.
 50. Ghasemi J., Shamsipur M. Spectrophotometric study of the thermodynamics of interaction of some metal ions with murexide in binary acetonitrile-dimethylsulfoxide

- mixtures // *J. Coord. Chem.* – 1995. – V. 36, N 3. – P.183-194.
51. Kodama M., Ebine H. Spectrophotometric study of metal chelates of eriochrom black T (BT). Part I. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1967. – V. 40. – P. 1857.
 52. Kodama M., Sasaki C. Spectrophotometric study of metal chelates of eriochrom black T (BT). II. Solution equilibria between BT and lead(II) – nitrilotriacetate (NTA) or cadmium (II) - N'-(hydroxyethyl)-ethylenediamine- N, N, N'-triacetate // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1968. – V. 41. – P. 127–130.
 53. Vlčková S., Jančář L., Kubáň V., Havel J. Spectrophotometric study of the complex equilibria of cadmium(II) ions with 4-(2-pyridylazo)resorcine (PAR) using the SQUAD-G program and the method of determining Cd(II) ions with PAR // *Collect. Czech. Chem. Comm.* – 1982. – V. 47., N 4. – P. 1086-1099.
 54. Tanaka M., Funahashi S., Shirai K. Kinetics of the ligand substitution reaction of the zinc (II) 4-(2-pyridylazo)resorcinol complex with (ethylene glycol)bis(2-aminoethylether)-N, N, N'-tetraacetic acid // *Inorg. Chem.* – 1968. – V. 7, No 3. – P.573-578.
 55. Pollak M., Kuban V. Comparison of spectrophotometric methods of determination of zinc(II) in biological material and study of its complex formation reactions with 4-(2-pyridylazo)resorcinol // *Coll. Czech. Chem. Commun.* – 1979. – V. 44., N 3. – P. 725-741 .
 56. Hniličková M. 4-(2-pyridylazo)resorcin as chelatometrischer indikator / M. Hniličková, L. Sommer // *Coll. Czech. Chem. Commun.* – 1961. – V. 26. – P. 2189–2204.
 57. Нижник Т. Ю. Вилучення іонів важких металів із водних розчинів з використанням азотовмісного полімерного реагенту: автореф. дис. ... канд. хім. наук: 05.17.21. – Київський політехнічний університет. – Київ, 2007. – 23 с.
 58. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. – Москва: Мир, 1975. – 680 с.
 59. Weber G., Schwedt G. The determination of traces of nickel and its chemical speciation in coffee, tea and red wine by chromatographic and spectroscopic methods // *Anal. Chim. Acta* – 1982. – V. 134. – P. 81-92.
 60. Navratil O. Untersuchung der chelate einiger asofarstoffe durch extraktiogs methode. I. Komplexeder 1-(2-triazolylazo)-2-naphtols // *Collec. Czech. Chem. Commun.* – 1964. – V. 29, N 10. – P. 2490–2506.
 61. Iwamoto T. Acid-base property and metal chelate formation of 4-(2-pyridylazo)rezorcinol // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1961. – V. 34, №5. – P. 605-610.
 62. Langova M., Simek Z., Chroma J., Sommer L. A spectrophotometric study of the complexation equilibria and determination of nickel (II) with 4-(2-pyridylazo)resorcinol, and 4-(2-thiazolylazo)resorcinol and 2-(5-bromo-2-pyridylazo) -5-(diethylamino)phenol // *Coll. Czech. Chem. Commun.* – 1987. – V. 52, N 4. – P. 878-912.
 63. Ohyoshi E. Relative stabilities of metal complexes of 4-(2-pyridylazo)resorcinol and 4-(2-thiazolylazo)resorcinol // *Polyhedron* – 1986. – V. 5, N 6. – P. 1165–1170.
 64. Полищук Л.Н., Яновская Э.С., Янишпольський В.В., Тертых В.А., Сухой К.М., Бурмистр М.В. Предконцентрирование микроколичеств анионов Mo(VI), W(VI) и As(V) на силикагеле с иммобилизованным полииононом // *Методы и объекты химического анализа.* –2008. – Т.3, № 1. – С. 40–44.
 65. Yanovska E.S., Dadashev A.D. Tertykh V.A. Inorganic anion exchanger on silica with grafted polyhexamethyleneguanidine hydrochloride // *Functional Materials.* – 2009. – V. 16, N 1. – P. 106–109.

**ОСОБЕННОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ**

Э.С. Яновская

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет
вул. Владимирская, 64; Киев, 01033, Украина, e-mail: elina_yanovska@ukr.net*

*Рассмотрены особенности двухстадийного синтеза и возможности практического
применения новых разнолигандных комплексов переходных металлов на поверхности химически
модифицированных кремнеземов.*

**PECULIARITIES OF FORMATION OF MIXED-LIGANDED COMPLEXES OF
TRANSITION METALS ON THE SURFACE OF CHEMICALLY MODIFIED
SILICAS**

E.S. Yanovska

*Chemistry Department of Kyiv National Taras Shevchenko University,
64 Volodymyrska Str., Kyiv, 01033, Ukraine, e-mail: elina_yanovska@ukr.net*

*Peculiarities of by two-step synthesis and the possibility of practical application of new mixed-
ligand complexes of transition metals on the surface of chemically modified silicas had been studied.*