

МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛЮ ФОСФОРИЛЬОВАНИМИ КАЛІКСАРЕНАМИ ПОЛІПШУЄ СОРБЦІЮ ЄВРОПІЮ(III)

Бойко Ю.С.^{1,3}, Беліков К.М.^{2,4}, Брильова К.Ю.², Буніна З. Ю.², Роженко О.Б.¹, Драпайло А.Б.¹, Родік Р.В.¹, Голуб О.А.³, Катц А.⁵, Кальченко В.І.¹

¹Інститут органічної хімії НАН України, Київ, y.boiko@ioch.kiev.ua

²НТК "Інститут монокристалів" НАН України, Харків, Україна

³Національний університет "Києво-Могилянська академія", Київ, Україна

⁴Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна, Харків, Україна

⁵Каліфорнійський університет, Берклі, США

Каліксарени з високою селективністю, яка наближається до селективності природних ензимів, здатні розпізнавати, зв'язувати в супрамолекулярні комплекси і розділяти близькі за природою катіони, аніони, гази, органічні молекули та біомолекули [1]. Фосфоровмісні каліксарени (фосфати, фосфонати, фосфінати, фосфіноксиди, карбамоїлфосфіноксиди, дифосфіндіоксиди) розглядаються як перспективні сполуки для вилучення небезпечних радіоізоотопів звідпрацьованого ядерного палива та очистки води, забрудненої радіоізоотопами [2-4]. В даній роботі ми описуємо модифікацію поверхні силікагелю фосфорильованими (тіа)каліксаренами **3**, які забезпечують ефективну сорбцію іонів Eu(III) із водних розчинів.

Модифікація поверхні силікагелю каліксаренами **3** проводили за методом [5,6]. На першому етапі силікагель **1** обробляли надлишком розчину тетрахлорсилану в дихлорметані в присутності триетиламіну при кімнатній температурі протягом 24 год (схема 1). Після видалення летких компонентів у вакуумі був отриманий силікагель **2**, що містить реакційноздатні трихлорсилільні групи. Реакцією силікагелю **2** з надлишком каліксаренів **3** в присутності триетиламіну (толуен, 110 °С, 24 години) отримували силікагелі **4**, модифіковані фосфорильованими каліксаренами. Вміст каліксарену (0.06-0.18 ммоль/г) визначали гравіметричними методом.

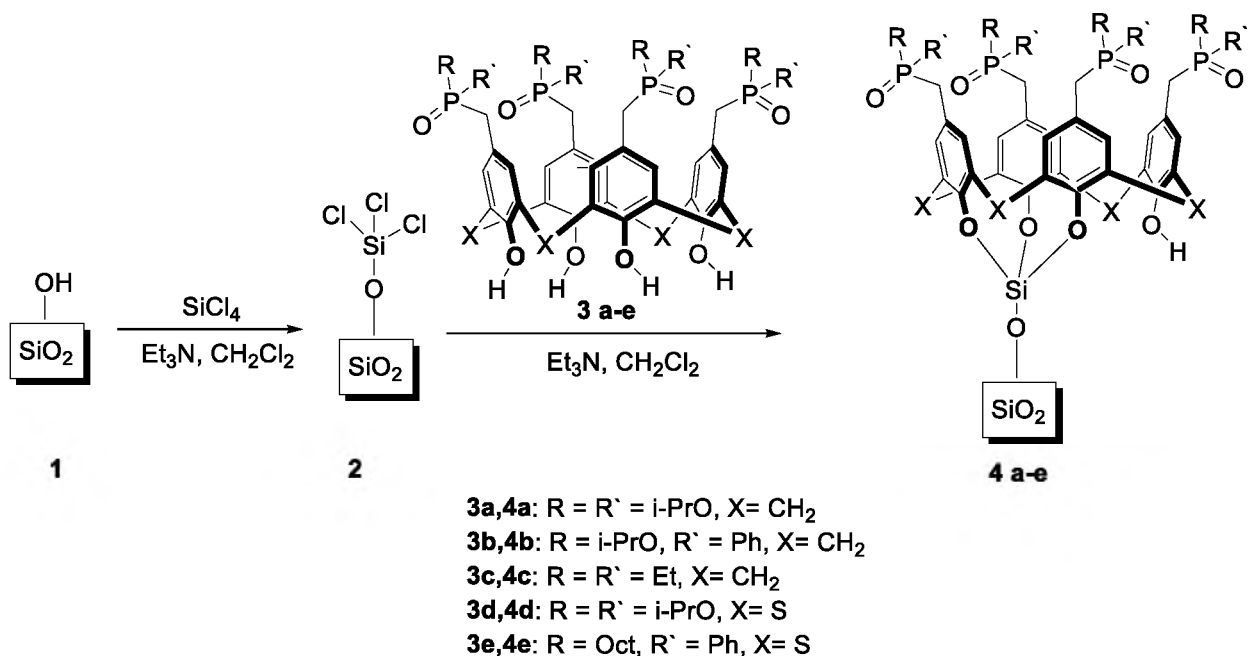


Схема 1 Функціоналізація поверхні силікагелю фосфоровмісними (тіа)каліксаренами

Послідовною обробкою **4a,b,d** триметилбромосиланом та метанолом були отримані каліксареновмісні силікагелі **5a,b,c** з групуваннями фосфонової та фосфінової кислот на їх поверхні (схема 2).

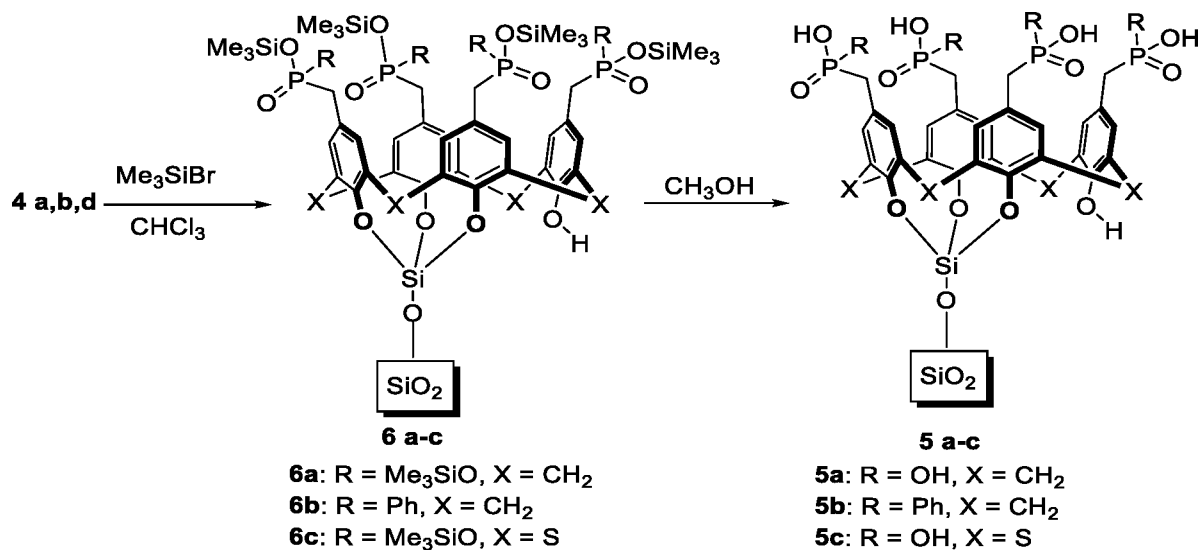


Схема 2 Синтез каліксареновмісних силікагелів з групуваннями фосфонової та фосфінової кислоти на їх поверхні

Для оцінки екстракційних властивостей отриманих силікагелів **4a-e** та **5a-c** було досліджено сорбцію європію(III) із азотнокислих розчинів (рН 1–7), отримані результати наведено у таблиці

Таблиця 1

Ступінь вилучення, %, європію(III), силікагелями із азотнокислих розчинів

Силікагель	рН						
	1	2	3	4	5	6	7
1	0	0.94	24.5	60.4	76.4	88.7	99.9
4a	0	8.49	71.7	89.6	93.1	97.9	94.0
4b	2.91	41.7	98.3	93.3	93.3	95.0	96.9
5a	1.94	47.6	88.3	97.8	98.5	99.1	95.5
5c	21.3	63.1	93.8	97.8	98.3	99.3	88.3

Отримані результати свідчать, що ефективність сорбції європію залежить від типу макроциклічної платформи, природи фосфорних замісників, поверхневої концентрації каліксарену та кислотності розчину. Ці силікагелі можуть знайти застосування для сорбційної очистки води забрудненої радіоізотопами.

- Gutsche, C.D. *Calixarenes: An introduction*; Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2008.
- Leoncini, A.; Huskens, J.; Verboom, W. *Chem. Soc. Rev.* 2017, 46, 7229–7273
- Karavan, M.; Arnaud-Neu, F.; Hubscher-Bruder, V.; Smirnov, I.; Kalchenko, V. *J. Incl. Phenom.* 2010, 66, 113–123.
- Kharchenko, S.; Drapailo, A.; Shishkina, S.; Shishkin, O.; Karavan, M.; Smirnov, I.; Ryabitskii, A.; Kalchenko, V. *Supramol. Chem.* 2014, 26, 864–872.
- May, E.; Solovyov, A.; Guo, Y.; Drapailo, A.; Matveev, Y.; Kalchenko, V.; Nitsche, H.; Katz, A. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 28, 4542–4545.
- Boiko, Y.; Belikov, K.; Bryleva, E.; Bunina, Z.; Varchenko, V.; Drapailo, A.; Rodik, R.; Golub, A.; Katz, A.; Kalchenko, V. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon.* 2022, 197, 579–582.