

## 2. ДИ ФУ КЦ Л З Ц

### 2.1 ДИ ФУ КЦ Л З Ц . Б Л З Ц

#### Синтез кремнезёмов, содержащих иммобилизованные замещённые аминопропилметанфосфоновые кислоты

Костенко Л.С., Зайцев В.Н.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,*

Для концентрирования и хроматографического разделения ионов высокозарядных и переходных металлов применяются кремнезёмы с ковалентно закреплёнными фосфорсодержащими комплексонами ( $\text{SiO}_2$ -ФСК). Они характеризуются более высокой селективностью, чем их карбоновые прототипы, а также значительной эффективностью, которая зависит от стерических условий связывания металлов. Включение в молекулу комплекса различных заместителей, влияющих на основность донорного атома азота или на стереохимию образующих комплексов, может существенным образом влиять на селективность комплексообразования. С этой целью были получены два новых представителя  $\text{SiO}_2$ -ФСК с общей формулой:



**R** = Py 1-пропиламино-1-(пиридил)метанфосфоновая

**R** = Sal 1-пропиламино-1-(2-гидроксibenзил) метанфосфоновая кислоты Закрепление фосфорорганического лиганда проводили методом «сборки на поверхности» по двум схемам:

конденсацией привитого аминопропилкремнезёма с фосфористой кислотой и альдегидами по реакции Кабачника–Филдса. Как карбонильную компоненту использовали ароматический (салициловый  $\text{SalCH=O}$ ) и гетероциклический (пиридиновый  $\text{PyCH=O}$ ) альдегиды;

присоединением фосфористой кислоты или диэтилфосфита к уже полученным из амина и альдегидов шиффовым основаниям.

Для оптимизации методики синтеза и выявления факторов, влияющих на степень превращения в реакции на поверхности, использовали кремнезёмы различной пористой структуры с использованием кислотных ( $\text{TsOH}$ ,  $\text{HCl}$ ) и основных (третичные амины) катализаторов. рививку лиганда к поверхности подтверждали за данными ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием. Концентрацию закреплённых групп определяли методом элементного ( , , **N** и **P**) анализа и потенциометрического титрования.

## **Синтез и исследование композиционных хитозанкремнеземных сорбентов биомедицинского назначения**

Брыкалов А. В., Шипула А. Н.

*ОУ Ставропольский государственный аграрный университет*

Весьма перспективно получение аппликационных сорбентов с иммобилизованными лекарственными препаратами, что обеспечивает пролонгацию их действия, а также целенаправленное регулирование адсорбционных, противомикробных, противовоспалительных свойств. Существующие при этом проблемы связаны с выбором эффективных лекарственных препаратов, созданием биосовместимых сорбционных материалов, разработкой методов иммобилизации биологически активных соединений, а также сохранением направленности и стабильности свойств медицинских сорбентов. В соответствие с этим актуальным представляется проведение исследований по разработке биосовместимых сорбентов на хитозанкремнеземной основе, имеющих заданный состав и с определенной направленностью биологического действия. Впервые разработана технология композиционных хитозанкремнеземных сорбентов методом формирования пористой структуры кремнеземноорганической матрицы, обладающих высокой сорбционной активностью, стандартностью структурных характеристик. Схема получения хитозанкремнеземных сорбентов включает шесть стадий. Стадии 1-3 характеризуют процесс получения гидрогеля из аэросила за счет протекающих процессов конденсации с участием силанольных групп кремнезема, а также процесс созревания гидрогеля. При термообработке гидрогель превращается в ксерогель. Стадии 4-6 отражают завершающий процесс технологии композиционных сорбентов, обеспечивающий выделение высокодисперсной фракции и получение стерильного сорбционного материала. Механизм образования пористых хитозанкремнеземных сорбентов можно представить как сложный процесс, сопровождающийся формированием корпускулярной структуры кремнеземного остова из непористых частиц аэросила и включением в него хитозана. Композиционные сорбенты имеют удельную поверхность 125-170 м<sup>2</sup>/г, объем пор 1,1-1,45 см<sup>3</sup>/г. Методом иммобилизации на хитозанкремнеземных сорбентах фермента лизоцима получены лекарственные формы медицинских препаратов в виде аппликационных суспензий. Сохранение активности иммобилизованного фермента лизоцима по отношению к растворимой форме составляет 86-97%. Активность иммобилизованного лизоцима 1870-2100Е/г. Разработанные аппликационные формы хитозанкремнеземных сорбентов направлены на апробацию в хирургическое отделение кафедры Ставропольской государственной медицинской академии для установления

ранозаживляющей, антимикробной и противовоспалительной активности при лечении заболеваний, сопровождающихся эндогенной интоксикацией – раневая инфекция и другие.

### **Immobilization and radical reactions of surface-active oligoperoxide metal coordinated complexes on solid and liquid surfaces**

Zaichenko A. <sup>1</sup>, Kovbuz M. <sup>2</sup>, Mitina N. <sup>1</sup>, Gertsyk O. <sup>2</sup>, Rayevska K. <sup>1</sup>

<sup>1</sup>Lviv Polytechnic National University; <sup>2</sup>I. Franko Lviv National University, Lviv, Ukraine.

Water- soluble functional surface-active oligoperoxides (FSAP) containing hydrophobic side or end ditertiary peroxide fragments as well as metal complexes (OMC) on their basis are of a great interest as surfactant-initiators for formation dispersions with tailored polymer particle size and functionality, modification of solid, liquid dispersed or flat surfaces, and thereby for functional polymer colloidal system and composite obtaining. We have investigated the processes of FSAP and OMC irreversible sorption at interface solution - air as well as onto surfaces of polymer and mineral dispersed particles of different nature (glass spheres, glass-carbon electrode, fumed SiO<sub>2</sub>, ferrous oxides, Cu<sup>0</sup> and others), and mineral flat plates using gas-liquid chromatography, volt-ammetric, and other chemical and physico-chemical methods. FSAP and OMC decrease surface tension and adhesion work at interfaces and surfaces as a result of their irreversible sorption. Such oligoperoxide surfactants form also micelle-like structures with hydrophobic peroxide-containing core and polar functional shell in water solutions of different polarity. Proceeding from maximum values of sorption of FSAP and OMC at water-air interface we have accounted approximate average surface (S<sub>n</sub>) areas per oligomer molecules sorbed. These values diminish with the increase of content of Cu<sup>2+</sup> cation containing molecules in solution due to their more compact packing. The shapes of obtained using glass-carbon rotary electrode cyclic volt-ammetry diagrams of freshly prepared and kept during 24 h FSAP and OMC methanol solutions with 0,3M NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> as background almost don't change. At the same time volt-ammetry diagrams of OMC solutions witness about the partial transformation of -C=O and -O:O- groups of OMC. However, the rate of adsorption of kept oligoperoxide solutions enhances noticeably in the case of FSAP and diminishes in the case of OMC during time of observation. It is evident that associate changes of oligoperoxide molecules taking place in the solutions during 24h cause the acceleration of formation of 2D condensed layers at the interfaces. Proceeding from the assumed kinetic scheme, which takes into account peroxide group different reactivity in homolytic and induced decomposition processes due to FSAP different microstructure and conformation states in

solution and at interfaces, the differential and integral equations describing decay of FSAP and OMC peroxide fragments have been proposed and corresponding effective rate constants have been determined. It was shown good conformity of experimental data with proposed equations. It was established significant acceleration of thermal peroxide group decay in a result of enhancement of the rates of both homolytic and induced decomposition of ditertiary -O:O- containing fragments in comparison with FSAP decay in non-polar hydrocarbon media. Both the values of activation energy and activation entropy witness about formation of activated complex from FSAP and solvent molecules, which are characterized the less amount of freedom degree. Kinetic, spectral (IR-, UV-) and volt-ammetric investigations of OMC prove polarization of peroxide bonds, which are influenced by the metal-containing fragments. This causes not only essential decrease of activation energy but also alteration of peroxide bond decay mechanism. Ditertiary peroxide groups immobilized at solid or liquid interfaces are decomposed in the temperature range 273 - 373K forming free radicals capable to initiation of chain radical processes at interface or from the surface and providing the inclusion of surfactant fragments in the structure of new polymer formed. As a result OMC stabilize emulsions of water-insoluble monomers and initiate their polymerization in water solution. The initiation efficiency is in the range 0.02 - 1.00 depending of the local zones, wherein free radicals are formed and interact with the monomer molecules. The values of polymer molecular weights and  $k_p/k_t^{1/2}$  testify to steric and diffusion control of polymerization process initiated by OMC. As a result of water-emulsion polymerization of glycidyl-, fluoro- and other acrylates or their mixtures initiated by OMC stable water-dispersions with the particle size  $\sim 0.1 \mu\text{m}$  and narrow particle size distribution are formed. The active particles of the previously obtained polymer colloidal systems or flat backings modified by the OMC sorption can effectively initiate the graft-polymerization from the surface and provide their multiple irreversible modification. The consequent initiation of the polymerization of monomer mixture containing peroxide monomer by the peroxide groups of the previous oligoperoxide chains leads to the formation of new branches, which contain new radical forming sites tethered to flat plate or colloidal particle surface. The backbone and side chains, as well as the resulting polymer branches can possess the same macro- and microstructures or they can differ significantly. Obtained reactive dendrimers in solution or on the surface with branches of definite solubility and reactivity are of a great scientific and application significance for obtaining latexes with “core-shell” particle morphology, for bio- and nanotechnologies.

**Acknowledgment.** The Science and Technology Center in Ukraine, project 1447, supported these investigations.

## Rice bran lipase and its immobilization systems for catalyst in esterification

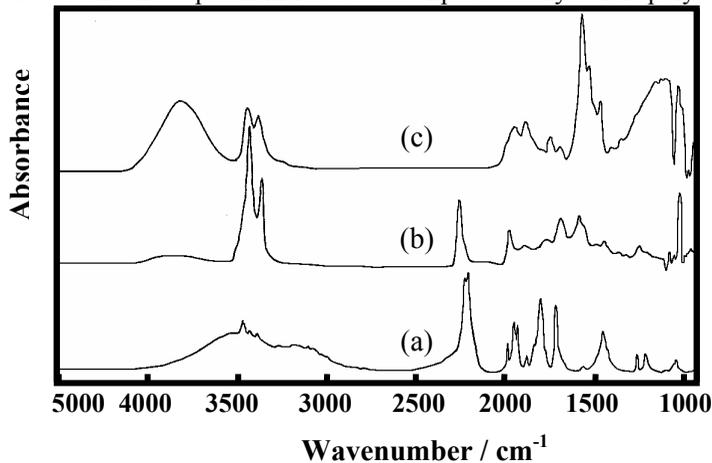
Chirachanchai S. †, Nimitsiriwat N., Pitchyangkura R. \*, Phraephrengarm A., Rujiravanit R., and Gurali E. \*\*

*The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University,  
Soi Chula 12, Phya Thai, Bangkok 10330, Thailand*

*\*Department of Biochemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University,  
Phya Thai, Bangkok 10330, Thailand*

*\*\*Department of Chemical Engineering, The University of Michigan, Ann Arbor,  
Michigan, USA*

In nature lipases catalyze the hydrolysis of ester and glycosyl compounds in aqueous solution. Klibanov showed the crude enzyme powders efficiently catalyze the reverse reaction to produce ester in organic solvent systems. This leads to the new possibilities to use lipase catalyst for polyester synthesis.

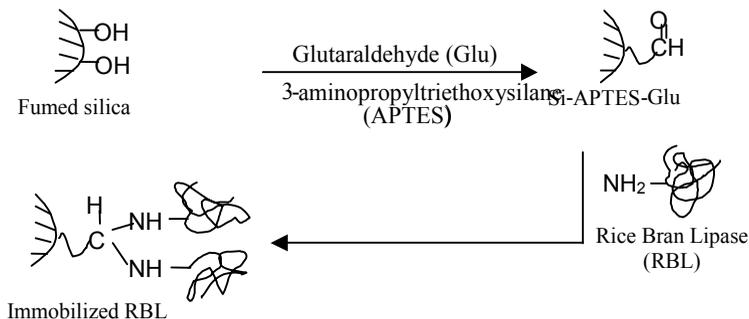


**Figure 1.** FTIR spectra of (a) adipic acid, (b) the obtained product, and (c) poly(ethylene glycol).

Up to now several lipases, for example, *R. miehei* (fungus), *P. fluorescens* (bacterium), and *C. rugosa* (yeast), have been reported. Meanwhile, there are plenty of active enzymes from plants such as rice bran, soybean, etc., which are promising for the applications. Rice bran lipase (RBL) is one of the attractive lipases since it shows high hydrolysis activity as evidenced from the short storage time of rice bran oil. In the present work, we focus on Thai RBL about (i) the optimum conditions for the extraction, (ii) the activity in catalyzing esterification,

and (iii) the immobilization onto fumed silica. The optimal condition for lipase extraction from Thai rice bran was studied by varying solvent, concentration of rice bran, and extraction time. The specific activity of the purified Thai RBL was in the range of 600-700 mU/mL. The esterification for adipic acid and 1,4-butanediol at stoichiometric ratio was carried out under Thai RBL catalytic system to obtain oligoester with degree of polymerization of 9 (Figure 1). The immobilization on various carriers, such as fumed silica, alumina, and celite via physisorption and chemisorption were attempted to stabilize enzyme. The physisorption was achieved by immersing each carrier in the purified RBL solution. The chemisorption was carried out by using 3-aminopropyltriethoxysilane and glutaraldehyde as spacers for the coupling reaction (Scheme 1). The percent immobilization, hydrolytic activity and catalytic activity in esterification of physisorbed and chemisorbed RBL-fumed silica will be presented.

**Scheme 1.**



### Міжфазний синтез і функціоналізація мезопористих кремнеземних волокон

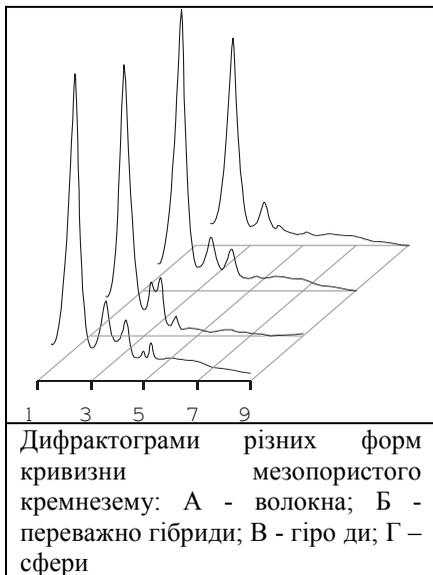
Тельбіз Г.М., Швець О.В., Коваленко В.В., Герда В.І., Борон С.Л. \*, Ільчак В.Г.

*Інститут фізично хімії ім. Л.В. Ісаківського НАН України  
м. Київ, Україна*

*\*Київський національний університет ім. Тараса Шевченка  
м. Київ, Україна*

Мезопористі матеріали знаходять широке застосування як потенційні сорбенти, каталізатори, мембрани тощо. Менш досліджені їх можливості в якості прикладних матеріалів, враховуючи що їх мезоскопічно впорядкована структура є ідеальним середовищем для капсулювання барвників, полімерів, наноструктур напівпровідників з метою подальшого створення багатокомпонентних гібридних матеріалів, що мають незвичні і корисні

оптичні властивості. Нещодавно показана можливість міжфазного синтезу нового класу неорганічних матеріалів з незвичними для неживо матерії і гарно впорядкованими макроскопічними формами такі як мезопористі тонкі плівки, тверді сфери, диско ди, гіро ди, волокна та інші. В роботі розглянутий вплив параметрів синтезу мезопористих темплатованих сурфактантними молекулами кремнеземів, факторів, що сприяють чи пригнічують розвиток певних форм кривизни поверхні, оптимізації процесу детемплатування таких форм без руйнування структури. Досліджені можливості функціоналізації мезопористих кремнеземних волокон з метою отримання нових прикладних матеріалів для лазерно оптики та оптоелектроніки. В якості джерела кремнію використовували тетраалкілсилікати, а в якості темплатуючого агенту цетилтриметиламоній бромід. рН реакційного середовища регулювали мінеральними кислотами. Для характеристики використовували методи РФА, КР, ІЧ та УФ-спектроскопі. Оптичні властивості композитних матеріалів волокно/лазерний барвник, волокно/напівпровідник тестували по спектрам люмінесценції і поглинання. Експериментальні результати показали, що регулюванням кислотності реакційного середовища і деяких інших умов синтезу можна контролювати спонтанний ріст частинок темплатованого кремнезему на межі розділу фаз, з утворенням волокон або гіро дів, сфер та інших форм кривизни, більшість яких являє собою гексагонально впорядковані тіла обертання. Встановлено, що детемплатування мезопористих волокон приводить до мезопористих молекулярних сит без порушення структури.



Інкорпорування в структуру лазерних барвників (Rhodamin 6G, Coumarin, Oxazin) та шаруватих напівпровідників ( $PbI_2$ ,  $BiI_3$ ) показали можливість цілеспрямовано функціоналізації мезопористих кремнеземних волокон з метою створення елементів сенсорів, оптичних хвилеводів, нових лазерних матеріалів з генерацією поперечних мод вищого порядку та підвищеною стабільністю лазерного компонента. Функціоналізація довжини та геометрично конфігурації мезопористих волокон дає можливість регулювати довжину хвилі лазерно генерації.

### Functionalization of vanadyl ions in mesoporous molecular sieves via direct template-ion-exchange method

Selvam P., Vidya K., Dapurkar S.E., and Chakrabarti S.

*Department of Chemistry, Indian Institute of Technology-Bombay,  
Powai, Mumbai 400 076, India*

Mesoporous molecular sieves have received wide attention because of their diversified applications as shape selective catalysts, adsorbents, ion-exchangers and also in removal of heavy metal ions, radionuclides and organics from effluents. The well defined (tunable) pore sizes and the large pore openings of these molecular sieves render them unique host materials for occlusion/anchoring of large molecules or that of reactive metal complexes in their channels. The incorporation of specific functional groups onto the walls of the channels in these molecular sieves thus serves as an important step in heterogenizing the homogeneous catalyst systems. The method described here is based on a direct template-ion-exchange reaction between surfactant cations, viz., cetyltrimethylammonium cations ( $CTA^+$ ), present in the mesopore channels, and vanadyl ions ( $VO^{2+}$ ) in the aqueous system. Since the interaction of  $CTA^+$  and the silica wall ( $Si - O^-$ ) is weak, the former can easily be replaced by  $VO^{2+}$  through a direct ion-exchange process as shown below (Figure 1). The entrapment/removal of  $VO^{2+}$  from aqueous systems is important from the point of view of environmental remediation. Further, vanadium and its compounds have

tremendous biological applications, e.g., normalizing blood glucose levels, specific physiological role as a regulator of the sodium pump, etc. The physiological effect of vanadium is mainly due to its good complexing ability as  $VO^{2+}$  species.

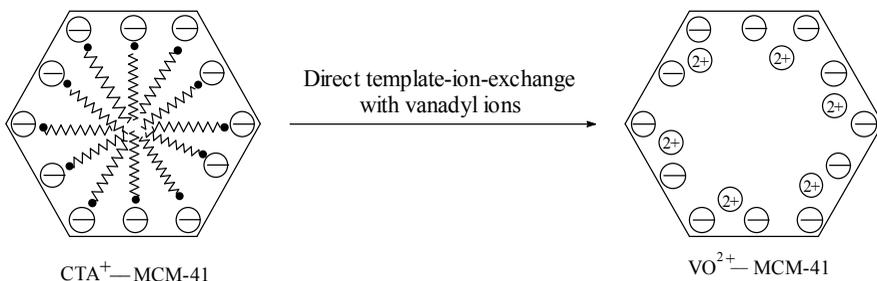


Figure1. Schematic representation of direct-ion-exchange process.

### **Иммобилизация поверхностно-активных веществ на поверхности гидратированных оксидов**

Чеботарев А., аладенко Т., Щербакова Т.

*Одесский национальный университет, Одесса, Украина*

В настоящее время большое внимание уделяется изучению твердых поверхностей, модифицированных поверхностно-активными веществами ( АВ). Иммобилизованные АВ способны в значительной степени изменять такие свойства поверхности как смачиваемость, адгезионные, а также сорбционные свойства. Гидратированные оксиды являются универсальными носителями для получения поверхностей, модифицированных АВ путем адсорбции их из водных растворов. Модифицирующее действие АВ проявляется уже при достаточно низких концентрациях. Эффективность данного действия зависит от свойств и строения адсорбционных слоев модификаторов. В связи с этим возникает необходимость детального изучения взаимодействия АВ с поверхностью гидратированных оксидов металлов, так как сорбционное взаимодействие АВ с подобными поверхностями включает большой спектр сорбционных сил – от слабых дисперсионных до сильных электростатических. От того, какие силы являются преобладающими в данной системе, зависит строение адсорбционного слоя, прочность его удерживания. Вклад тех или иных сил

меняется в зависимости от природы АВ и сорбента, а также в большой мере – от рН среды, так как в этом случае значительно меняются электрохимические характеристики межфазной поверхности. Для изучения сорбционного взаимодействия АВ с оксидами было исследовано извлечение ионогенных АВ: катионных (цетилпиридиния хлорида (Ц Сl), этония) и анионного (додецилсульфата натрия (ДДСNa)) гидратированными оксидами кремния (IV), олова (IV) и алюминия (III) в интервале концентраций  $1 \cdot 10^{-6}$  –  $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. олучены зависимости степени сорбции указанных АВ от рН, изотермы сорбции. Установлена общность закономерностей сорбции ионогенных АВ на оксидах с различным распределением поверхностного заряда в зависимости от рН. оказано, что при различных рН среды с изменением заряда поверхности изменяется и вклад электростатических сил в силы адсорбционного взаимодействия. В связи с этим изменяется пространственная ориентация молекул АВ на поверхности, прочность их удерживания, степень сорбции, и как следствие, свойства полученных модифицированных сорбентов. олученные результаты позволяют использовать данные системы в аналитических целях для определения микроколичеств АВ в водах.

### **Development of functionalised polymeric materials based on silica gels and cyclodextrin derivatives**

Ryabov Sergiy, Danil de Namor Angela F, Kobylinsky Sergiy, Kercha Yuri

*Institute of Macromolecular Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev-160, Kharkovskoe shosse 48, Ukraine*  
*Laboratory of Thermochemistry, Department of Chemistry, University of Surrey, Guildford, Surrey GU2 7XH, United Kingdom*

Cyclodextrins (CD) – are cyclic ‘torus shaped’ oligosaccharides that have found a large number of industrial applications. These are essentially polymers of glucose. The most widely used are  $\alpha$ -,  $\beta$ - and  $\gamma$ -CD formed by six, seven and eight glucose units respectively. CDs are water-soluble compounds having an outer hydrophilic surface ring containing free hydroxyl groups and an inner hydrophobic cavity with the ability to form inclusion complexes with a variety of guests. In an attempt to enhance the scope of cyclodextrins, a wide variety of derivatives has been synthesized. Incorporation of functionalised CDs onto polymer supports leads to the production of materials which can find numerous analytical applications. The aim of the present research is to modify silica gel by cyclodextrins and their functionalised derivatives to obtain materials which could be used as chelating agents for different metal cations. The synthetic scheme for grafting the macrocycle into the solid support consisted of two stages. In the first

one, treatment of silica gel with  $\gamma$  – aminopropyltriethoxysilane ( $\gamma$ -APS) yielded modified silica gel with free amino groups (APSG). The product obtained interacted with 2,4-toluene diisocyanate (2,4-TDI) forming the isocyanate containing precursor (IP). The second stage involved the reaction between IP with  $\beta$ -CD and/or its derivatives to give the chemically adjusted oligosaccharide onto the silica gel support as described below,



The products obtained have been characterized by IR-spectroscopy, DTA, mass spectrometry and potentiometry.

## **Модифицирование поверхности высокодисперсного кремнезема 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтолом**

Запорожец О.А., Смык Н.И., Нужная О.И.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, 01033, ул. Владимирская, 64, г. Киев, Украина.*

Модификация сорбентов хелатными аналитическими реагентами является одним из наиболее перспективных методов изменения их химико-аналитических свойств. Такие реагенты позволяют осуществлять предварительное отделение и концентрирование определяемых компонентов, повышая чувствительность определения. процесс модифицирования может быть осуществлен синтетическим путем (ковалентная прививка), импрегнированием (пропитка матрицы раствором модификатора) или иммобилизацией (закрепление за счет адсорбции, электростатического взаимодействия, образования водородных связей и т.д.). оследний способ выгодно отличается простотой получения и регенерации функционализированных материалов при сохранении их высоких химико-аналитических характеристик. В представленной работе была исследована возможность иммобилизации на поверхности силикагелей (СГ) чувствительного, но мало избирательного фотометрического реагента - 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола (ТАН), адсорбцией из неполярного органического растворителя (гексан). Адсорбционными, спектроскопическими и расчетными методами изучена природа взаимодействия на межфазной границе. Изучение взаимодействия полученного таким способом твердофазного реагента с ионами металлов (М) показало, что на поверхности ТАН модифицированного СГ (ТАН-СГ), преимущественно, образуются комплексы состава 1:1, что способствует повышению избирательности гетерофазной реакции по сравнению с

реакцией в растворе. Однако, для ТАН в растворе более характерно образование хелатов состава  $M(\text{ТАН})_2$ . Модифицированный сорбент с размещением на поверхности молекул реагента, оптимальным для образования комплексов состава  $M:\text{ТАН}=1:2$ , был нами получен посредством иммобилизации реагента на СГ в виде хелата  $\text{Zn}(\text{ТАН})_2$ . Изучение сорбции  $\text{Zn}(\text{ТАН})_2$  из органических растворителей разной природы и их смесей показало, что реагент наиболее эффективно сорбируется из смеси гексан: $\text{CHCl}_3$  (9:1). Изотерму сорбции  $\text{Zn}(\text{ТАН})_2$  можно отнести к Н-типу, что свидетельствует о прочном связывании комплекса с поверхностью СГ. Спектрофотометрическим и атомно-адсорбционным методами было показано, что при  $\text{pH}<4.0$  иммобилизованный комплекс разрушается, в результате чего ионы  $\text{Zn}(\text{II})$  переходят в раствор, а молекулы ТАН остаются на поверхности СГ с необходимым для последующего комплексообразования расположением на поверхности. оказана перспективность применения полученного таким образом сорбента для выделения, концентрирования и определения  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$  и  $\text{Zn}(\text{II})$  в объектах различной природы. На основе проведенных исследований разработаны методики для визуально-тестового определения  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Ni}(\text{II})$  в природных водах, пригодного для проведения анализа непосредственно на месте отбора проб.

### **Использование тетраэтоксид- и тетрахлорсиланов для создания селективных центров сорбции органических кислот**

Роик Н.В. , Варварин А.М. , Белякова Л.А.

*Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, Украина*

Молекулярное наслаивание представляет значительный интерес для создания индифферентного окружения вокруг селективных центров адсорбции путем последовательной обработки поверхности кремнезема тетраэтоксиданом (ТЭС) или тетрахлорсиланом (ТХС) и водой. Широкие перспективы открывает использование этого метода в аппликационном синтезе. Вследствие невысокой термостабильности иммобилизованных адсорбционных центров (до  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ) целесообразно осуществление процесса молекулярного наслаивания при умеренных температурах. Известно, с одной стороны, что ТЭС и ТХС на поверхности кремнезема эффективно взаимодействуют с ОН-группами кремнезема выше  $200\text{ }^\circ\text{C}$ . С другой стороны, наличие в реакционном объеме сильных протонакцепторных веществ (органические основания и аммиак), выполняющих каталитическую

функцию, способствует протеканию процесса хемосорбции ТЭС и ТХС в более мягких условиях. Поэтому нами методом ИК спектроскопии было исследовано взаимодействие ТЭС и ТХС с аэросилом в присутствии триэтиламина (ТЭА) из паровой фазы. В результате взаимодействия ТЭС с поверхностью кремнезема в присутствии ТЭА в ИК спектре появляются полосы поглощения в области  $3000\text{--}2800\text{ см}^{-1}$ , принадлежащие валентным колебаниям С-Н связей привитых триэтоксисилильных групп, и регистрируется полоса поглощения  $3750\text{ см}^{-1}$  св бодных ОН-групп средней интенсивности. Следовательно, полное замещение ОН-групп органосилильными не происходит. Это может быть обусловлено стерическими затруднениями, не позволяющими молекулам ТЭС и ТЭА ориентироваться благоприятным образом в поверхностном слое кремнезема. Контакт кремнезема с парами ТХС в присутствии ТЭА ведет к исчезновению в ИК спектре полосы поглощения свободных ОН-групп, что указывает на их полное замещение трихлорсилильными группами. Обработка аэросила, модифицированного ТХС, парами воды приводит к появлению интенсивной полосы поглощения  $3750\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующей о присутствии на поверхности аэросила вторичных ОН-групп, которые образовались в результате гидролиза привитых  $\equiv\text{Si-Cl}$  групп. После термовакuumирования аэросил обрабатывали парами ТЭА и ТХС для нанесения следующего слоя силоксановых групп. Таким образом, нами установлены условия проведения процесса молекулярного наслаивания с использованием ТЭС и ТХС в мягких условиях.

## **Синтез и свойства гидридкремнезёмов**

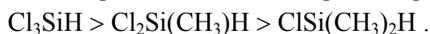
Варварин А.М., Белякова Л.А., Роик Н.В.

*Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, Украина*

олучение гидридкремнезёмов и исследование их свойств представляет большой интерес благодаря возможности проведения химических реакций с участием привитых  $\equiv\text{Si-H}$  групп – реакции твердофазного гидросилилирования ненасыщенных соединений и реакции высокотемпературной конденсации хлорзамещенных органических веществ.

ри протекании этих реакций на поверхности диоксида кремния образуются гидролитически и термически устойчивые связи Si-C, что имеет большое значение для практического применения модифицированных кремнезёмов. Кроме того, гидридкремнезёмы представляют и самостоятельный интерес в плане их использования в качестве специфических сорбентов и

хроматографических носителей. Наиболее простым методом введения кремнийгидридных групп в поверхностный слой кремнезема является химическое взаимодействие диоксида кремния с гидросиланами. В связи с этим нами было проведено систематическое исследование взаимодействия поверхности кремнезема различной степени гидроксирования с гидрохлорсиланами общей формулы  $\text{Cl}_n\text{Si}(\text{CH}_3)_{3-n}\text{H}$  ( $n=1-3$ ) методом ИК спектроскопии. Исследование химического взаимодействия кремнезема с трихлорсиланом (ТХС), метилдихлорсиланом (МДХС) и диметилхлорсиланом (ДМХС) проводили из паровой фазы. Контакт насыщенных паров гидрохлорсиланов со спрессованными пластинками аэросила (А-300), предварительно прогретого при 600, 400 и 200 °С в вакууме, осуществляли в спектральной кювете с флюоритовыми стеклами в интервале температур 22-400 °С в течение 1 ч с последующим термовакuumированием избытка реагента и продуктов реакции. Установлены оптимальные условия взаимодействия гидрохлорсиланов с поверхностью кремнезема различной степени гидроксирования. Доказано, что би- и трифункциональные гидросиланы (МДХС и ТХС) реагируют с изолированными гидроксильными группами монофункционально (независимо от температуры предварительной подготовки кремнезема). оказано, что гидрохлорсиланы по активности в реакции с ОН-группами поверхности диоксида кремния располагаются в ряд:



оскольку химическое взаимодействие гидрохлорсиланов с кремнеземом осуществлялось в одинаковых условиях, то отличия реакционной способности ТХС, МДХС и ДМХС по отношению к изолированным силанольным группам можно объяснить влиянием заместителей у атома кремния в атакующей молекуле. оказано, что между степенью замещения ( $\alpha$ ) свободных ОН-групп, которую использовали в качестве критерия реакционной способности гидросиланов, и константами Тафта ( $\Sigma\sigma_i^*$ ), представляющими собой меру индуктивного влияния заместителей на реакционный центр молекулы гидрохлорсилана, наблюдается линейная зависимость. Это также свидетельствует о том, что стерический и резонансный факторы атакующих молекул существенного влияния на их активность в реакции с ОН-группами поверхности кремнезема не оказывают. Следовательно, реакционная способность гидрохлорсиланов по отношению к изолированным гидроксильным группам диоксида кремния зависит от величины эффективного положительного заряда на атоме кремния в молекуле гидросилана, которая обусловлена суммарным

индукционным эффектом заместителей у атома кремния модификатора: чем больше  $\Sigma\sigma_i^*$ , тем более активным является гидрохлорсилан по отношению к ОН-группам поверхности. Установлено, что эффективность хемосорбции гидрохлорсиланов на поверхности аэросила уменьшается с повышением температуры предварительной подготовки кремнезема:



Это связано, по-видимому, с уменьшением электронной плотности на атоме кислорода силанольных групп с повышением температуры дегидроксилирования диоксида кремния вследствие возникновения новых силоксановых мостиков и увеличения степени делокализации 2p-электронов атомов кислорода. С повышением температуры предварительной подготовки кремнезема, наряду со снижением нуклеофильности атома кислорода ОН-групп, должно происходить и увеличение протонодонорной способности (или кислотности) свободных ОН-групп. Экспериментально установлено (по величине смещения полосы поглощения валентных колебаний О-Н связей в ИК спектре в результате адсорбции бензола при давлении паров 60 мм рт. ст. и путем неводного титрования кремнезёмов раствором КОН в этиловом спирте), что с повышением температуры предварительной подготовки кремнезема происходит увеличение сдвига в ИК спектре полосы поглощения ОН-групп в низкочастотную область при адсорбции бензола и уменьшение  $pK_a$  силанольных групп. Таким образом, полученные результаты свидетельствует о снижении нуклеофильности атомов кислорода силанольных групп с повышением температуры дегидроксилирования кремнезема. Исследована гидролитическая устойчивость привитых гидридсилильных групп, а также их термостабильность на воздухе и в вакууме. оказано, что гидролиз кремнийгидридных связей в насыщенных парах воды начинается при 300 °С. Установлено, что закрепленные в поверхностном слое  $\equiv\text{Si-H}$  группы на воздухе начинают разрушаться выше 250 °С, а в вакууме при 450 °С.

### **ові сорбенти на основі пінополіуретанів, модифікованих молібдо- та вольфрамофосфатами**

Трохименко О.М., Кузьменко Л.М., Груша О.В.

*Ки вський національний університет імені Тараса Шевченка, Укранна*

ри визначенні мікрокількостей елементів необхідною стадією є попереднє концентрування, у тому числі сорбційне. Актуальним залишається пошук нових сорбентів. Відомими сорбентами є пінополіуретани ( У ) - зпінени

гетероланцюгові полімери, що містять у своєму складі етерні, естерні та аміногрупи, тобто функціональні групи неводних розчинників, що ефективно екстрагують гетерополікомплекси (Г К). Тому при контакті У на основі полієтерів за рН 1-2,5 з водним розчином молібдофосфату, що є сумішшю насиченого  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  ( $\delta$  ЯМР  $^{31}\text{P}=-3.20$  м.д. відносно  $85\%$ -во  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) і ненасиченого  $[\text{H}_x\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{x-7}$  ( $x=0-4$ ) ( $\delta$  ЯМР  $^{31}\text{P}=-0,96$  м.д.) Г К структури Кегіна, поверхня сорбенту модифікується  $\text{H}_6\text{P}_2\text{Me}_{18}\text{O}_{64}$  (структура Доусона). В більш ранній літературі висловлювалася також думка про сорбцію молібдофосфату на У у вигляді 12-молібдофосфату структури Кегіна. Аргументами на користь першо точки зору є співвідношення компонентів у ацетонових та лужних десорбатах і  $\delta$  ЯМР  $^{31}\text{P}$  молібдофосфату в діетиловому етері (-2,40 м.д.), що співпадає з відповідним значенням для Г К структури Доусона. У даній роботі вперше вивчено сорбцію вольфрамфосфатних Г К на У різних типів. Досліджено також придатність У, модифікованих молібдо- та вольфрамфосфатами для концентрування однозарядних катіонів з великими іонними радіусами, які у водних розчинах утворюють важкорозчинні сполуки з Г К. Виявлено, що на поверхні У 18-метало-2-фосфатні кислоти, на відміну від х властивостей у водному розчині, стійкі до ді 1 М розчинів сильних кислот і лугів, а також сухих розчинників, зокрема, ацетону, що робить х придатними для використання в широкому діапазоні рН. Встановлено, що спорідненість модифікованих У до важких катіонів лужних металів та  $\text{Pb(I)}$  і  $\text{Ag(I)}$  зростає в ряду  $\text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Tl}^+ \approx \text{Ag}^+$ , що співпадає зі спорідненістю до них, зокрема, молібдофосфату амонію. У роботі порівняно іонообмінні властивості У, модифікованих молібдо-, вольфрам-, змішаними молібдо-вольфрам-, молібдованадо-, вольфрамованадо-фосфатами. Як приклад, на рис. наведено ізотерми сорбці з водних розчинів молібдофосфату на У на основі полієтерів (1), полієстерів (2) та змішаного типу (3). Таким чином, сорбенти на основі У, що модифіковано Г К, доступні і легко готуються. У них відсутні деякі недоліки, що притаманні важкорозчинним солям Г К, як іонообмінникам, а саме: дрібнокристалічність у водних суспензіях; залежність іонообмінних властивостей від способу одержання; утрудненість вимивання  $\text{M(I)}$  з сорбенту, що змушує вміст колонок розчиняти у лугах або вимивання

М(І) здійснювати великим об'ємом концентрованого розчину  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , що робить процес концентрування двостадійним.

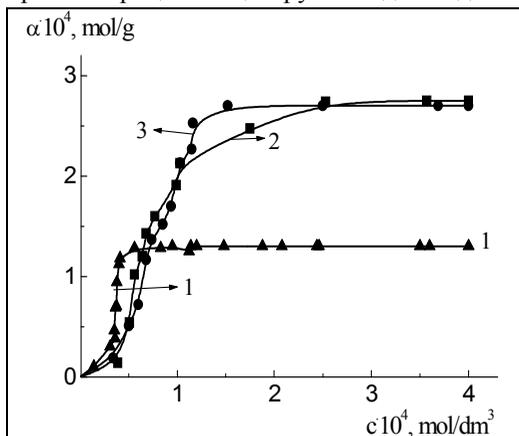


Рис. Ізотерми сорбції молібдо-фосфату з водних розчинів на У різних типів.  $T=295,0 \pm 0,5 \text{ K}$

ід дією світла У, модифікований 18-молібдо-2-фосфатною кислотою, з часом зеленіє внаслідок часткового відновлення  $\text{Mo(VI)}$  до  $\text{Mo(V)}$ , що не впливає на його іонообмінні властивості по відношенню до М(І). Недоліками досліджених сорбентів є х низька стійкість до ді високих температур і іонізуючого випромінювання, що робить х непридатними, зокрема, для заміни малорозчинного молібдофосфату амонію, як сорбенту, з метою досягнення

одностадійності процесу концентрування при вилученні  $\text{Cs}^+$  з розчинів переробки опроміненого ядерного палива.

### еакці каталітичного гідросиліювання в синтезі функціональних органокремнеземів

Береза-Кіндзерська Л.В., Янишпольський В.В., Тьортих В.А.  
*Інститут хімії поверхні НАН України*

З використанням реакції твердофазного гідросиліювання здійснено закріплення в поверхневому шарі кремнеземів цинхонових алкало дів (концентрація прищеплених груп становить 0,021-0,034 ммоль/г) та акроле ну (вміст прищеплених карбонільних груп - 0,28 ммоль/г). Встановлено, що поряд з реакцією твердофазного гідросиліювання на поверхні кремнезему відбувається також полімеризація акроле ну. оказано, що закріплені карбонільні групи реагують з 2,4-динітрофенілгідразином в м'яких умовах, і ця реакція була використана для х кількісного визначення. Запропонований одностадійний метод іммобілізації ряду оптично активних і комплексоутворюючих сполук, який поєднує синтетичні можливості рідиннофазного каталітичного гідросиліювання і золь-гель перетворень.

ри проведенні реакцій в толуолі і співвідношенні каталізатор-олефін 0,01 концентрації прищеплених органічних груп досягають 0,112 ммоль/г. Хімічне закріплення вибраних функціональних олефінів підтверджено з використанням ІЧ-, УФ-, ЯМР-спектроскопі. Досліджено спектрофотометричний метод визначення концентрацій груп  $\equiv\text{SiH}$  в розчинних і поверхневих сполуках, який був використаний для вивчення кінетики гідросилювання цинхоніну триетоксисиланом. Метод заснований на відновленні молібдату амонію кремнійгідридними групами і вимірюванні при  $\lambda=710$  нм оптичної густини синього розчину кремніймолібденового гетерополікомплексу, який утворюється. Молярний коефіцієнт світлопоглинання груп  $\equiv\text{SiH}$  дорівнює  $\sim 2000$ . ри використанні цього методу для аналізу поверхневих сполук достатньо наважок від 1 до 150 мг при зміні величин концентрації прищеплених груп  $\equiv\text{SiH}$  від 0,70 до 0,02 ммоль/г відповідно. роведено дослідження реакції гідросилювання цинхоніну триетоксисиланом при  $80^\circ\text{C}$  в присутності каталізатора Спейера в середовищі толуолу і ізопропанолу. Встановлено, що в присутності Pt-каталізатору відбувається гідроліз груп  $\equiv\text{SiH}$  за рахунок залишкових кількостей води в розчиннику. Здійснено математичну обробку кінетичних кривих і показано, що вони задовільно описуються рівнянням II порядку. Константи швидкості реакції гідросилювання (концентрація Pt-каталізатору  $3 \cdot 10^{-6}$  моль) при проведенні процесу в ізопропанолі та толуолі становлять відповідно 0,378 та  $4,840 \text{ c}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

## 2.2 ДИ ФУ КЦ ЛЗ Ц З ЛЬ ЛЬ Л

### Design of supported catalysts by surface modification of MCM-41

Daniel Brunel

*Laboratoire des Materiaux Catalytiques et Catalyse en Chimie Organique F-34296 -MONTPELLIER Cedex 05(France)*

In the past decade, considerable effort has been devoted to the preparation of supported catalysts through covalent anchorage of catalytic sites to porous metal oxides. Important recent advances in the synthesis of hybrid organic-inorganic mesoporous materials based on the functionalization of the surface of new micelle-templated mineral oxides such as MCM-41 type silicates provided extraordinary opportunities to manage the surface adsorption properties in order to improve the activity, the selectivity of the catalysts. The control of the different modification steps in order to improve both catalytic dispersion and mineral surface coverage is critical in this catalyst design. On the other hand while

organofunctionalized MCM-41 are truly fascinating for their potential application in fine organic chemistry, they possess a major drawback that is the chemical instability of silica framework. This presentation deals with the best control of the surface coverage of MCM-41 with organic silane, by surface sol-gel polymerization process or by over layering of silica surface with more resistant mineral oxide. This strategy provides more efficient enantioselective supported catalysts or base resistant nanostructured catalysts. For instance, when chiral ligand were anchored on the MTS' surface, the enantioselectivities were decreased by the achiral activation due to the uncovered mineral surface. This last aspect is highlighted by recent results from our lab in which the enantioselective alkylation of benzaldehyde is catalysed by grafted chiral ephedrine. The low enantioselectivity obtained with ephedrine immobilised on silica support results from activation of dialkylzinc by the uncovered surface. This undesirable activity was limited when MCM-41 was functionalized by a new sol-gel method, which afforded high surface coverage. Hence, this new generation of catalysts demonstrated remarkable enantioselectivity at the level of the homogeneous catalysis. The use of Ti-TADDOL'ate anchored on silica surface which was also totally hydrophobized has recently been reported. This heterogenized derivative catalyzed the addition of  $\text{Et}_2\text{Zn}$  to  $\text{PhCOH}$  with  $> 99\%$  conversion and  $98\%$  enantioselectivity. The development of novel solid bases using silica and, more recently, Micelle Templated Silicas (MTS), has attracted also considerable attention in recent years. These bases are typically simple amines and phenolates supported on hydroxyl-rich silicas. Further, more strongly basic groups have also been introduced, including quaternary hydroxides and guanidines. These latter materials extend the potential alkali metal hydroxides, and even may be an environmentally preferable, recyclable alternative to such hydroxides. In this case, the chemical stability of the support towards solvolysis needed to be strongly enhanced. Several routes have been recently investigated in this respect. The first one concerns the previous surface sol-gel polymerisation in order to protect the silica surface towards solvolysis. The second one deals with the surface coverage by of  $\text{TiO}_x$  overlayers. On the other hand, the enhancement of the chemical stability of base supported catalysts by other coupling bonds allow their application in fine organic chemistry such as transesterification reaction.

## **Синтез мезопористых материалов на основе гидратированных оксидов элементов IV-VI групп периодической системы для экологического катализа**

Карасева Т.А., Гайдук Т.В.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко.*

Существующие экологические проблемы ставят задачи поиска новых эффективных каталитических материалов для превращения углеводов. В этой связи перспективными являются сульфированные оксиды металлов элементов IV - VI групп периодической таблицы. На примере сульфированной двуокиси циркония было показано, что наиболее эффективные катализаторы на основе сульфированной двуокиси циркония имеют тетраэдрическую решетку, а в их структуре присутствуют кислотные центры Бренстеда и Льюиса в равном соотношении. В этой связи для получения новых каталитических материалов на основе смешанных гидратированных оксидов титана и циркония, содержащих определенное количество молибдена, мы применили золь-гель метод с направленным формированием структуры. В докладе рассматриваются условия синтеза для получения тетраэдрической структуры смешанных оксидов. Изучена их пористая структура, а также условия для ее формирования. оказано, что заменой интермицеллярной жидкости в процессе синтеза можно варьировать пористость получаемых катализаторов. С целью определения границ устойчивости тетрагональной структуры был проведен рентгенофазовый анализ образцов, прокаленных при различных температурах. Была установлена корреляция между кристаллографическим строением и каталитической активностью. С другой стороны, для изучения природы кислотных центров синтезированных каталитических материалов на основе смешанных оксидов титана, циркония и молибдена нами были сняты кривые потенциометрического титрования и ИК- спектры исходных и после адсорбции пиридина и окиси углерода образцов при различных температурах. На основании полученных данных было определено соотношение центров Бренстеда и Льюиса. Обнаружено, что образцы, содержащие приблизительно равное количество кислотных центров обоих типов, характеризуются более высокими скоростями реакции изомеризации бутана. оказана перспективность указанных смешанных оксидов в качестве катализаторов в реакциях превращения углеводов.

## **Получение и изучение свойств ксерогелеи кремниевой кислоты, одновременно модифицированных комплексобразующими аналитическими реагентами и поверхностно-активными веществами**

Моросанова Е.И. и Азарова Ж.М.

*Химический факультет, М У им. М.В.Ломоносова, Москва, Россия*

родолжение исследований химико-аналитических свойств модифицированных аналитическими реагентами кремнийсодержащих золь-гель материалов связано с изучением новых систем, представляющих аналитический интерес. Существенным достоинством золь-гель технологии по сравнению с другими методами функционализации является возможность одновременной иммобилизации смесей реагентов. Основанием для настоящей работы послужил общеизвестный факт повышения в растворах чувствительности и контрастности фотометрических реакций в присутствии поверхностно-активных веществ ( АВ). олучены ксерогели кремниевой кислоты (КГ), модифицированные 4-(2-пиридилазо)-резорцином ( АР), хромазуролом (ХАЗ) и эриохром-цианином (ЭХЦ), сульфохромом (СХ) и АВ (хлоридом N-цетил-пиридиния (Ц ), додецилсульфатом натрия и тритоном X-100). Исследовано влияние изменения концентраций комплексобразующего реагента и АВ в гидролизующемся водно-этанольном растворе тетраэтоксисилана на скорость гелеобразования, удельную поверхность, средний объем и диаметр пор модифицированных ксерогелей (получали высушиванием микроволновым излучением мощностью 600 Вт). Обнаружено значительное улучшение удерживания АР, ХАЗ и ЭХЦ кремнеземной матрицей ксерогелей в присутствии Ц . С использованием твердофазной спектрофотометрии изучено взаимодействие в следующих системах: цинк, кадмий, медь( ) – АР+Ц /КГ, железо(III) – ХАЗ+Ц /КГ, ЭХЦ+Ц /КГ и СХ+Ц /КГ в зависимости от концентраций иммобилизованных реагентов, рН и времени контакта. Во всех изученных системах установлено повышение чувствительности, а в системе железо(III) – ХАЗ+Ц /КГ еще и контрастности твердофазных фотометрических реакций в присутствии Ц . олучены данные об оптимальных условиях взаимодействия, составах образующихся комплексов и кинетике гетерогенных процессов. Разработаны методики твердофазно-спектрофотометрического определения цинка в озолятах молока и вытяжках из почв и тест-определения железа(III) в водах. Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 00-03-32391) и НАТО программа "Наука для мира" (проект SfP 974373).

## **Sol-gel preparation and investigation of undoped porous silica spherical particles**

Gaishun V.E., Tulenkova O.I., Melnichenko I.M.

*Gomel State University, 104 Sovetskaya Street, 246019 Gomel, Belarus*

Silica spheres materials gained an increasing attention in the recent years, because they offer the possibility of producing a wide variety of unusual materials with interesting properties for applications in heterogeneous catalysis, ceramic glasses, a glass precursor and a paint reflection film. Sol-gel processes were widely applied for their preparation and much attention was paid to optimize preparation and much attention was paid to optimize preparation conditions and compare methods. Our aim to obtain a powder material, implies the achievement of a spherical shape and a particle size distribution, preferably centered in the 0,1-3  $\mu\text{m}$  range. Porous silica spheres can be prepared by a sol-gel process by hydrolysis and polycondensation of tetraethylorthosilicate (TEOS) in water and ethanol solution with base catalyst and continuous mixing. Drying the silica spheres at temperatures  $>293^{\circ}\text{K}$  leads to a lower shrinkage, and consequently to a higher pore volume of the dried spheres. Samples were examined by scanning electron microscopy (JSM-50A, JEOL, Japan) in order to observe the shape and morphology of the particles. The effect of the drying temperature on the pore structure of the silica spheres was investigated.

## **Синтез, будова та властивості поліорганосилоксанових сорбентів з біфункціональним поверхневим шаром**

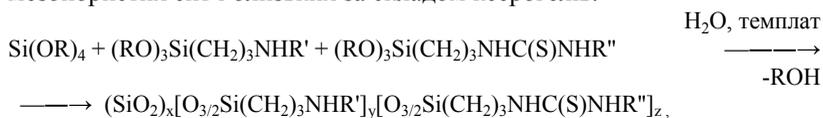
Гона О.І.<sup>1</sup>, Мельник І.В.<sup>1</sup>, Зуб Ю.Л.<sup>1</sup>, Чуйко О.О.<sup>1</sup>, Каузі Д.<sup>2</sup>, редієрі Дж.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Інститут хімії поверхні НАН України, м. Київ, Україна*

<sup>2</sup>*Відділення загальної, неорганічної, аналітичної та фізичної хімії, університет м. Арма, Італія*

Створення селективних адсорбційних матеріалів зі значною сорбційною ємністю, високою хімічною та гідролітичною стійкістю – одна з головних цілей сучасного матеріалознавства. Як правило, специфічна дія сорбентів обумовлюється або структурним (геометричним) фактором (формою та розмірами пор), або хімічним фактором - у цьому випадку селективність обумовлюється наявністю на поверхні необхідних функціональних груп. Але сучасні сорбційні технології вимагають селективних сорбентів тонко дії і в цьому випадку один із шляхів їх створення – комбінація структурного і хімічного факторів. Особливу увагу викликають сорбенти, що містять N,S-функціональні групи. Як правило, вони високоселективні в сорбції іонів благородних та токсичних металів. Крім того, такі адсорбційні матеріали

знаходять використання в якості носі в при хроматографічному розподілі оптичних ізомерів, при виділенні ферментів, нукле нових кислот, іммобілізації біологічно активних сполук тощо. В зв'язку з цим ми поставили за мету на основі двох класів матеріалів – полісилоксанових ксерогелів і мезопористих сит – розробити підходи, які б дозволяли вести синтез таких сорбентів з програмованими структурно-адсорбційними характеристиками та складом поверхневого шару. Крім того, передбачалось, що такі сорбційні матеріали будуть мати високу сорбційну ємність, задовільні кінетичні характеристики, значну термічну та гідролітичну стійкість поверхневого шару. В даному повідомленні описується розробка методів синтезу N,S-вмісних мезопористих сит з моно- і біфункціональним поверхневим шаром, х склад, будова та сорбційні властивості, а також надана порівняльна характеристика властивостей синтезованих мезопористих сит і близьких за складом ксерогелів.



де R'=H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>; R''= C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Si(OR)<sub>3</sub> (або (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SiO<sub>3/2</sub>).

Для синтезу функціоналізованих мезопористих сит використовувався прямий метод, двох- чи трьохкомпонентні (за силанами) системи та різні за природою темплати. В якості сірковмісно групи використовували тіокарбамідну, а при синтезі мезопористих сит з біфункціональним поверхневим шаром – додатково вводились деякі амініні групи. Схема синтезу таких сорбентів наведена вище. Спочатку, для порівняння, були синтезовані мезопористі сита з монофункціональним поверхневим шаром.

ід час синтезу сорбентів з біфункціональним поверхневим шаром варіювалось співвідношення функціональних груп різно природи, а також природа темплату. В якості останніх використовували сполуки як нейтрально природи, так і такі, що є солями. Видалення темплату велось, як правило, екстракцією з використанням спиртів. У випадку сорбентів з монофункціональним поверхневим шаром для порівняння використовували і підкислену воду. Склад отриманих матеріалів було встановлено з допомогою елементного аналізу, а присутність функціональних груп – з допомогою ІЧ спектроскопі. оказано, що ІЧ спектроскопія однозначно ідентифікує як присутність сірковмісних груп, що вводяться під час синтезу, так і алкоксигруп, що виникають під час видалення темплату. Дифрактограми, одержані для всіх зразків, свідчать про те, що, по-перше, х мезопориста структура зберігається після видалення темплату, а, по-друге, що при використанні нейтральних темплатів утворюються, як правило, мезоструктури з черв'якоподібними порами. Обчислені з використанням

ізотерм адсорбції азоту структурно-адсорбційні характеристики вказують на те, що природа темплату та довжина алкільного ланцюга є чинниками, які впливають на упорядкованість структур отриманих адсорбційних матеріалів, систему та розмір  $x$  пор. Евну роль відіграє природа і співвідношення функціональних груп в поверхневому шарі. Синтезовані зразки мають підвищену термічну стійкість. В повідомленні окремо дискутуються сорбційні властивості отриманих сорбентів по відношенню до іонів благородних металів (золота, паладію, платини). Автори щиро завдячують гранту НАТО № 978006 за часткову фінансову підтримку цієї роботи.

### **Функціоналізовані полісилоксанові ксерогелі та мезопористі сита - нове покоління сорбційних матеріалів**

Зуб Ю.Л., Чуйко О.О.

*Інститут хімії поверхні НАН України, м. Київ, Україна*

Використання золь-гель техніки в синтезі нових функціоналізованих матеріалів, в тому числі адсорбційних, на основі діоксиду кремнію має незаперечні переваги перед іншими методами, так як в значній мірі дозволяє впливати на основні фізико-хімічні та структурно-адсорбційні характеристики кінцевих продуктів. Іншими словами, золь-гель метод є потужним засобом дизайну функціоналізованих матеріалів з наперед обумовленими характеристиками. До цього можна додати, що самі синтези є, як правило, одностадійними, а можливість використання багатокомпонентних (за силанами) систем дозволяє розв'язувати складні завдання, які постають на практиці. Так як реакція гідролітично поліконденсації, на якій базується найбільш поширений варіант золь-гель методу, лежить і в основі темплатного методу синтезу, то узагальнення, викладені в цьому повідомленні, будуть торкатись не тільки функціоналізованих полісилоксанових ксерогелів (ФК), а також і функціоналізованих мезопористих сит (ФМС). Спочатку буде розглянуто коротку історичну довідку по розвитку цього напрямку і показано, що ще в 1964 та 1966 рр. було взято два АС СРСР, в яких були описані методики синтезу двох потенційних сорбентів з використанням золь-гель техніки - ФМК з 3-амінопропільною- та 2-карбоксилетильною групами. Але бурхливий розвиток цього напрямку почався в останні 10-15 років. Після демонстрації можливостей темплатного методу у 1992 р. ці два напрями органічно стали доповнювати один одного, пропонуючи широкий спектр

нових сорбентів та носі в. З багатьох класів Ф К першим буде розглянуто поліаміносилоксановий, як найкраще вивчений. Будуть обговорені шляхи пошуку оптимальних методик синтезу сорбентів з розвинутою поверхнею та максимальним вмістом аміногруп. З цією метою будуть розглянуті чинники, які впливають на структурно-адсорбційні характеристики таких Ф К, в тому числі: природа розчинника, співвідношення реагуючих компонентів, природа та розміри функціональних груп, режим гелювання, промивання та сушіння. Буде показано, що комбінуючи ці чинники, можна вести цілеспрямований синтез сорбентів цієї групи, в тому числі і з біфункціональним поверхневим шаром. Для одержання Ф К з залишками карбонових кислот розглядатимуться декілька препаративних підходів, які ґрунтуються на омиленні нітрільних груп в м'яких та жорстких умовах. Також будуть дискутуватись методики синтезу Ф К з тіольними групами на поверхні, описані в літературі і розроблені авторами. Буде показано, що використання в якості каталізатору фторид-іону, а не сполук олова, веде до сорбентів з розвинутою поруватістю і високим вмістом функціональних груп. Цікавими по своїм структурно-адсорбційним характеристикам виявились Ф К з біфункціональним поверхневим шаром типу  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  – в залежності від співвідношення функціональних груп у них з'являлась чи зникала бімодальна порувата структура. Наступний клас Ф К, особливо перспективний в практичному плані, який буде розглядатись, – це такі, що містять на поверхні тіокарбамідні угруповання типу  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHR}'$ . оказано суттєвий вплив співвідношення реагуючих компонентів і складу поверхневого шару на поруватість та ступінь гідрофобності таких сорбентів. З метою більш певного прогнозування властивостей поверхневого шару Ф К необхідно мати відомості про специфіку його будови. Аналіз даних, отриманих з допомогою твердотільно  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  CP MAS ЯМР спектроскопі, а також методу металозонду, приводить до висновку, що крім силанольних та дисиланольних груп, на поверхні таких Ф К присутні – у випадку, наприклад, поліаміносилоксанових – фрагменти типу  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_3$  і  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OSi}\equiv)_2(\text{OH})$ . Слід зауважити, що аміні групи або протоновані, або беруть участь в утворенні сильного водневого зв'язку. Крім того, зроблено припущення про існування на поверхні Ф К олігомерів, які утворюються під час золь-гель процесу, що обумовлює входження в координаційну сферу, наприклад, іону міді(II) тільки двох монодентатних функціональних груп-лігандів. Зауважимо, що склад координаційного вузла

іонів металів, сорбованих такими Ф К, залишається постійним зі зміною природи функціонально групи, структурно-адсорбційних характеристик зразку, співвідношення метал (в розчині) : ліганд (функціональна група на поверхні). Вивчення з допомогою твердотільно  $^{13}\text{C}$  и  $^{29}\text{Si}$  CP (і DP) MAS ЯМР спектроскопі зразків ФМС, одержаних з допомогою темплатів (1-амінододецил), показало, що на х поверхні присутні ті ж функціональні фрагменти, що і у випадку Ф К. Це дозволяє зробити попередній висновок, що будова поверхні цих двох груп сорбентів має близький характер. Таким чином, Ф К і ФМС притамані спільні риси, які будуть виявляться в х сорбційних та інших властивостях. Автори висловлюють щирю подяку НАТО (грант SfP № 978006) за часткову фінансову підтримку х досліджень в області синтезу функціоналізованих адсорбційних матеріалів шляхом використання золь-гель методу.

## **New functionalised siloxanes as building blocks for novel nanoporous materials**

Bent Matthew and Gun'ko Yurii K.

*Department of Chemistry, Trinity College Dublin, Ireland*

This work is to design new organosilicon precursors, which contain both siloxane and cyclopentadienyl functionalities and use these compounds as building blocks for new materials. Silanetriols [ $\text{RSi}(\text{OH})_3$ ], bis-silanetriols [ $(\text{OH})_3\text{SiR}'\text{Si}(\text{OH})_3$ ;  $\text{R} = -(\text{CH}_2)_3(\text{C}_{10}\text{H}_{10})(\text{CH}_2)_3-$ ] and several polyhedral silsesquioxanes,  $(\text{RSiO}_{1.5})_n$  ( $n = 8$  and  $10$ ) with cyclopentadienyl ( $\text{R} = -\text{C}_5\text{H}_5$  or  $-(\text{CH}_2)_3-\text{C}_5\text{H}_5$ ) functionalities have been prepared by the acid-assisted hydrolytic condensation of the correspondent silicon organic precursors  $\text{RSiCl}_3$  or  $\text{RSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . The products of these reactions were varied depending of the nature of organic solvent, amount of water and catalyst used. The products with cyclopentadienyl groups have been used to prepare new cross-linked 3D oligomers and polymers by Diels-Alder reaction. The compounds have been characterised by multinuclear ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , and  $^{29}\text{Si}$ ) NMR, ES MS and IR spectroscopy, UV-Vis spectrometry, GPC and electronic microscopy (TEM and SEM). The approach above seems to be very promising for the preparation of novel controlled pore size nanostructured materials.



оксидных ВТС 123 показано, что максимальная потеря веса образцов (до 80% от всей потери веса) при термоллизе геля происходит при температуре до 600-650°C, а полное разложение цитратного геля и образование  $\text{Sm}_{1+x}\text{Va}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  происходит при температуре 800°C в течение 3 часов. Рентгенографические исследования подтвердили гомогенность полученных образцов орторомбической симметрии. проведен сравнительный анализ физико-химических свойств оксидных соединений, полученных как по керамической, так и по золь-гель технологии. оказано, что лучшие характеристики имеют образцы, полученные методом золь-гель технологии.

### **Surface structure investigation of $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ system prepared by sol-gel processing method**

Francisco Maria Suzana P. \* and Gushikem Yoshitaka

*Instituto de Qu mica, Unicamp, CP 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brazil*

The surface behavior of the system  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  prepared by the sol-gel processing method as a function of the niobia amount (2.5, 5.0, and 7.5% in atomic percentage) and the temperature of the thermal treatment was investigated. The main objectives were achieved with the employment of the physical absorption, X-ray photoelectron (XPS) and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopies, and transmission electron microscopy techniques. The specific surface areas ( $S_{\text{BET}}$ ) of the samples are dependent on the amount of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  supported on silica and on the thermal treatment. The  $\text{SiO}_2/2.5\%\text{Nb}_2\text{O}_5$  sample, thermally treated at 423 K, presents the highest surface area,  $940 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ . The  $S_{\text{BET}}$  values obtained for the other two compositions, 5.0 and 7.5% of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , are 743 and  $714 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , respectively. The HCl used as a catalyst during the sol-gel process probably is the responsible for the so high specific surface area of the  $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$  samples obtained in this study. Even for a high-niobium oxide amount (7.5%) the silica framework is not so much affected by calcination at intermediate temperature (1073 K). The XPS data reveals that with increasing amount of niobium oxide on silica, the binding energies of the Nb 3d level are shifted to higher value indicating a highly ionic  $\text{Nb}^{5+}$  species on  $\text{SiO}_2$  matrix. The IR spectra of the samples present the band at *ca.*  $976 \text{ cm}^{-1}$  (which is due to the stretching of silanol groups,  $\text{VSiOH}$ ) shifted to lower values of wave number (*ca.*  $952 \text{ cm}^{-1}$ ), being more pronounced for the  $\text{SiO}_2/2.5\% \text{ Nb}_2\text{O}_5$  sample. The decrease of its intensity with thermal treatment can be explained by the fact that, under these conditions, agglomeration of niobia

takes place, as observed by TEM images. The XPS and FT-IR analyses probably show a Si-O-Nb bond formation at the silica-niobia interface responsible for maintaining a high surface area even after elevated temperature of treatment.

MSPF is indebted to Fapesp for pos-doc fellowship

### **Synthesis, morphology and acidic properties of the mixed oxide SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> obtained by the sol-gel processing method**

Cardoso William S., Francisco Maria Suzana P. \* and Gushikem Yoshitaka

*Instituto de Qu mica, Unicamp, CP 6154, 13083-970 Campinas, SP, Brazil*

The SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub> binary oxide has been a subject of interesting taking into consideration its use as a material for solar cells, for fabrication of gas sensors, for use as a conducting substrate or as a substrate for immobilization of electroactive species for fabrication of electrochemical sensors. The present work describes a new sol-gel route for the preparation of SnO<sub>2</sub>-doped SiO<sub>2</sub> xerogel by using tetraethylorthosilicate and tin iodide precursors. The materials with following compositions were prepared: 4, 13 and 18% (Sn in atomic units) with the specific surface areas 476, 648 and 662 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, respectively. After drying, the morphology of the material was analyzed by X-ray diffraction (XRD). It was observed that independent on the amount of tin oxide, the XRD of the samples, thermally treated at 298, 1073 and 1173 K, presented only a wide halo with no distinguishable diffraction patterns. The Fourier Transform Infrared (FTIR) spectra of adsorbed pyridine were used to evaluate the concentration and the relative strength of Brønsted (BAS) and Lewis (LAS) acid sites. The study showed that in the SiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> binary oxides BAS and LAS are thermally stable up to 523 K. The SnO<sub>2</sub> nano sized particles highly and homogeneously dispersed in the silica matrix are the responsible for such high thermal stability.

WSC is indebted to CNPq for a doctoral fellowship and MSPF is indebted to FAPESP for pos-doc fellowship

### **Использование золь-гель процесса в получении функционализированных гибридных кремнеземных материалов**

Рашидова С.Ш., Рузимурадов О.Н., Залялиева С.В., Анорбаева Г., Сатыбалдыева Д.Т., Шакарова Д.Ш., Кабулов Б.Д.

*Институт химии и физики полимеров АН РУ, Ташкент*

Методы функционализации в настоящее время и в ближайшей перспективе связаны с иммобилизацией, золь-гель технологиями, синтезами

на поверхности твердых материалов. олучение функционализированных гибридных материалов через золь-гель процесс путем взаимодействия органических полимеров с тетраэтоксисиланом стало распространенным из-за простоты и эффективности подхода к разработке органико-кремнезменных полимерных материалов, сочетающих жесткость кремнезема и функциональные свойства полимеров. Функционализированные гибридные сорбционные кремнеземы получают золь-гель методом из алкоксидов кремния в среде растворимого органического полимера. Вместо полимера в качестве органического компонента может быть использован мономер, который включается в начальную стадию золь-гель реакции и полимеризуется одновременно с формированием силикагеля. Для получения функционализированных полимерных кремнезменных сорбентов с использованием золь-гель процесса нами проведены исследования в трех направлениях: получение гибридного сорбента при одновременно протекающих полимеризации акрилонитрила и гидролиза с поликонденсацией тетраэтоксисилана (ТЭОС) в присутствии катализатора полимеризации акрилонитрила; получение гибридного сорбента при гидролизе и поликонденсации ТЭОС в растворе поликапроамида; получение гибридного сорбента при включении в золь-гель процесс биополимера хитозана. олучены образцы микросферических силикагелей с заданной функциональностью размер частиц сорбентов  $5 \pm 1$  мкм позволяет использовать их для ВЭЖХ и ВЭТСХ. Свойства полученных образцов сорбентов исследованы методами ИК-спектроскопии, рентгенографии, микроскопии, элементного и сорбционного анализа.

### **плив поверхнево-активних речовин - четвертинних солей амонію на процес конденсації та структурно-сорбційні властивості кремнезему.**

Коваленко О.С., Синюгін А.Р., Ільн В.Г.

*Інститут фізично хімії ім.Л.В. Ісаржевського НАН України*

Використання темплатуючої дії АР, зокрема х самоорганізації з утворенням міцелярних структур, які виконують роль просторових шаблонів, дозволяє одержувати однорідномезопористі молекулярні сита (ММС) на основі кремнезему та деяких інших неорганічних оксидів, які можуть використовуватись як адсорбенти, катализатори, носії катализаторів і інші функціональні матеріали. Оптимізація умов одержання ММС потребує

вивчення особливостей конденсації силікату в присутності АР та в міжміцелярному просторі. Найбільш впорядковані матеріали утворюються при наявності сильно електростатично взаємодіючих іоногенних АР, зокрема четвертинних солей амонію, з силікатними аніонами. Конденсація силікатних аніонів з утворенням кремнеземного каркасу відбувається на поверхні міцелярних структур, утворених такими АР. Порівняльне дослідження впливу четвертинних солей амонію (звичайних та амфіфільних) на процес конденсації кремнезему показало, що в присутності міцелярних структур розширюються межі величин рН, при яких відбувається конденсація силікатних аніонів, що може сприяти переважному утворенню саме мезофази, при умові дотримання певної величини рН розчину. Але утворення мезофази вносить додаткові обмеження швидкості процесів іонного обміну, що вимагає дотримання певного режиму формування осаду. Крім того, як свідчать дані ІЧ-спектроскопії, конденсація силікатних аніонів у міжміцелярному просторі та на поверхні міцелярних структур, які мають орієнтуючу та концентруючу дію, проходить менш повно, порівняно з розчином, внаслідок чого ступінь конденсації силанольних груп в кремнеземному каркасі ММС помітно нижчий, ніж при відсутності міцелярних структур. Методом РФА показано, що впорядкованість мезофаз помітно вища при їх утворенні в лужному середовищі завдяки сильній іонній взаємодії силікатних аніонів з зарядженою поверхнею міцелярних структур. В кислому середовищі процес конденсації силікату сповільнюється, а просторова впорядкованість мезофаз знижується. Проте, завдяки послабленню взаємодії АР-силікат в кислому середовищі можна уникнути утворення мезофази у вигляді осаду, що дозволяє отримати більш компактні ММС, а також мезопористі плівки, зокрема на поверхні скла.

### **Вплив природи міцелярного темплату та неорганічного прєурсору на геометричні характеристики мезопоруватих кремнеземів і титанокремнеземів**

авленко А.М., Янишпольський В.В., Тьортих В.А.

*Інститут хімії поверхні НАН України*

З розвитком методів темплатного синтезу, де в якості супрамолекулярних міцелярних комплексів використовують різні АР, з'явилися нові можливості для одержання однорідномезопоруватих впорядкованих наноматеріалів, що представляють практичний інтерес. В

роботі синтезовані мезопоруваті кремнеземи з бімодальним розподілом пор при використанні як міцелярних темплатів броміду цетилтриметиламонію та хлориду октадецилтриметиламонію, що були переведені в основну форму за допомогою аніонообмінно смоли, і аеросилу та тетраетоксисилану як прекурсорів кремнезему. Вивчені процеси утворення та вплив довжини вуглеводневого ланцюга AP (хлориду октадецилтриметиламонію, бромідів цетилтриметиламонію та тетрадецилтриметиламонію) на діаметр пор та товщину стінок пор однорідномезопоруватих кремнеземів типу МСМ-41. За розробленою методикою синтезовані в концентрованому розчині аміаку мезопоруваті титанокремнеземи типу Ti-МСМ-41 з 1 та 15 мол. % вмістом  $TiO_2$  та досліджені процеси утворення в кислому середовищі мезопоруватих титаносилікатів з вмістом  $TiO_2$  від 1 до 70 мол. %. В якості прекурсорів золь-гель процесів використані тетраетоксисилан та тетраізопропоксититан. Видалення темплату проводили шляхом кальцінування продуктів на повітрі при  $540^\circ C$  протягом 6 годин. Одержані зразки охарактеризовані методом рентгенофазового аналізу та по адсорбції азоту при 77К. На дифрактограмах однорідномезопоруватих кремнеземів типу МСМ-41 та титанокремнеземів типу Ti-МСМ-41 проявляються відбиття в малокутовій області, типові для впорядкованих гексагональних структур. Дифрактограми мезопоруватих титаносилікатів, одержаних в кислому середовищі, містять максимум, характерний для анатазу, інтенсивність якого зростає із збільшенням вмісту титану в зразках. Величина питомо поверхні, розрахована за методом БЕТ, лінійно зменшується при поступовому рості вмісту  $TiO_2$  в синтезованих титановмісних кремнеземах, тоді як діаметр пор, визначений за рівнянням Гурвіча, зростає. Вигляд ізотерм адсорбції при цьому змінюється від I до IV типу з появою характерних для мезоструктур петель гістерезису. Синтезовані кремнеземи типу МСМ-41 та титанокремнеземи типу Ti-МСМ-41 характеризуються розвинутою питомою поверхнею та однорідними мезопорами.

### **ромсодержащие кремнеземи в золь-гель синтезе функциональных стеклообразных материалов**

Борисенко Н.В.<sup>1</sup>, Богатырев В.М.<sup>1</sup>, одденежный Е.Н.<sup>2</sup>, Бойко А.А.<sup>2</sup>, Алексеев А.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Институт химии поверхности НАН Украины*

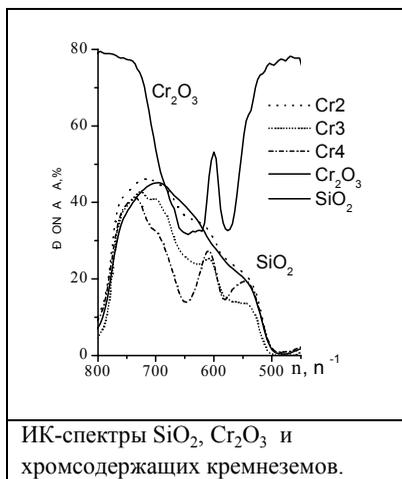
<sup>2</sup>*омельский государственный технический университет им. .О.Сухого*

Разработан новый вариант золь-гель синтеза активированных хром-ионами кварцевых гель-стекло и стеклокерамик (ситаллов), предполагающий

использование в качестве наполнителей в алкоксидно-формируемые золи модифицированных аэросилов. Цель нового подхода к созданию хромсодержащих материалов – повышение однородности распределения легирующей примеси по объему образца, улучшение управляемости валентным состоянием ионов хрома в силикатной матрице, создание возможности формирования в структуре упорядоченных по размеру кластеров или наночастиц заданного химического состава. В данной работе рассмотрена возможность применения в качестве наполнителя и источника легирующих ионов хромсодержащего кремнезема (ХК). Высокодисперсные ХК синтезировали последовательной контролируемой адсорбцией паров оксохлорида хрома и гексана на поверхности пирогенных кремнезёмов – аэросилов А-300 и А-175. Образующийся темно-коричневый комплекс Этара имеет состав  $3\text{CrO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{14}$ . Комплекс прочно сорбирован на поверхности и разлагается при нагревании на воздухе с образованием оксидных групп трехвалентного хрома.

Таблица. Характеристики хромсодержащих кремнезёмов.

Образец	Концентрация хрома, вес. %	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Средний размер кристаллитов Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , нм
Cr1/A-175	1,3	165	10
Cr2/A-300	0,9	205	11
Cr3/A-300	1,6	202	30
Cr4/A-300	<b>5,1</b>	198	<b>46</b>



ИК-спектры SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и хромсодержащих кремнезёмов.

ри исследовании ХК методом РФА нанесенная фаза идентифицирована как нанокластеры  $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ . В дифрактограммах наблюдается уширение линий фазы оксида хрома связанное с уменьшением размера кристаллитов. Средний размер кристаллитов рассчитывали по уширению самой интенсивной линии  $2\Theta=33,61$  ( $\lambda=1.54178$ ) от плоскости (104) по уравнению Шеррера.

С увеличением концентрации хрома в образцах от 0,9 до 5,1 % размер хр оксидных нанокластеров увеличивается с 10 до 46 нм. В ИК-

спектрах модифицированных кремнезёмов (рис.) наблюдаются полосы

поглощения при  $635$  и  $575\text{ см}^{-1}$ , которые относятся к валентным колебаниям связи Cr-O. Последовательность операций при синтезе хромосодержащих материалов состояла из следующих этапов: гидролиз ТЭОС в трехкомпонентной системе исходных соединений  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{HCl}$ , взятых в молярном соотношении  $1:16:0,01$ ; добавление аэросилов; тщательное диспергирование в ультразвуковой ванне; центробежная сепарация для отделения крупных примесей и агломератов; нейтрализация смеси до  $\text{pH}=5,5\div 6,5$  раствором гексаметилентетрамина (ГМТА); литье золя в пластиковые контейнеры; гелеобразование; сушка геля; спекание в муфельной печи и выдержка при температуре  $1140-1200\text{ }^\circ\text{C}$  в течение  $1,5\div 2$  часов. Созревание гелей проводили в дистиллированной воде.

Последовательность операций синтеза хромосодержащих материалов оставалась практически такой же, как и в традиционном способе, за исключением того, что ионы хрома вводили в состав золя вместе с ХК. Требуемая концентрация легирующей примеси достигалась путем введения дополнительного объема чистого аэросила (по принципу «разбавления»). В качестве гелеобразователя использовали растворы ГМТА. Спекание высушенных гелей осуществляли в различных атмосферах: на воздухе, в гелии и в водороде. Проведены спектральные исследования полученных хромосодержащих стекол в УФ-, видимом и ИК-диапазонах. Установлено, что содержание гидроксильных групп для стекол, обработанных в атмосфере водорода, в  $1,5$  раза превышает их содержание для аналогичных образцов, спеченных на воздухе (однако в них отсутствует явление вспенивания).

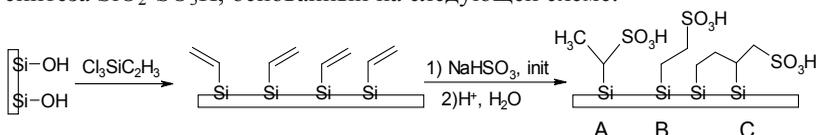
Показано, что однородность распределения примеси хрома по объему образцов в случае использования в качестве наполнителя ХК выше, чем в традиционном способе синтеза. Рассмотрена зависимость валентного состояния оптически активных центров (ионов хрома) от температуры обработки в контролируемой газовой атмосфере.

### Синтез кремнезёмов, ковалентно модифицированных этилсульфоокислотными группами

Алексеев С.А., Зайцев В.Н.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко,  
Киев, Украина*

Кремнезёмы, несущие на брэнстедовские кислотные центры, имеют ряд преимуществ по сравнению с другими твердыми кислотами. Это доступность активных центров поверхности для реагирующих молекул, высокие химическая и термическая стабильность, отсутствие активных центров другой природы, возможность модифицирования свойств материала через введение льюисовских центров, промоторов, изменение макроадсорбционных свойств материала. На данный момент для получения кремнезёмов, модифицированных сульфокислотными группами ( $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ ), применяют окисление закрепленных на поверхности тиольных групп. Этот метод включает в себя использование малодоступного тиолпропилтриметоксисилана, а степень превращения закрепленных групп при окислении не очень высока. Нами предложен альтернативный метод синтеза  $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ , основанный на следующей схеме:



Как исходные материалы были исследованы винилкремнезёмы ( $\text{SiO}_2\text{-C}_2\text{H}_3$ ), отличающиеся типом покрытия на поверхности (щеточное и полисилоксановое) и природой исходной матрицы (силикагели КСК и Lachema). Методами термодесорбции с масспектрометрическим контролем, ИК спектроскопии и ЯМР спектроскопии вращения под магическим углом найдено, что закрепленная сульфокислота существует на поверхности в основном в виде  $\beta$ -изомера (B), термически стабильного до  $250^\circ\text{C}$ , что значительно выше пределов стабильности полимерных сульфокатионитов ( $120^\circ\text{C}$ ).  $\alpha$ -изомер (A) образуется в небольшом количестве (до 5% от общей концентрации сульфогрупп) и разлагается в интервале  $100 - 250^\circ\text{C}$ . Образование продуктов олигомеризации винильных групп (изомер C) происходит только для материалов со щеточным закрепленным слоем что связано с ориентационным эффектом (все винильные группы направлены в одну сторону, от поверхности, и взаимодоступны для прохождения

олигомеризации). В полисилоксановом слое группы  $-C_2H_3$  разупорядочены, жесткая полисилоксановая матрица не позволяет им достигнуть одна другую для прохождения олигомеризации.

## **Приготовление наночастиц $\alpha$ -Fe на кремнеземе и регулирование их термостабильности**

Антонова Е.А., Смирнов В.М.

*С- етербургский госуниверситет, химический факультет, С- етербург, 198904, Россия,*

В докладе обсуждаются методы синтеза систем “ термостабильный высокодисперсный металл (железо) - кремнезем . Сравнивали следующие оксидные объекты, полученные при 280С, которые после восстановления  $H_2$  при 450С позволили получить металл на поверхности кремнезема:

- образцы с нанесенными на кремнезем (силикагель, силохром, аэросил) железокислородными монослоями (1, 2 и 4 монослоя, толщиной 3-15А), полученных методом молекулярного наслаивания - серия 1; эти образцы моделировали двумерные наноструктуры

- образцы с оксидом железа (микрористаллы, в основном размером более 200 А) на кремнеземе, полученном пропиткой - серия 2; эти образцы моделировали микроструктуры.

Хемосорбционные измерения (по  $H_2$ ) металлической поверхности свидетельствуют об ультрадисперсном состоянии железа в случае серии 1 и позволяют считать размер частиц полученного железа  $\sim 1$  нм, что соответствует предельной дисперсности нанесенного металла. Очевидно, в процессе восстановления (450С) происходит лишь незначительная агрегация нанесенного металла, для образцов серии 1. овышение температуры восстановления выше 450С приводило к заметному спеканию нанесенного железа и понижению удельной поверхности металлического железа от 540 до 200  $m^2/Г_{Fe}$ . ри исследовании возможности регулирования (предотвращения) процессов кристаллизации металла при более высокой температуре было изучено влияние нанесенного на кремнезем элементкислородного монослоя (подслоя) трудно восстанавливаемого элемента (Al| W) на стабилизацию образующихся при восстановлении атомов железа. Установлено, что для образцов серии 1 с подслоями до 800С характерны практически постоянные (500  $m^2/Г_{Fe}$ ) , высокие значения величины поверхности металлического железа  $Г_{Fe}$ . Рентгенографическое исследование показало, что на кремнеземе в присутствии элементкислородных монослоев Alи W в отличие от образца без подслоя не появляются линии металлического железа вплоть до температуры

восстановления 800С. Мессбауэровское изучение образцов подтвердило стабилизирующее действие элементоксидного подслоя. олученные данные говорят о стабилизирующем действии указанных оксидных подслоев и о возможности целенаправленного изменения стабильности нанесенного на кремнезем железа. Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-03-32748).

## **Oligomerization of vinyl monomers on the surfaces of oxides as a new route for obtaining of modified fillers**

Brei V.V., Levytska S.I., Chernyavskaya T.V., Dzyubenko L.S.

*Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences  
17 General Naumov Str., Kyiv 06164, UKRAINE*

Chemical modification of the surface of solid materials now is a well-known method of obtaining effective adsorbents and fillers for polymeric compounds. As a rule, for initiation of the polymerisation process of adsorbed vinyl monomers an introduction of initiators or application of UV-irradiation are needed. Nevertheless, it is known, that the olefins are capable to oligomerization on a solid acid surface, in particular that of silica-alumina catalysts. A vapour-phase oligomerization of vinyl compounds on disperse oxides is a perspective and ecologically favourable method of obtaining of materials with organophilic surface. Such a process happens in rather soft conditions: at low temperatures, in absence of organic solvents and express catalytic agents. Using IR spectroscopy, thermal gravimetry, and field ionisation mass spectrometry techniques, the oligomerization of some vinyl monomers (n-butyl-vinyl ether, methyl acrylate, N-vinyl-pyrrolidinone, styrene and vinylacetonitrile) on the surface of pyrogenic high dispersed aluminosilica was studied. It was found that monomer molecules containing electron donor groups (n-butyl-vinyl ether, N-vinyl-pyrrolidinone, styrene) are capable to form surface oligomer compounds. For methyl acrylate and vinylacetonitrile only physical adsorption takes place. There were determined by the method of thermal gravimetry relative activity and optimum temperature of oligomerization of the monomers studied on a aluminosilica surface. On the surface of aluminosilica the optimal temperature of oligomerization of N-vinyl-pyrrolidinone was 110-120°C, styrene – 70- 80°C, and n-butyl-vinyl ether – 20 -30°C. During the oligomerization of n-butyl-vinyl ether on a surface of aluminosilica at room temperature there was watched formation of carbenium-ions on the surface. It is testified by reference colouring of the sample and the electron spectroscopy results. During the adsorption of n-butyl-vinyl ether on the surface of silica (Degussa- OX-50), that has no acid sites with  $pK_a < +4.8$ , no formation of oligomers was observed. It has then shown that the activity of monomers in the process of cationic oligomerization

decreases in the order: n-butyl-vinyl ether > styrene > N-vinyl-pyrrolidinone. Using the method of field mass-spectrometry for the samples obtained, the masses of ions were registered that respond to oligomers with chain length of 5-6 for N-vinyl-pyrrolidinone, 8-9 for n-butyl-vinyl ether and up to 14 monomeric units for styrene. The maximal quantity oligomer phase was found in modified oxide, formed by our monomers under selected reaction conditions. The oligomerization of N-vinyl-pyrrolidinone at 110°C for 1 hour was observed up to 14 mmol of monomer on 1 g of aluminosilica. This responds to 61% (mass) of the organic phase in modified oxide. For n-butyl-vinyl ether at the reaction temperature of 25°C this value is 47 % (9 mmol/g), and for styrene at 80°C - 42 % (7 mmol/g). The polystyrene obtained on the aluminosilica surface, was extracted by chloroform and then investigated by the exclusion-liquid chromatography. The molecular weight was equal to 1267 a. u. m., and molecular-mass dispersions were rather narrow ( $M_w/M_n=1.128$ ). As is known, the cationic polymerization in liquid phase is characterized by the increase of molecular weight of polymers with decrease of temperature of reaction. It is caused by decrease of the rate of carbenium-ion recombination and precipice of chain. The weight of oligomer phase decreases with reduction of temperature of the process of styrene and n-butyl-vinyl ether oligomerization on the aluminosilica surface of from 80°C and 25°C to - 10°C respectively. It testifies the differences between the cationic polymerization in the liquid phase and that initiated by the Brønsted acid sites on the surface of high dispersed Al-containing silica.

### **Модифікація поверхні терморозширеного графіту нікелем**

Огенко В.М., Сидоренко І.Г.

*Інститут хімії поверхні Національна академія наук, генерала Наумова, 17,  
03680 Київ – 164, УКРАЇНА*

Високодисперсні порошки нікелю (нікель Ренея) широко використовується в промисловості як каталізатор. Нанесення металу на гранули інертного носія дозволяє одержати каталізатор з такою ж або навіть вищою каталітичною активністю при значному скороченні витрат. При використанні в якості носія вуглецевих матеріалів, які мають достатню електронну провідність, для рівномірного розподілу кольорового металу по х поверхні може бути застосований метод електролізу. Процес осадження проводиться в електролізері з об'ємним катодом. Такі електролізери можуть бути використані і для вилучення іонів кольорових металів з промислових стоків.

Одним з високопровідних вуглецевих матеріалів є терморозширений графіт, який окрім того має і розвинену поверхню. У даній роботі приведено результати дослідження поверхні терморозширеного графіту методами

циклічно вольтамперометрі та рентгенівсько фотоелектронно спектроскопі а також зміни на ній при електроосажденні нікелю. ри анодній поляризації електроду з терморозширеного графіту у водних розчинах, що містять сульфат-іони, реакції окислення або інтеркалювання його поверхні не протікають на відміну від електродів з природного і окисленого графіту. Це пов'язано з наявністю значно кількості зв'язаного кисню на поверхні терморозширеного графіту, що чітко реєструється рентгенівськими фотоелектронними спектрами. Електроосадження нікелю приводить до зменшення піків вуглецю та кисню на рентгенівському фотоелектронному спектрі і появи піку 2p-електронів нікелю. У вузькій області енергій спектр показує наявність нікелю на поверхні терморозширеного графіту в чотирьох енергетичних станах:  $N_j$   $N(OH)_2$ ,  $NiO$  і  $Ni_2O_3$ . Застосування об'ємного електроду з дисперсного терморозширеного графіту дозволило нам розробити електрохімічні реактори, які дозволяють ефективно вилучати кольорові метали з водних розчинів х солей до залишкових концентрацій менше 0,1 мг/л, тобто до значення ГДК.

### **лияние состава реакционной смеси и природы пав на образование органофункционализованных мезопористых мезоструктурных кремнезёмов**

Герда В.И. \*, Кобылинская Н.Г. \*\*, Смелая З.В. \*, Ильин В.Г. \*

\* *Институт физической химии им. Л.В. Исаржевского НАН Украины, г. Киев, Украина, vgerda@nilena.ukrtel.net*

\*\* *Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко г. Киев, Украина*

ериодические мезопористые органокремнезёмы (МО) представляют новое поколение функциональных материалов и перспективны в катализе, сорбции и хроматографии, оптике, а также в создании на их основе активных элементов сенсоров и систем типа “хозяин-гость”. Разнообразие областей возможного применения МО обусловлено особенностями их строения и свойств, прежде всего, высокой удельной поверхностью до  $1500 \text{ м}^2/\text{г}$ , а также возможностью регулирования размера мезопор и содержания функциональных групп. В настоящее время разработаны два основных подхода для синтеза органофункционализованных мезопористых мезоструктурных материала-лов (МММ), основанные на золь-гель методе и функционализации самих МММ, имеющие определенные преимущества и недостатки. Однако, несмотря на все возрастающий интерес к МО, систематические исследования, связанные с их синтезом, до сих пор не проводились. В связи с этим, нами предпринята попытка поиска наиболее

оптимальных условий синтеза МО с высокой степенью упорядоченности пространственной структуры и содержащих на внутренней поверхности мезопор алкиламинные функциональные группы  $-(\text{CH}_2)_3\text{X}$  ( $\text{X} = -\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ), которые как катализаторы в реакциях Кневенагеля и Михаэля существенно превосходят широко используемые химически модифицированные  $\gamma$ -аминопропилкремнеземы. За основу был взят метод золь-гель синтеза в присутствии АВ, позволяющий достаточно гибко управлять составом и режимом обработки реакционной смеси (РС).

проведена серия синтезов с различными АВ ( $\text{ROH}$ ,  $\text{RNH}_2$ ,  $\text{RPy}^+\text{Br}^-$ ,  $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ,  $\text{RN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}^-$ , где  $\text{R} = -\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ), кремнийорганическими соединениями и варьировании соотношения реагентов в РС, температуры, рН, времени проведения синтеза и гидротермальной обработки (ГТО). Найденные оптимальные условия синтеза и состав РС, в молях: (0.12-0.2) АВ : 0.5NaOH : (0.8-1.0)TEOS : (0-0.2)(RO)<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>X : 130H<sub>2</sub>O (где R = -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), при которых можно получать наиболее упорядоченные МО типа MCM-41, а наилучшим АВ в этом отношении является C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N<sup>+</sup>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Br<sup>-</sup>.

На основании данных РФА полученных образцов в ряду используемых АВ:  $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^- < \text{RPy}^+\text{Br}^- < \text{RN}^+(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br}^- < \text{RNH}_2$ , отмечается смещение рефлекса, характеризующего  $d_{100}$ , в малоугловую область, обусловленное увеличением параметра элементарной ячейки с 43.1 до 60.9 Å. В данном ряду АВ степень совершенства пространственной структуры снижается, что проявляется в уменьшении интенсивности, уширении и слабо выраженной тонкой структуре малоугловых рефлексов.

режде всего, это обусловлено особенностями строения и размером аминной группы АВ, определяющих величину и плотность эффективных зарядов на поверхности мицелл, вокруг которых происходит формирование кремнеземного каркаса МО. ри этом степень упорядоченности строения МММ зависит как от силы взаимодействия кремнеземных частиц с мицеллярными структурами, так и от взаимосогласованного образования оптимальной конфигурации органо-неорганической мезофазы. С ростом содержания алкиламинных функциональных групп наблюдается увеличение  $d_{100}$  и снижение степени упорядоченности МО. ГТО образцов способствует в ряде случаев заметному увеличению  $d_{100}$  на 5-11 Å и улучшает их пространственную структуру. Вместе с тем, в некоторых случаях ГТО не оказывает существенного влияния на совершенствование пространственной структуры и может приводить к ее разрушению. Таким образом, в результате проведенных исследований особеннос-тей синтеза МО найдены оптимальные условия синтеза и состав РС, позволяющие относительно легко регулировать состав, строение и структурно-сорбционные характеристики МММ функционализированных алкиламинными группами и целенаправленно получать МО с высокой степенью упорядоченности.

## **реакция гидросилилирования в системе гидридкремнезем-2-гидроксиэтилметакрилат**

Большух Ю.Н., Янишпольский В.В., Тертых В.А.

*Институт химии поверхности НАН Украины,  
03680, Киев-164, ул. енерала Наумова 17, Украина*

Иммобилизация на кремнеземах производных метакриловой кислоты позволяет придать поверхности как гидрофобные свойства, так и ввести в модифицирующий слой активные полярные группы. В данной работе изучены особенности взаимодействия 2-гидроксиэтилметакрилата с кремнийгидридными группами, привитыми к поверхности кремнезема (твердофазное гидросилилирование). Реакцию с гидридкремнеземом (модифицирование аэросила с удельной поверхностью  $300 \text{ м}^2/\text{г}$  растворами триэтоксисилоном в этаноле с последующим удалением растворителя на водяной бане; содержание привитых  $\equiv\text{SiH}$  групп составило  $0,50 \text{ ммоль/г}$ ) проводили в открытых пробирках в течение 3 часов при  $15\text{-}60^\circ\text{C}$  в избытке 2-гидроксиэтилметакрилата с использованием катализатора Спейера. По завершению реакции смесь охлаждали, промывали этанолом, а затем сушили 24 часа на воздухе. 2-гидроксиэтилметакрилат слабо растворим в этаноле, поэтому модифицированный кремнезем может содержать как химически закрепленные, так и адсорбированные молекулы мономера. Контроль за протеканием реакции осуществляли с помощью иодометрии и бромид-броматным методом до и после взаимодействия кремнезема с мономером. Оба метода основаны на взаимодействии ионов иода или брома с  $\equiv\text{SiH}$  и винильными группами с последующим титрованием непрореагировавшего галогена тиосульфатом. Как следует из полученных данных, ионы брома реагируют как с кремнийгидридными, так и с винильными группами, а ионы иода взаимодействуют только с группами  $\equiv\text{SiH}$ . Это позволяет с использованием иодометрии провести определение непрореагировавших  $\equiv\text{SiH}$  групп в присутствии адсорбированного мономера. Установлено, что каталитическое присоединение 2-гидроксиэтилметакрилата по кремнийгидридным группам, закрепленным на поверхности кремнезема, протекает при умеренных температурах. оказано, что около 90% кремнийгидридных групп вступают в реакцию (концентрация непрореагировавших  $\equiv\text{SiH}$  групп не превышает  $0,05 \text{ ммоль/г}$ ). На поверхности модифицированного кремнезема содержится также значительное количество сорбированного мономера (до  $0,40 \text{ ммоль/г}$ ). полученные данные подтверждают возможность протекания реакции твердофазного гидросилилирования 2-гидроксиэтилметакрилата.

## Исследование взаимодействия поли(1-винил-2-пирролидона) с поверхностью высокодисперсного кремнезема

Белякова Л.А. , Варварин А.М. , Ляшенко Д.Ю. , Роик Н.В.

*Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, Украина*

Модифицирование поверхности высокодисперсных аморфных кремнезёмов органическими соединениями широко используется для создания новых материалов. Одним из перспективных направлений исследований в этой области является изучение возможности получения функциональных кремнезёмов, обладающих сорбционной избирательностью по отношению к ионам и молекулам в биологических жидкостях, а также для сорбции биологически активных и лекарственных соединений. Нами изучено взаимодействие полимера медицинского назначения – поли(1-винил-2-пирролидона) ( В , М.м. 10000 фирмы “Fluka ) с высокодисперсным кремнезёмом ( $S_{уд.}=300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) с помощью ИК спектроскопии, полного термического анализа с программируемым нагревом, а также адсорбционных измерений. В результате исследования адсорбции-десорбции В из водных растворов на поверхности кремнезема установлена концентрационная область необратимой адсорбции В . Необратимая адсорбция В составляет не более 26 % емкости монослоя «плоскосорбированных» молекул. Область плато на изотерме адсорбции В не отвечает монослойному покрытию поверхности кремнезема поли(1-винил-2-пирролидоном). ри адсорбции В из растворов с высокой концентрацией доля поли(1-винил-2-пирролидона), связанного с поверхностью диоксида кремния, уменьшается из-за образования относительно плотного слоя петель полимера с длинными «хвостами», выступающими в раствор. Исходя из экспериментальных результатов по десорбции В с поверхности кремнезема, можно сделать вывод о менее прочном удерживании такого полимера на поверхности кремнезема (изотермы адсорбции и десорбции практически совпадают). В области средних концентраций В десорбционная кривая не совпадает с адсорбционной ветвью изотермы, что свидетельствует о более прочном удерживании В на поверхности. И, наконец, в области низких концентраций В десорбция с поверхности кремнезема не наблюдается, что является доказательством необратимого характера адсорбции В . Для больших концентраций В на поверхности кремнезема (100 мг/г и больше) с помощью ИК спектроскопии было установлено, что В легко десорбируется с поверхности вплоть до остаточной концентрации, равной 60 мг/г кремнезема, независимо от начального содержания его на

поверхности кремнезема (или в системе кремнезем- В с содержанием В, большим, чем может адсорбироваться на поверхности кремнезема). В ИК спектрах кремнезёмов с адсорбированным В присутствуют полосы поглощения, принадлежащие полимеру (2990, 2955, 2930, 2895, 1670, 1490, 1460, 1410, 1385 и 1300  $\text{см}^{-1}$ ), а также широкая полоса поглощения около 3300  $\text{см}^{-1}$  и слабая полоса поглощения изолированных силанольных групп 3750  $\text{см}^{-1}$ . С уменьшением содержания В в модифицированных кремнеземах полосы поглощения, принадлежащие В, и полоса 3750  $\text{см}^{-1}$  изолированных силанольных групп проявляются более отчетливо. В результате адсорбции В на поверхности кремнезема наблюдается смещение всех характеристических полос поглощения, принадлежащих В, в низкочастотную область на 10-40  $\text{см}^{-1}$ . Особенно заметно смещаются полосы поглощения лактамного кольца (1490 и 1460  $\text{см}^{-1}$  вместо 1530 и 1500  $\text{см}^{-1}$  в полимере) и карбонильной группы (1670 вместо 1710  $\text{см}^{-1}$ ). Смещение характеристических полос поглощения В в низкочастотную область, чувствительность интенсивности полосы поглощения 3750  $\text{см}^{-1}$  к содержанию В на поверхности кремнезема и наличие широкой полосы поглощения около 3300  $\text{см}^{-1}$ , принадлежащей возмущенным гидроксильным группам кремнезема, может быть доказательством образования водородных связей между силанольными группами поверхности кремнезема и атомами азота и/или кислорода  $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$  групп при адсорбции В на поверхности высокодисперсного кремнезема. Изучена термодеструкция в вакууме и на воздухе кремнезёмов, модифицированных поли(1-винил-2-пирролидоном). Интенсивная термодеструкция поли(1-винил-2-пирролидона) на воздухе сопровождается четырьмя экзоэффектами на кривой ДТА при 170, 340, 400 и 500  $^{\circ}\text{C}$ . На кривых ТГ и ДТГ этим термоэффектам соответствует потеря массы полимера. Таким образом, термодеструкция В протекает в несколько стадий, что характерно для молекул с большой молекулярной массой, содержащих в своей структуре функциональные звенья различного химического состава. Термодеструкция В, адсорбированного на поверхности кремнезема происходит в три стадии в температурном интервале 250-600  $^{\circ}\text{C}$ . при содержаниях В, соответствующих области необратимой адсорбции, температуры экзоэффектов имеют максимальное значение. при увеличении содержания В температура экзоэффектов снижается, приближаясь к значениям для полимера. Таким образом, иммобилизация В на поверхности кремнезема приводит к увеличению его термостойкости благодаря адсорбционному взаимодействию функциональных групп полимера и поверхности кремнезема.

## Characteristics of Silicas Modified by Organosilicon Compounds

Gun'ko V.M.,<sup>1</sup> Sheeran D.J.,<sup>2</sup> Augustine S.M.,<sup>3</sup> Blitz J.P.,<sup>2</sup>

Zarko V.I.,<sup>1</sup> Leboda R.,<sup>4</sup> Janusz W.,<sup>4</sup> and Chibowski S.<sup>4</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Surface Chemistry, 17 General Naumov Street, 03164 Kiev, Ukraine;*

<sup>2</sup>*Eastern Illinois University, Department of Chemistry, Charleston IL, 61920, USA;*

<sup>3</sup>*Millenium Petrochemicals, 6752 Baymeadow Drive, Glen Burnie, MD, 21060 USA; and*

<sup>04</sup>*Maria Curie-Sklodowska University, 20031 Lublin, Poland*

Unmodified and modified silicas are widely used as fillers, additives, thickeners, adsorbents, supports, etc. Their chemical modification by organosilicon compounds (OSC) is commonly employed for a wide variety of applications in different media. Performing these reactions is a well-established method to alter many characteristics such as surface free energy, surface topography and morphology of particles, surface charge density, particle size distribution, hydrophylic and lyophilic properties, and interaction with surroundings as a whole. In this way the surface properties of unmodified and modified materials can be strongly altered depending on the polarity, polarizability, length, ability to dissociate, and other functional group characteristics. Silica gels Davisil 633 and 643, and fumed silica Cab-O-Sil HS-5 with grafted 3-aminopropyl dimethylsilyl, butyl dimethylsilyl, octadecyl dimethylsilyl, and trimethylsilyl (TMS) groups of different concentrations were studied using the nitrogen adsorption method, and the properties of modified Cab-O-Sil were explored in aqueous suspensions. The Investigations of the textural and energetic characteristics of silica gels and fumed silica modified by different OSC having a group with various length and distinct chemical structure show their marked dependences not only on the morphology of the initial silicas but also on the characteristics and concentration of grafted modifiers. All the deposited OSC reduce the specific surface area of all the silicas, the pore volume of silica gels, and the adsorption energy differently. Minimal changes are observed for silica/TMS possessing the smallest size among the studied OSC and, perhaps, remaining free “windows” in the modifier layer to the silica surfaces with Si-O-Si bonds accessible for nitrogen molecules, since the TMS groups do not “lie” on the silica surface. For other modifiers, such windows are practically absent, especially in the case of relatively long octadecyl dimethylsilyl groups, which can “lie” on the surface, that results in decrease in the high-energy peak of the adsorption energy corresponding to direct interaction of nitrogen molecules with the silica surfaces. The mesoporous character of all the studied samples does not change dramatically upon surface modification. The low contribution of micropores for the pristine silicas becomes smaller for modified samples due to blocking by “lying” long groups, except for short TMS. Surface functionalities at different concentrations on Cab-O-Sil HS-5 cause significant changes in such characteristics of aqueous suspensions of modified silicas such as

the particle size distributions, surface charge density, electrokinetic mobility, and  $\zeta$  potential. Secondary particles of unmodified and modified silicas in aqueous suspension are typically characterized by bimodal size distributions between 20-300 nm (aggregates) and 1-3  $\mu\text{m}$  (agglomerates of aggregates). The application of theories taking into consideration the porosity of aggregates of primary particles of unmodified and modified fumed silicas, gives relative diminution of the modulus of the  $\zeta$  potential and mobility dependent on pH. The difference between parameter values computed according to the Smoluchowski theory and improved approaches increases with increasing pH and is concordant for mobility and  $\zeta$  potential. Results obtained are in agreement with the tendency that changes in the surface charge density decreases due to surface modification by both hydrophobic and amino groups.

### **Синтез и свойства функциональных органокремнеземов**

Белякова Л.А., Варварин А.М., Ляшенко Д.Ю.

*Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, Украина*

Направленное изменение свойств дисперсных кремнеземов как результат химического модифицирования их поверхности широко используется для решения разнообразных научных и практических задач. Среди них, в первую очередь, следует отметить синтез остро специфических адсорбентов, селективных катализаторов, наполнителей полимеров, загустителей дисперсионных сред, получение новых композиционных материалов. В настоящее время интенсивно развивается одно из перспективных направлений использования модифицированных кремнеземов в качестве носителей биологически активных соединений, адсорбентов ряда компонентов биологических жидкостей, а также для капсулирования органических соединений и создания лекарственных препаратов пролонгированного действия. Нами предложены новые синтетические подходы к получению разнообразных функциональных органокремнеземов:

- непосредственное образование связи Si-C на поверхности кремнезема с помощью реакций твердофазного гидросилилирования, высокотемпературной конденсации и восстановления, а также присоединения по силоксановым связям;
- увеличение поверхностной концентрации функциональных групп за счет введения в химические реакции не только силанольных, но и силоксановых групп кремнезема;
- применение новых мягких силилирующих реагентов для эффективного эндкеппинга функциональных органокремнеземов.

Экспериментально доказана возможность осуществления реакции гидросилилирования с участием модифицированного кремнезема, несущего кремнийгидридные или олефиновые группы, и подходящего реагента, который находится в жидкой или паровой фазе. Установлено образование термически и гидролитически стойких связей Si-C между поверхностью кремнезема и модификатором как результат реакций твердофазного гидросилилирования. Предложена схема механизма реакции твердофазного каталитического гидросилилирования, которая включает образование промежуточного комплекса, состоящего из обоих реагентов и катализатора. Доказана возможность осуществления на поверхности гидридкремнезема твердофазных реакций высокотемпературной конденсации и восстановления, а также химического взаимодействия 1-олефинов с кремнеземом в жестких условиях (высокое давление и температура, катализатор и температура) с образованием поверхностных связей Si-C. Установлено сходство процессов эндкеппинга остаточных силанольных групп функциональных органокремнеземов и хемосорбции триметилхлорсилана на дегидратированном при высоких температурах кремнеземе. Экспериментально доказано снижение реакционной способности силанольных групп с повышением концентрации закрепленных функциональных групп (или увеличением степени дегидроксилирования диоксида кремния), которое вызывает невоспроизводимость химического состава поверхности и свойств модифицированных кремнеземов. Изучено химическое взаимодействие ряда триметилзамещенных силанов с поверхностью дегидратированного пирогенного кремнезема. Оказано, что  $(\text{CH}_3)_3\text{SiBr}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$  и  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{SO}_4$  взаимодействуют количественно с силанольными группами кремнезема при 25-50 °С, причем их хемосорбция не осложняется побочными процессами. Это дает основание использовать их как мягкие силилирующие модификаторы, а также реагенты для эндкеппинга функциональных органокремнеземов. Обнаружена хемосорбция триметилзамещенных силанов со связью Si-N по силосановым связям кремнезема (механизм  $\text{Ad}_{\text{N,E}}$ ), которая осуществляется в мягких условиях благодаря особенностям электронного строения силанов. Предложенные химические подходы использованы для синтеза функциональных материалов, обладающих сорбционной селективностью по отношению к ионам (концентрирование металлов платиновой группы, экспресс-анализ следовых количеств ионов в растворах, концентрирование металлов-ядов) и молекулам (адсорбция из растворов монокарбоновых и желчных кислот, сорбция лекарственных и биологически активных соединений, обратимая адсорбция молекулярного кислорода), а также каталитической активностью (реакции окисления органических соединений в мягких условиях). Изучено строение синтезированных функциональных

кремнеземов и механизм адсорбционных и химических реакций с их участием.

## **Модифицированные N,S - N- содержащие полиакрилонитрильные сорбенты, свойства и аналитическое применение**

Дрогобужская С.В., Басков В.С.

*Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья  
им. И.В. Тананаева Кольского научного центра РАН  
184200, Апатиты, Ферсмана, 26 а, Академгородок*

Волокнистые хелатообразующие сорбенты получили широкое применение для концентрирования микроэлементов в аналитической практике благодаря весомым преимуществам перед гранулированными как с точки зрения кинетики межфазного обмена, так и с точки зрения доступности, экспериментальных удобств и достигаемых коэффициентов концентрирования. Возможности сорбентов определяются не только типом матрицы, но и природой функциональных групп. Наибольшую селективность к переходным элементам проявляют хелатообразующие сорбенты N- и S,N- содержащими функциональными группами. оэтому синтезированы новые полиакрилонитрильные (АН) - волокна с тиосемикарбазидными, диэтилдитиокарбаминатными, тиоацетамидными, эписульфидными, меркаптохинолиновыми, тиоамидными, этилендиаминовыми, гуанидиновыми, амино- и карбоксильными функциональными группами. Данных о сорбционных свойствах этих волокон для априорного выбора условий сорбционного концентрирования металлов недостаточно, ограничен выбор готовых методик анализа, включающих стадию концентрирования с использованием этих сорбентов.

оэтому наше внимание было сосредоточено на изучении сорбционных свойств указанных выше волокон (Тиопанов, АКВА АН, АН- ЭА, АНкарб- ЭА, липанов и др.) по отношению к большой группе металлов. В результате получены данные о коэффициентах распределения двадцати двух ионов металлов в системах водные растворы (в диапазоне рН от 1 до 10)- АН- волокна и об их сорбционной емкости по отношению к этим металлам; найдены условия селективного выделения металлов или групп тяжелых металлов; показана возможность практически количественной десорбции большинства ионов металлов из фазы сорбента, предложен состав элюентов для группового извлечения; определено влияние матричного состава на сорбцию металлов из реальных объектов, а для природных и сточных вод и влияние органических веществ (гуминовых и фульвиновых

кислот, поверхностно-активных веществ, фенолов, нефтепродуктов и др.). В ходе уточнения процесса сорбции на АН- волокнах установлено, что в зависимости от концентрации анионные формы  $Mo(VI)$ ,  $W(VI)$ ,  $V(V)$  и  $Cf(VI)$  могут извлекаться азотсодержащими сорбентами в виде мономерных или полимерных частиц в результате ионного обмена, кроме того, процесс сопровождается восстановлением ряда металлов: хрома(VI), меди(II), железа(III), молибдена (VI) и др. с последующим образованием связи с функциональной группой. о результатах проведенных исследований отмечено, что АН- волокна перспективно использовать для извлечения микроэлементов из природных вод и солевых растворов (например, при анализе чистых солей щелочных металлов). практическая значимость проведенных исследований реализовалась в следующих методиках:

- разработана схема проточного фотометрического определения бериллия в водных растворах и природных водах с сорбционным предконцентрированием на волокне АНкарб- ЭА. Она предназначена для работы в стационарной лаборатории или на патрульных катерах, осуществляющих контроль за экологическим состоянием вод и не имеет аналогов в мировой практике по достигнутым пределам фотометрического определения и временным затратам на одно элементопределение;

- разработана методика группового концентрирования молибдена(VI), вольфрама(VI), ванадия(V), хрома(VI) и мышьяка(V) из морских вод и сточных вод теплоэлектростанций АН- ЭА с конечным определением методами атомно-эмиссионного (с дуговым разрядом), рентгено-флуоресцентного и атомно-абсорбционного анализа с электротермической атомизацией (ААС ЭТА). предложены различные способы подготовки концентрата к анализу. Одним из достоинств методики является возможность проведения концентрирования на линии отбора пробы. Методика опробована на сточных водах ТЭС;

- разработаны и опробованы на поверхностных природных и сточных водах методики определения меди, железа, кобальта, никеля, свинца, цинка, марганца, кадмия и серебра методом пламенной ААС с концентрированием на волокнах АНкарб- ЭА и Тиопан-2. Методики предназначены для экологического мониторинга и контроля за сточными водами предприятий, могут быть использованы как в стационарной лаборатории так и в полевых условиях.

- разработана и опробована на реальных объектах методика определения примесей методом ААС ЭТА в чистых солях щелочных металлов с предконцентрированием на АКВА АН (на примере  $NaI$  и  $CsI$ ).

Методики прошли экспертизу в Мурманском центре стандартизации, метрологии и сертификации и внедрены на теплоэнергетических и других предприятиях Кольского региона.

**Sonochemical method of preparation of porous mixed silica-metal oxide materials with molecular homogeneity**

Kovalchuk T., Savransky L., Trufanova Yu., Zaitsev V.N.

*T. Shevchenko University, Chemistry Department, Volodymyrska 64, Kyiv, 01601 Ukraine*

Herein we would like to demonstrate the potential of ultrasonic irradiation for preparation of mixed porous silica-based oxide materials ( $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  with wide range of components ratio) with molecular homogeneity outgoing from readily available precursors. It is known, that preparation of mixed oxide materials with high homogeneity is rather difficult to accomplish. General approaches consist in regulation of hydrolysis rate of both precursors, which is achieved by variation of alkoxide radical, addition of chelating agent and regulation of rate of pH changes, but these methods do not always result in expected homogeneity. Some successful attempts of preparation of porous oxide materials have been reported using sonochemical methods. In this study we have used readily available precursors: alkali  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  solution and Al(III), Ti(IV) and Zr(IV) salts solutions in water acetate buffers (pH 6) for preparation of mixed oxides. To alkaline solution of silica was added HCl dropwise under vigorous stirring until stable light turbidity was observed. To this solution calculated volume of metal solution was added dropwise under vigorous stirring. After being exposed to ultrasonic irradiation, solution was kept at 85-90<sup>0</sup>C for 24h in thermostat. Then the precipitate was separated, washed with distilled water, dried at 60<sup>0</sup>C for 10h and finally dried at 120<sup>0</sup>C until no further weight loss occurred. New materials were characterized by  $\text{N}_2$  adsorption isotherms (BET) and transmission electron microscopy combined with energy dispersive spectroscopy (TEM EDS).  $\text{N}_2$  adsorption isotherms exhibited characteristic I-type shape, typical of microporous materials, with the inflection at  $P/P^\circ$  in the range of 0,9-0,95, thus showing presence of interparticle porosity. In total, obtained materials are characterized by micro-meso porous structure and well-developed surface area,  $S_{\text{BET}}$ , attaining 150-500  $\text{m}^2/\text{g}$ , this value depending on the Si:Me ratio. TEM illustrated high textural homogeneity of the mixed oxide materials, which were formed by shape non-defined aggregates of nanoparticles. Structure of these particles is untypical for amorphous precipitation materials in that it resembles wormhole-like structure, described for some MCM materials. Comparative EDS study on several zones of oxide surface showed constant value of Si:Me ratio in different particles, which proved high level of molecular homogeneity. Hence, the key role of ultrasonic irradiation in preparation of

molecular-level homogeneous mixed oxide materials with wide range of components ratio was shown.

## **Синтез функціональних похідних полісахаридів з використанням гетероциклічних сполук**

Кобилінський С.М., Рябов С.В., Войтенко З.В., Кисіль А.І., Єгорова Т.В.

*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України*

*Київ-160, Харківське шосе, 48, м. Київ, Україна*

*Київський Національний Університет ім. Тараса Шевченка,*

*Київ-03033, вул. Володимирська, 64, м. Київ, Україна*

Найбільш поширені у природі полісахариди – целюлоза та хітозан є вельми перспективними полімерами для іммобілізації різних сполук завдяки своїй поліфункціональності, молекулярній структурі, гідрофільності та біосумісним характеристикам. Модифікація цих природних полімерів шляхом введення нових функціональних груп викликає великий інтерес завдяки тому, що ці функціоналізовані похідні можуть використовуватися для створення специфічних сорбентів для видалення металів, полімерних носіїв для біологічно-активних сполук та ліків, а також у хроматографічному аналізі. Виходячи з цього, мета цієї роботи полягала в хімічному прищепленні похідних тетразолаізоіндолів, що мають потенційну біологічну активність до мікрокристалічної целюлози та хітозану. На першому етапі целюлоза в гомогенному середовищі оброблялась тозил-хлоридом з отриманням відповідних похідних, які потім модифікували різними діамінами. На останній стадії хімічної модифікації привиті аміногрупи целюлози, або такі, що присутні у хітозані, переводилися у відповідні основи Шифа. На кожній стадії синтезу контроль за отриманими похідними здійснювався за допомогою методу ІЧ-спектроскопії та елементного аналізу. Гетероциклічні сполуки, що використовувалися для модифікації полісахаридів, були синтезовані в процесі вивчення реакції ацилювання в ряду тетразолаізоіндолів, синтезованих за методом. Змінювалися умови: в реакцію вводились, з одного боку, 1-метил-1H-[1,2,3,4]тетразоло[5,1-a]ізоіндол або його перхлорат, а з другого боку - ангідриди і хлорангідриди карбонових кислот, як розчинники застосовувались ДМФА, діоксан, піридин та інші. Ці сполуки були виділені у чистому вигляді методом препаративної хроматографії, їх будова доведена за допомогою спектрів <sup>1</sup>H-ЯМР та елементного аналізу. Таким чином, отримані нові функціональні похідні полісахаридів, які можуть мати певну біологічну активність, біосумісні та біодеградабельні характеристики.

## Совершенствование катализатора риформинга углеводородов

Карякин В.А., Кузьмина Р.И., Догадина Н.В., Анина Т.Г.

*Саратовский государственный университет,  
Саратов, Россия*

Для углубления процесса риформинга и получения высокооктанового реформата используют наиболее стабильный и опробованный в промышленных условиях полиметаллический катализатор марки КР-108. В работе проведены исследования физико-химических и каталитических свойств катализатора КР-108, отработавшего на Саратовском нефтеперерабатывающем заводе в течение 5 лет. Результаты показали, что "старение" катализатора, выражается в снижении удельной поверхности с 190 до 160 м<sup>2</sup>/г и объема микро и мезопор катализатора. Кроме того, обнаружено уменьшения содержания платины с 0,35 до 0,32-0,30 мас. %. Испытания каталитической активности проводилось на лабораторной установке при температуре 480-530°C, давлении 1,0 М а, мольном отношении водород/сырье 4:1, расходе сырья 10 мл/ч, загрузке катализатора 0,5г. В качестве модельного сырья риформинга использовали нормальный гексан. Результаты испытаний свежего катализатора и образцов, отработавших в ректорах 2, 3 и 4 ступени показали, что активность катализаторов 3 и 4 ступени в превращении н-гексана восстанавливается после регенерации на 93 % при селективности по реакциям ароматизации и крекинга соответственно 14,6 и 21,2 отн. %. Снижение активности катализатора может быть компенсировано увеличением температуры процесса на 5-10°C. Исследование влияния температурного режима эксплуатации катализатора на его активность показало, что в интервале температур 480-510°C катализатор обеспечивает стабильную работу в процессе риформинга в течении длительного времени. Овышение температуры до 530°C приводит к необратимой потере активности катализатора. Физико-химические исследования катализатора показали, что при 540°C происходит уменьшение дисперсного состояния нанесенных металлов. Размер частиц благородных металлов увеличивается с 30 до 60-70 А. Так как распределение кокса между центрами Pt,Re и  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> зависит от размера частиц Pt°, то «спекание» металлической фазы катализатора приводит к перераспределению основных реакций риформинга и увеличению вклада реакции гидрокрекинга. Поскольку регенерация катализатора не позволяет увеличить дисперсность нанесенного металла, то и восстановления первоначальной активности образца по целевым реакциям не происходит.

## **Получение и свойства стабильных коллоидов диоксида кремния на основе аэросилов марок О -50 и МО -80 PEGUSSA AG).**

отапенюк Я.А.

*роблемная НИЛ перспективных материалов, омельский государственный университет им. Ф.Скорины, г. омель, Беларусь,*

Коллоидные системы на основе диоксида кремния относятся к стабильным дисперсиям или золям, состоящим из дискретных частиц аморфного кремнезема. Частицы представляют собой сферы диаметром до 100 нанометров, имеют скорее аморфную, чем кристаллическую структуру и обладают отрицательным электрическим зарядом. Вследствие электростатического отталкивания частиц друг от друга, устойчивость дисперсии увеличивается. Кроме того, частицы диоксида кремния практически нерастворимы в диспергируемой среде. Качество полученного диоксида кремния определяется его реологическими параметрами: вязкостью, рН, устойчивостью и т.д. при получении стабилизированных коллоидов на основе диоксида кремния применяются следующие химические вещества: аэросилы марки ОХ-50 или МОХ-80 (Германия), органические или неорганические основания, поверхностно-активные вещества. Было исследовано влияние величины удельной поверхности частиц  $\text{SiO}_2$  и концентрации основания на агрегативную и седиментационную устойчивость коллоидного диоксида кремния, определена вязкость и ее изменение с течением времени. риготовленные таким образом коллоиды могут быть использованы для получения чистого и легированного силикатного стекла "непрямым" золь-гель методом, а также на стадии предварительной полировки изделий оптики и электроники.

## **Биомиметические подходы в синтезе и регулировании структурно-сорбционных свойств мезопористых материалов**

Смелая З.В., Герда В.И., Ильин В.Г.

*Институт физической химии им.Л.В. исаржевского НАН Украины, г. Киев, Украина*

В последние годы интенсивно развивается новое направление нанотехнологии неорганических и композитных материалов, связанное с разработкой методов синтеза и исследования мезопористых мезоструктурных материалов (МММ), представляющих собой высокоорганизованные системы, с текстурой соответствующей регулярной упаковке гексагональных пор, диаметр которых можно регулировать в нанометровом диапазоне. Формирование МММ основано на соосаждении

неорганического компонента и мицеллообразующих веществ. Формирующаяся на мицеллярной поверхности и фиксируемая при поликонденсации и термообработке структура неорганического компонента может существенно отличаться от структуры, формируемой из того же компонента при его осаждении из раствора в отсутствие поверхностно-активного вещества ( АВ) или на носителе с жесткой структурой. Если в последнем случае все места взаимодействия заранее predeterminedены, то при селективной сборке на подвижной поверхности мицелл происходит взаимосогласование оптимальной конфигурации органо-неорганической мезофазы. Это открывает принципиальную возможность синтеза материалов с регулируемым в широком диапазоне составом и пористой структурой. Именно на этом основан высокоселективный синтез в живой природе, в частности, процессы биоминерализации. Биомиметический синтез во многом подобен тому, который доминирует в биологических системах, но при этом позволяет получать высокоупорядоченные материалы, не существующие в природе, что позволяет рассматривать стратегию биомиметического синтеза как перспективную в создании композитных и пористых функциональных материалов различного назначения. Такие свойства мезопористых силикатов и алюмосиликатов как контролируемый размер пор, высокая удельная поверхность и возможность функционализации поверхности мезопор уже сегодня представляют значительный интерес для применения МММ в биотехнологии, в частности для иммобилизации, инкапсулирования, очистки и выделения ферментов. Однородность размера и формы мезопор способствует определенной ориентации сорбированных биомолекул в порах МММ, что особенно важно для создания активных элементов биосенсоров. редложенная биомиметическая стратегия синтеза мезопористых алюмосиликатов заключается в использовании ансамблей биомолекул и АВ в качестве структурообразующих реагентов. На основании таких подходов с использованием лецитина, бромида цетилтриметиламмония, октадециламина и тритона X-100, синтезированы мезофазные алюмосиликаты с гексагональной, кубической и ламеллярной структурой, бипористые алюмосиликаты, а также алюмосиликаты с порами размером до 10 нм и адсорбционным объемом до 1.5 см<sup>3</sup>/г. оказано, что структурно-сорбционные характеристики полученных алюмосиликатов можно регулировать посредством изменения соотношения лецитин- АВ в реакционной смеси. о мере увеличения содержания лецитина возрастает размер смешанных липид-детергентных мицелл, на поверхности которых происходит формирование структуры алюмосиликата. ри этом уменьшается кривизна поверхности раздела органической и неорганической фаз и происходит образование энергетически более выгодных кубической и

ламеллярной фаз. овышение температуры гидротермальной обработки реакционной смеси приводит к увеличению параметров элементарной ячейки, диаметра и адсорбционного объема мезопор, а также к более полной конденсации алюмосиликатных анионов в стенках пор и повышению термической стабильности МММ. олученные МММ имеют высокую сорбционную емкость по отношению к глюкозооксидазе (до 100 мг/г). Таким образом, разработанная стратегия биомиметического синтеза позволяет получать мезопористые мезоструктурные материалы перспективные для создания высокоэффективных и селективных сорбентов для биомолекул, а также активных элементов биосенсоров.

### **Полимерные поверхностно-активные вещества как модификаторы органических реагентов**

Микуленко О.В., Чмиленко Т.С., Харун М.В., Чмиленко Ф.А.

*Днепропетровский национальный университет, химический факультет,  
Днепропетровск, Украина, E-mail: analyt@ff.dsu.dp.ua*

оверхностно-активные вещества ( АВ) являются уникальными модификаторами физико-химических свойств органических аналитических реагентов в водных растворах. С помощью АВ удастся направленно изменять протолитические, комплексообразующие свойства, растворимость известных органических реагентов. рименение систем органических реагентов с АВ и водорастворимыми полимерами расширяет области использования спектрофотометрических методов анализа.

оливинилпирролидон ( В Д) благодаря хорошей растворимости в воде и различных органических растворителях, склонности к комплексообразованию со многими веществами и отсутствию вредного влияния на живые организмы широко применяется в медицине, сельском хозяйстве и других областях. Модифицирующие свойства В Д обусловлены полифункциональностью реакционных групп полилиганда: водородные связи образуются через кислород, а возможно, и через азот циклоамидной группировки, мезомерные структуры В Д ответственны за электростатические донорно-акцепторные взаимодействия, метиленовые и метиновые группы полимерной цепи и пирролидонового кольца – за гидрофобное связывание. Также отмечают способность В Д к диполь-дипольным взаимодействиям. В работе рассмотрено влияние введения полимерного АВ – В Д на химико-аналитические характеристики следующих органических реагентов: конго красный (КК), люмогаллион (ЛГ), магнезон ИРЕА (МГ), эриохромовый сине-черный (ЭХСЧ), стильбазо (СБ), ализарин S (AS). Спектрофотометрически определены рК реагентов,

$pH_{1/2}$  аддуктов, составы полученных аддуктов установлены методами молярных отношений и изомолярных серий (табл.1). На примере азокрасителя КК рассмотрено влияние молекулярной массы В Д на  $pK$  реагента. Так, для  $M_{г в д}=8 \cdot 10^3$   $\Delta pN_{1/2}=1,49$ ; для  $M_{г в д}=1,2 \cdot 10^4$   $\Delta pN_{1/2}=1,59$ ; для  $M_{г в д}=3,6 \cdot 10^5$   $\Delta pN_{1/2}=1,73$ . Введение полимера в систему органический реагент – металл приводит к увеличению чувствительности, контрастности, селективности реакции, иногда к смещению комплексообразования в более кислую область.

Таблица 1. Химико-аналитические характеристики органических реагентов и их аддуктов с поливинилпирролидоном.

Краситель	Ионная форма	Обл. Сущ.	$\lambda_{реар.}$ , нм	$\lambda_{адд.}$ , нм	$pK$	$pH_{1/2}$ , (H <sub>0</sub> )	Состав R: В Д
КК	(R <sup>-</sup> ) <sub>2</sub>	>6.2	498	514	4.05	2.56	2:1
ЛГ	HR <sup>3-</sup> R <sup>4-</sup>	7.0-7.7	445	445	6.38	6.13	-
		>11.0	514	515	8.39	8.09	-
МГ	H <sub>2</sub> R <sup>-</sup> HR <sup>2-</sup>	1.4-5.6	495	497	1.22	-0.34	6:1
		8.5-11.2	577	595	7.56	8.01	3:1
ЭХСЧ	H <sub>2</sub> R <sup>-</sup> HR <sup>2-</sup>	1.5-6.1	516	522	0.70	-0.20	4:1
		9.0-10.7	636	661	-	-	6:1
СБ	(H <sub>2</sub> R <sup>-</sup> ) <sub>2</sub> (HR <sup>2-</sup> ) <sub>2</sub> (R <sup>3-</sup> ) <sub>2</sub>	0.7-8.0	409	435	0.65	-0.80	5:1
		9.5-11.0	510	543	8.20	7.85	2:1
		>12.5	543	564	11.60	11.86	-
AS	HR <sup>2-</sup> R <sup>3-</sup>	7.5-9.5	517	522	6.07	6.16	-
		>12.0	555	517	10.65	11.34	-

Исследовано влияние В Д на систему азокраситель стильбазо – металл. одобрены оптимальные условия образования комплексов Ме-СБ- В Д (табл.2). Определены молярные коэффициенты светопоглощения, пределы определяемых концентраций. Составы комплексов определены методом молярных отношений, в случае комплекса Cu-СБ- В Д соотношение компонентов подтверждено методом тройной диаграммы.

Таблица 2. Спектрофотометрические характеристики трехкомпонентных систем

Комплекс	$\lambda_{опт.}$ , нм	$pH$	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	редель определяемых концентраций Ме, мкг/мл	Состав МеR : В Д
In- Б-П ПД	544	6.7-7.2	2.0	0.06-0.46	1:5:5
U-СБ- В Д	546	6.8-7.3	3.7	0.12-1.43	1:3:3
Al-СБ- В Д	533	6.8-7.4	4.0	0.01-0.11	1:5:5
Cu-СБ- В Д	552	6.5-7.3	5.9	0.03-0.38	1:3:1

## **Синтез и изучение ионохроматографических свойств сульфированных стирол-дивинилбензолных сорбентов различной степени сшивки**

Ирогов А.В., Чернова М.В., Немцева Д.С., Шпигун О.А.  
*Московский государственный Университет им. М.В. Ломоносова  
г. Москва, Россия*

Наиболее простым и в то же время эффективным способом синтеза катионообменников является предложенный еще в 1935-м году Адамсом и Холмсом и успешно применяемый в настоящее время способ прямого сульфирования бензолных колец в сополимере стирола и дивинилбензола. Однако основное внимание в этой области уделено исследованию сополимеров со степенью сшивки 4-12 %. Целью работы являлось изучение возможности использования матриц с высокой (более 50 %) степенью сшивки, которые обладают большей устойчивостью к механическим и химическим воздействиям и практически не набухают в водных растворах. Установлено, что негативное влияние гидрофобных свойств матрицы можно избежать путем добавления небольшого количества концентрированной уксусной кислоты перед началом реакции сульфирования. Уксусная кислота не участвует в процессе модификации и играет вспомогательную роль.

одобраны наиболее благоприятные условия прямого сульфирования полимерных матриц с использованием концентрированной серной и хлорсульфоновой кислот в качестве сульфорирующих реагентов. Изучено влияние степени сшивки матрицы, продолжительности синтеза, температуры и состава реакционной смеси, порядка добавления реагентов на ионообменную емкость образующихся сорбентов. Установлено, что факторами, определяющими ионообменную емкость сорбентов, являются: температура реакционной смеси в случае использования концентрированной серной кислоты в качестве сульфорирующего реагента и концентрация хлорсульфоновой кислоты во втором случае. К основным преимуществам данной методики синтеза следует отнести доступность оборудования, легкость исполнения, а также устойчивость основных характеристик получаемых катионообменников (ионообменной емкости, селективности и эффективности разделения) в процессе работы. Наибольшую трудность вызывает контроль степени сульфирования при синтезе сорбентов со средним значением (0.3-0.5 мэкв/г) ионообменной емкости. Найдено, что матрица со степенью сшивки 50% является самой подходящей для модификации по данной методике. о всей видимости, высокое содержание сшивающего агента в составе матрицы со степенью сшивки 80% препятствует проникновению сульфогрупп и таким образом снижает способность к модификации. редпринята попытка одновременного определения ионов щелочных металлов и аммония и ряда

органических оснований, гидразинов и аминов. Для тестирования была выбрана серия сорбентов на основе матрицы со степенью сшивки 50%. Изучено влияние обменной емкости и природы определяемых веществ на селективность и эффективность их разделения. оказано, что в случае сорбентов, синтезированных с использованием концентрированной серной кислоты, эффективного разделения (12000-20000 тт/м) можно достичь для ионов щелочных металлов, аммония и гидроксилamina. Отмечено мешающее влияние неионообменных взаимодействий на эффективность разделения в случае гидразинов. Для сорбентов, синтезированных с использованием хлорсульфоновой кислоты в качестве сульфорирующего реагента, хорошая эффективность разделения (5000-10000 тт/м) достигается на сорбентах с высоким (более 0.6 мэкв/г) значением ионообменной емкости - для ряда катионов щелочных металлов и аммония, а на сорбентах с низким (менее 0.3 мэкв/г) значением ионообменной емкости – для катионов щелочно-земельных металлов, а также гидразина и производных аминов.

### **іст змішаного кристалу із ідеального розведеного розчину**

Нечипорук В. В., Берладин І. В.

*Чернівецький національний університет, м. Чернівці, Укра на*

одано опис росту змішаного кристалу  $A_xB_yC_{1-x-y}$  з ідеального розведеного розчину А, В і С у розчиннику F. У процесі росту розрізняють два етапи: дифузія А, В і С до рідко міжфази кристалу і процеси, які відбуваються на міжфазній поверхні. Результати опису швидкості процесу виражено у членах дванадцяти феноменологічних коефіцієнтів шести для дифузії і шести для міжфазних процесів. В залежності від концентрацій домішок у розчині, температури, швидкості росту кристала, коефіцієнтів дифузії даних домішок і товщини приповерхневого дифузійного шару, для трьох типових випадків росту описано залежність явища сегрегації від пересичення. Нас цікавив епітаксійний ріст кристалу з рідко фази з використанням горизонтального занурення і обертанням даного субстрату. В розглянуто сегрегаційне явище для однодомішкового ферогранату. Ми ж розглянули процес кристалізації ферогранатів з двома домішками. ри вирощуванні заміщених ферогранатів помічено, що концентрації домішок у твердій фазі сильно залежать від умов росту, зокрема переохолодження і швидкості обертання даного кристалу. Це явище не можна пояснити тільки дифузією в рідині. Для дано системи було показано, що міжфазний процес не дуже близький до рівноважного. Для опису сегрегаційного явища, яке спостерігалось, потрібно прийняти до уваги вплив міжфазно кінетики на склад даного кристалу, що досить важко через складність дано трьохкомпонентно системи. Нашою метою є опис впливу

як міжфазно кінетики, так і об'ємно дифузії на склад кристалу, вирощеного з ідеального розведеного розчину. Класичну термодинаміку використано для опису випадку рівноваги між твердим тілом і рідиною. Однак, той, хто вирощує кристали, більше зацікавлений у нерівноважній ситуації, тобто рості. Для цього випадку ми залучили термодинаміку незворотніх процесів, яка приводить до феноменологічного опису процесу росту. Модель, описана нами, допускає наступні припущення:

- а) кристал є простою сумішшю  $A$ ,  $B$  і  $C$  ;
- б) рідина є ідеальним розведеним розчином  $A$ ,  $B$  і  $C$  в  $F$ ;
- в) мольні долі  $A$ ,  $B$  і  $C$  в розчині малі;
- г) транспорт речовини до поверхні розділу кристал-розчин проходить тільки завдяки дифузії ;
- д) рух міжфазно поверхні незначний;
- е) дифузійною у твердому тілі можемо знехтувати;
- є) процес росту досягає стаціонарного стану;
- ж) ефекти дисипації тепла на міжфазній поверхні незначні;
- з) процес близький до рівноважного.

Допущення в), г) і д) зроблені для того, щоб уникнути ускладнення, обумовленого рухом границі розділу. Недоліком феноменологічного наближення є те, що воно не дає так багато інформації про процеси як у випадку теорії швидкості, але теорія швидкості може застосовуватися у тому випадку, якщо точно відомо які саме процеси мають місце. У LPE гранатів міжфазний процес описано з допомогою єдиного параметру – постійно швидкості даного процесу. Як згадується у, ця постійна є зосередженим параметром, який описує процеси, що мають місце на границі розділу: адсорбцію і десорбцію, дисоціацію і хімічну реакцію, зародкоутворення, поверхневу міграцію і захоплення на ділянках росту. перевага термодинамічного опису в тому, що він дає змогу чітко сформулювати рушійні сили. Всі види впливів, як то механічні, вплив деформації, різниці потенціалів і ін., можна включити у рушійну силу даного процесу, якщо х можна виразити у членах зміни вільної ентальпії.

## **Synthesis and electrochromic properties of substituted polyarenes in thin layer**

Aksimentyeva O.I., Konopelnik O.I. \*, Grytsiv M.Ya. \*

*Chemical Department of Ivan Franko Lviv National University,*

*\*Physical Department of Ivan Franko Lviv National University,*

Perspective way to surface chromophore functionalization is modification of transparent electrode surfaces (ITO,  $\text{SnO}_2$ ) by thin and ultra-thin polyaminoarene films. The possibility of film thickness control is provided by both Langmuire-

Blodzett technology and cyclic voltammetry method (CVA), in which the thickness of the film is determined by sweep cycle number (N). The last method is the subject of present report. During the study of electrochromic films of poly-o-methoxyaniline (POMA), poly-o-(m)-aminophenoles, poly-o-toluidine (POTI), polyaniline (PANI) formation it is found that polymer electrodeposition on the electrode surface took place at significant lower anodic potentials ( $E = 0,52-0,70$  B, etalone Ag/AgCl electrode) in comparison to monomer oxidation ( $E = 0,82-0,92$ B), so primery formed layer is the catalyst of process. From the CVA study of polyaminoarenes films in aqueous electrolytes (HCl, HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, toluene sulfoacid /TSA/) it's found that electrodeposited polymer layers with  $N \leq 15$  demonstrate the electrochemical behavior attributed to oxidation-reduction of electroactive species which are strong adsorbed or immobilized at electrode surfaces. The evidences for this behavior are the high reversibility of redox-processes in the films ( $\Delta E$  is in a range 30-50 mV,  $I_a/I_c \approx 1$ ) and the linear dependence of peak current ( $I_w, I_k$ ) from potential sweep rate ( $v$ ). Doping current ( $i$ ) of this polymer layer may be discribed by equation:

$$i = \frac{n^2 F^2 A \Gamma_i \exp \theta}{RT(E + \exp \theta)^2}, \quad \theta = \frac{nF(E - E_0)}{RT},$$

where  $n$  - number of electrons,  $A$  - area of electrode surface,  $i$  - surface concentration of electroactive substances, the summ of concentration of oxidized and reduced form ( $i_{ox} + i_{red}$ ),  $E, E_0$  - electrode potential and standart electrode potential,  $F, R, T$  - known values. Surface concentration of electroactive substance estimated by above equation and CVA for POTI layer ( $N=15$ ), is  $i = 5,9 \cdot 10^{-9}$  mol/cm<sup>2</sup>. It's found that under applying electric field (0,1-1,0 V) in electron spectra of polyaminoarene films at transparent SnO<sub>2</sub> and ITO surfaces the change of optical density and absorption maximums are occurred. These changes are accompanied by reversible color transitions from colorless to yellow, green, blue, violet and intermediate colors. From the analysis of CVA, UV-viz., IR, EPR spectroscopy data it's defined that electrochromic transitions in conjugated polyaminoarenes under external electric field are connected with structure transformations in macrochaines. This may be caused by the chemical and structure factors: oxidation - reduction of chromophore groups, change of conjugation length, level and kind of doping. The incorporation of electron-donating substitutes onto a conjugated chain leads to decrease the polymer's oxidation potential, but also causes to widening the potential range of color transitions of POMA and POTI films compared to PANI.

## **химически модифицированная целлюлоза как адсорбент для решения экологических задач**

Коростятинец В.Д., Картель Н.Т., Купчик Л.А.

*Институт сорбции и проблем эндоэкологии, НАН Украины,  
Киев, Украина, e-mail: ntkartel@ispe.kiev.ua*

В настоящее время все большую актуальность для Украины приобретает проблема защиты организма человека от воздействия окружающей среды, подвергнувшейся техногенным загрязнениям (радионуклидами и тяжелыми металлами). Среди детоксикантов-адсорбентов, способных выводить вредные вещества из организма, особого внимания заслуживают полисахаридсодержащие природные материалы (пектины, альгинаты, целлюлозосодержащие препараты) как безвредные пищевые добавки или компоненты фармацевтических препаратов. Сырьем для получения таких сорбентов могут служить отходы пищевой промышленности, количество и доступность которых практически не ограничены. Нами использованы измельченные абрикосовые косточки и скорлупа грецких орехов. Для придания сорбционной активности и определенных функциональных свойств исходные образцы подвергались химической обработке. Возможность рационального использования целлюлозы для получения функциональных материалов из нее с требуемыми свойствами непосредственно зависит от формирования структуры целлюлозных материалов и от подробного изучения влияния различных факторов на их свойства. Большое значение имеют поверхностные свойства целлюлозы. Ясно, что если молекулярная сорбция полисахаридов определяется структурой каркаса, который образован простыми сахарами одного или нескольких типов, то ионообменные и комплексообразующие свойства таких полисахаридов зависят от наличия свободных функциональных групп, прежде всего, от концентрации карбоксильных или аминогрупп. Сорбционная активность целлюлозы невысокая, так как она практически не содержит свободных функциональных (способных к ионному обмену и комплексообразованию) карбоксильных и аминогрупп. ространственная структура этих полисахаридов в начальном виде не имеет пористости, которая необходима для молекулярной сорбции. Для придания целлюлозе ионообменных свойств применяют ряд методов, основными из которых являются: избирательное окисление спиртовых групп целлюлозы до карбоксильных; получение простых эфиров целлюлозы с соединениями, содержащими дополнительные группы с кислотными или основными свойствами; прививка различных классов полимеров, содержащих разные типы функциональных групп, к макромолекулам целлюлозы; получение сложных эфиров целлюлозы с многоосновными кислотами. Так как

используемые материалы кроме целлюлозы содержат лигнин, гемицеллюлозу, белки, жиры и минеральные составляющие ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  и  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) то предварительно проводили делигнифицирование, чтобы получить обогащенную целлюлозу. Затем были использованы разные методы химической модификации: обработка кислотами, окислителями, перманганатом калия, фосфорилирование, образование ферроцианидных кластеров, получение карбоксиметилцеллюлозы путем обработки целлюлозы монохлоруксусной кислотой и натриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Исследована селективность полученных модифицированных сорбентов по отношению к некоторым катионам токсических тяжелых металлов ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ), арсената,  $^{137}\text{Cs}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ . Определена сорбционная обменная емкость полученных материалов. оказано, что химическое модифицирование биополимеров значительно улучшает физико-химические и сорбционные свойства и позволяет их использовать в рецептурах адсорбирующих препаратов, а также для очистки воды и водных растворов.

### **Формирования катализатора риформинга под воздействием электрогидравлического удара**

Кузьмина Р.И., Карякин В.А., Догадина Н.В., Севостьянов В. .

*Саратовский государственный университет, Саратов, Россия*

Каталитический риформинг остается основным процессом производства высокооктановых бензинов и ароматических углеводородов. Одним из путей совершенствования риформинга углеводородов является разработка новых высокоэффективных катализаторов. В данной работе изучено формирование алюмоплатиномедных гетерогенных каталитических систем в условиях высоковольтного разряда. Влияние гидравлического эффекта на активность алюмоплатиномедного катализатора ( $2,5\% \text{ Cu} + 0,1\% \text{ Pt/A}_2\text{O}_3$ ) исследовано при нанесении платины методом пропитки из раствора платинохлористоводородной кислоты. Электрогидравлическому удару подвергалась гетерогенная система, включающая  $2,5\% \text{ Cu/A}_2\text{O}_3$  и водный раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  на установке электрогидравлического удара (ЭГУ). Суть эффекта заключается в воздействии в замкнутом объеме на материалы короткоимпульсным (в течение 1-2 мс) высоковольтным (до 30 кВ) специально сформированным электрическим импульсом. Обработка системы осуществлялась при варьировании межэлектродных промежутков от 1 до 30 мм при рабочем напряжении 25-30 кВ. В процессе обработки раствор подвергался комплексному воздействию целого ряда факторов, сопровождающих гидроудар: ультразвука, кавитационных и ударных волн,

магнитному и электрическому воздействию. Результаты превращения н-гексана в присутствии  $\text{Cu, Pt/Al}_2\text{O}_3$  (ЭГУ) показали, что предварительная обработка исходной каталитической системы ЭГУ на стадии пропитки  $\text{Cu/Al}_2\text{O}_3$  платинохлористоводородной кислотой приводит, в отличие от 2,5 %  $\text{Cu}$  0,1 %  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  – катализатора, полученного традиционным методом пропитки, приводит при  $T=550^\circ\text{C}$  к возрастанию выхода целевого продукта - бензола с 30,8 до 64,1 мас. %. Следует отметить изменение механизма образования бензола из н-гексана в присутствии алюмоплатинородного катализатора, полученного под действием высоковольтного разряда. В катализате практически отсутствуют продукты  $\text{C}_5$ -дегидроциклизации ( $\text{C}_5$ -ДГЦ), в то время как на образцах традиционного изготовления в аналогичных условиях ( $T=550^\circ\text{C}$ ) их выход составляет 20 мас. % и выше. Этот факт указывает на образование ароматических углеводородов из н-парафинов в присутствии разработанного катализатора путем прямой  $\text{C}_6$ -дегидроциклизации, минуя промежуточные стадии  $\text{C}_5$ -ДГЦ и изомеризации.

### **New high selective sorbents with multifunctional properties on the basis of complexes of metals**

Slizhov Yurii, Gavrilenko Mikhail

*Tomsk State University, Chemistry Dept. , pr. Lenina 36,  
634050, Tomsk, Russian Federation, mkl@xf.tsu.ru*

The forming of field of gas chromatography on learning intermolecular interactions between metals ions in complexes and organic sorbates began in 50-60th years of a past century. The use of complex-forming properties of metals in gas chromatography was for the reported for the first time by Bradford et al. (1955) in a paper describing the separation of olefins in the solution of silver nitrate in poly(ethylene glycol). Later, sorbents used with different complexes and miscellaneous function groups of ligands which sorpted and bonded to a surface chemically. The complexation gas chromatography was completely formed by 80th years of a past century. The term was determined by Schurig as field of molecular chromatography is based on the ability of packing to undergo specific  $\pi$ -type interaction with adsorbate molecules showing electron-donor properties and formation of metastable complexes of organic compounds with cations of transition metals. Also it including of complexes of charge transfer and donor-acceptor intermolecular interactions. Now complexation gas chromatography is introduced three directions of studies. First, synthesizing of new complexes on a surface of the mineral sorbents and learning of their chromatographic properties. Secondly, learning of fundamental aspects of sorption interactions of organic substances with metals in complexes during chromatographic separation. Last,

applying nonconventional compounds containing metal as sorbents and stationary phases for complexation gas chromatography. The liquid crystals on the basis of complexes, fullerenes with an intrinsic metal ion esteem here. A plenty of works about studies on buffs of this fields publish each year. The complexation gas chromatography has high selectivity of separation and reproducibility of retention owing to specific intermolecular interactions. A long time the choice of complexes and method of forming of surface geometry in stationary phase was carried out spontaneously and often incidentally. He had no forecasting nature. Now, the stored experimental material makes possible to reveal and mathematical to describe the basic laws of the competitive mechanism of a complex formation for these multicomponent systems. The conformity to geometry and nature of function groups of sorbates and chelates of metals is the basic concept of intermolecular interactions in heterogenous system. Selectivity of formation of a metastable complex higher at ascending a differential of free energies at seizure by a complex of an organic molecula and intermolecular interaction with other fragments of a surface for the correctly chosen sorbent. The forming a new complex of sorbate with chelate is more favourable energetically in comparison with a free surface or fragments of polymeric stationary phases. The opportunity of the auto tuning phase with chelated complexes consists in control of a differential of energies of a formation complex. Chemical system aspires to be in a state with minimum energy. Thereof, the most favourable power state of a sorption surface is the structure with maximal accessibility of the large number of active centers. Such organization of a sorption surface takes place at interaction to substances which one look-alike to suspected sorbate chemically. Other interesting effect called "effect of memory" can be carried out with complexes bonded to surface hardly. This effect apply to designing sorbents with extremely high selectivity to alone determinate substance (for example, individual isomer) by a principle "key-latch". Specific geometry of a surface and configuration of metal complexes allow to separate thus geometrical and optical isomers. Heterogenous interphase equilibrium with the large number of reductants in gas chromatography does indispensable the count of the contribution of each type of intermolecular interaction. However, the classic model for gas chromatography is system of the nonlinear multifactor equations. Its practical use difficult. The graceful model of gas-liquid-solid phases chromatography for the count of all types of interaction in the general view is proposed by Berezkin. The applying of metals complexes complicates the equation owing to the count of specific interactions. The chelate and an organic molecula forms new unstable structure with various types of interaction: with metal, with ligands, with stationary phase and free surface of the carrier. These interactions are determined by own value of free energy. The additive energy of such interaction can be introduced by the way sums of increments. It is necessary of gas chromatography to use of multilinear regression

for the count of influencing of arguments of electron-donor (acceptor) properties of fragments. Nevertheless, answer to a question, - there is a general mathematical base for account of intermolecular interactions (including donor-acceptor, electrostatic, the hydrogen bonds etc.) do not exist in complexation gas chromatography. The principle of electron conformity is the third aspect of complexation gas chromatography except for the geometrical and thermodynamic factors of molecular conformity. The necessity of its count at an evaluation of intermolecular interactions for the first time by Lenn. The structure of electron gravity in chelate promotes formation of coordinate bonds in the determined directions. Molecular conformity to be used by collection of dimensional and electron interreacting fragments. The keeping of a principle of electron conformity is an indispensable condition of high selective separation in complexation gas chromatography. Work supported by RFBR grants 01-03-33082, 02-03-06120.

### **Адсорбція антибіотиків тетрациклінового ряду на високодисперсному кремнеземі**

Слишук Н., В Гончарик., Кожара Л., Касперський В., Чуйко Н.

*Інститут хімії поверхні НАН України, Київ, Україна*

Комбінування в одній лікарській формі таких інгредієнтів як сильна антибактеріальна речовина – антибіотик і кремнеземний сорбент представляє інтерес для багатьох галузей медицини і перш за все для дерматології і хірургії. Остає питання про сумісність цих компонентів. Відомо, наприклад, що антибіотики, і тетрациклінового ряду в тому числі, взаємодіють з білками, що впливає на антибактеріальну активність препаратів та їх розповсюдження в організмі. З цієї ж причини важливо знати як антибіотики взаємодіють з дисперсним кремнеземом і чи можна цю взаємодію регулювати. Тому вивчення процесів взаємодії антибіотиків тетрациклінового ряду з дисперсним кремнеземом і з'ясування механізму взаємодії стало метою цього дослідження. В роботі, зокрема, досліджено адсорбцію тетрацикліну і метацикліну на високодисперсному кремнеземі з водних розчинів. Встановлено, що адсорбція досліджуваних антибіотиків зі слабо кислих розчинів (рН 4,5-6,87) не перевищує 15 мкмоль/г. Це вказує на слабку взаємодію адсорбата з поверхнею кремнезему, очевидно за рахунок утворення водневих зв'язків між гідроксильними і кетонними групами тетрациклінів з однієї сторони та силанольними групами кремнезему з іншою.

Ідентифікація такого механізму взаємодії може служити те, що адсорбція тетрациклінів не залежить від концентрації іонів натрію в системі і сильно знижується при додаванні спирту. Для утворення іонного зв'язку не має підстав, оскільки тетрациклін в цих умовах знаходиться в цвіттер-іонній

формі, а поверхня кремнезему містить в основному недисоційовані силанольні групи. Адсорбція тетрацикліну і метацикліну на дисперсному кремнеземі зменшується при підвищенні рН при переході від слабо кислого до слабо лужного середовища. За цих умов очевидно починають діяти сили електростатичного відштовхування, оскільки зростає негативний заряд на поверхні сорбента внаслідок дисоціації силанольних груп кремнезему і одночасно зміщується рівновага в бік утворення аніонних форм тетрациклінів в системі. Характер адсорбції антибіотиків тетрациклінового ряду суттєво змінюється в присутності катіонів двовалентних металів, зокрема магнію, кальцію, цинку та міді. А саме, зі зростанням рН середовища адсорбція тетрациклінів у присутності вказаних іонів металів різко зростає, що очевидно свідчить про зміну механізму адсорбції. Відомо, що тетрациклін і його аналоги утворюють комплексні сполуки з більшістю іонів багатовалентних металів. Отже складаються сприятливі умови для утворення іонного зв'язку між негативно зарядженими дисоційованими силанольними групами кремнезему та позитивно зарядженими комплексними іонами металу з тетрацикліном. Адсорбція антибіотиків тетрациклінового ряду в присутності іонів двозарядних металів знижується до мінімальних величин при додаванні комплексона трилона Б, що підтверджує запропонований іонний механізм адсорбції. Експериментально встановлено, що тетрацикліни десорбуються з поверхні сорбента, однак процес цей утруднений. Про це свідчить петля гістерезису, що утворюється ізотермами адсорбції і десорбції. Отже, результати даного дослідження вказують на можливість керувати при потребі процесом адсорбції тетрациклінів і таким чином можливо впливати на їх біологічну активність.

### **Синтез електродноактивних речовин іоноселективних електродів, оборотних до азотвміщуючих органічних катіонів**

Ткач В.І., Степневська Я.В., Головей О. ., Сухацька І.Ю., Стекленов А.Л.

*Український державний хіміко-технологічний університет.*

Важливою аналітичною проблемою є моніторинг вмісту біоактивних органічних сполук рослинного та синтетичного походження – фосфатидів та алкалоїдів в рослинній сировині, екстрактах та концентратах, лікарських формах, наркотичних засобах та в промисловій продукції. Враховуючи те, що перелічені об'єкти аналізу є складними багатокомпонентними системами, в котрих біологічно-активні речовини змішані з різними супутніми та допоміжними компонентами, їх аналіз є складним багатовісним процесом, який включає в себе стадії розділення цієї суміші на групи компонентів, їх ідентифікацію та кількісне визначення з потрібною

точністю. Вирішення перелічених проблем можливе при використанні електрохімічних методів аналізу (пряма потенціометрія, потенціометричне та амперометричне титрування), які мають достатню чутливість, селективність і експресність поряд з відносно простою і дешевою апаратурою. В зв'язку з цим, вивчено методами УФ-, ІЧ-спектроскопі та амперометричного титрування реакцію взаємодії гетерополіаніону (Г А) структури Кеггіна  $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$  з органічними катіонами (ОК) біоактивних речовин – фосфатидами (лецитин, кефалін), виділеними із соняшникового масла, а також з алкалоїдами “Чистотілу великого (*Chelidonium majus*), опійного маку (*Papaver somniferum*) та амфетамінових похідних. Вивчені сполуки мають у своїй структурі основний атом азоту, який в кислому середовищі протонується, що приводить до утворення водорозчинно стійкої катіонної форми алкалоїдів та фосфатидів. В водних розчинах спостерігається утворення малорозчинних сполук загальної форми  $(\text{OK})_n\text{Г А}$  з асоціативним характером зв'язку між ОК і Г А, що підтвержено методами УФ-, ІЧ-спектроскопі та амперометричного титрування. Синтезовані малорозчинні в воді і добре розчинні в органічних розчинниках-пластифікаторах сполуки слабо-жовтого забарвлення з іонно-асоціативним характером хімічного зв'язку між ОК біоактивних речовин Г А структури Кеггіна. Виходячи із таких унікальних властивостей Г А як велика молекулярна маса, окислювально-відновні та іонообмінні характеристики, спроможність осаджувати великі органічні катіони з утворенням малорозчинних сполук з кулоновським характером зв'язку є доцільним використанням даних синтезованих сполук в аналізі біоактивних органічних катіонів рослинного та синтетичного походження. Отримані сполуки були використані як електродноактивні речовини пластифікованих та твердоконтактних мембран іоноселективних електродів, оборотних до визначуваних ОК.

### **Синтез залізовміщуючих змішаних гетерополіаніонів структури Кеггіна і їх використання в іонметрії**

Ткач В.І., Ляхова Н.О.

*Український державний хіміко-технологічний університет*

Актуальною проблемою сучасно аналітичної хімії є селективне, чутливе та експресне визначення нітрат-іонів в об'єктах навколишнього середовища, питній воді та в харчових продуктах рослинного походження. Для визначення нітрат-іонів використовують складні та трудомісткі методи хімічного аналізу з попереднім етапом складно пробопідготовки, а також більш зручні та експресні прямі потенціометричні визначення концентрації

нітрат-іонів за допомогою рідинних і плівкових іоноселективних електродів (ІСЕ), які не завжди мають оптимальні електродні та метрологічні характеристики. Тому існує нагальна потреба в розробці нових видів ІСЕ, таких як ігольчасті індикаторні мікроелектроди, які є оборотними до  $\text{NO}_3^-$  і дозволяють з достатньою точністю і селективністю аналізувати малі об'єми розчинів та сільськогосподарську рослинну продукцію без попередньої пробопідготовки. Для розробки таких ІСЕ з твердою гетерогенною мембраною необхідно синтезувати електродно-активну речовину (ЕАР) в кристалічному стані і з постійним вмістом  $\text{NO}_3^-$ -іонів, координованих в ЕАР.

ерспективними формами подібних ЕАР є малорозчинні кристалічні тетрабутил- та тетраметіламонійні солі гетерополіаніонів (Г А) структури Кеггіна з імплантованими в координаційну сферу Г А іонами заліза (II), (III) -  $\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}^{5-}$ ;  $\text{PMo}_{11}\text{FeO}_{39}^{4-}$   $\text{PW}_{11}\text{FeO}_{39}^{5-}$ ;  $\text{PW}_{11}\text{FeO}_{39}^{4-}$ , а також Г А структури Кеггіна, в котрих іони  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  є зовнішньосферними катіонами. Синтез подібних структур був проведений в середовищі насиченого розчину  $\text{KNO}_3$ , що приводить до хемосорбції  $\text{NO}_3^-$  на поверхні залізозміщуючих Г А і тим самим сприяє появі електродно функції на  $\text{NO}_3^-$  в ІСЕ на основі залізозміщуючих Г А структури Кеггіна. Розроблені ІСЕ, оборотні до  $\text{NO}_3^-$ , з пластифікованими плівковими мембранами, котрі проявляють нітратну електродну функцію в інтервалі  $5 \times 10^{-4}$  – 1 мол/л з нахилом 45-50 мВ/рС. Також сконструйовані твердоконтактні індикаторний ІСЕ та електрод порівняння, які дозволяють іонометрично визначати  $\text{NO}_3^-$  в інтервалі  $10^{-5}$  –  $10^{-1}$  мол/л з нахилом 42 – 45 мВ/рС. Розроблені електроди, оборотні до  $\text{NO}_3^-$  в кислих розчинах рН 2- 5 з часом відгуку 30 – 60 секунд і дрейфом потенціалу 2 – 5 мВ/добу. Розроблені методики кількісного визначення  $\text{NO}_3^-$  в водних розчинах методом прямо потенціометрії по своїм аналітичним та метрологічним показникам не уступають існуючим нормативним методикам, є експресними (10 хвилин), мають низьку межу визначення  $10^{-5}$  мол/л, характеризуються достатньою селективністю на фоні супутних та допоміжних речовин.

## Синтез и свойства новых полимерных материалов с иммобилизованными гетарилформазазовыми группами

Юшкова О.Г.<sup>1</sup>, Мясоедова Г.В.<sup>2</sup>, Мельник Т.А.<sup>1</sup>,  
Баранова Т.В.<sup>1</sup>, Сервова И.Г.<sup>1</sup>, Липунова Г.Н.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург, Россия; <sup>2</sup> Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, г. Москва, Росси; <sup>3</sup> Уральский государственный технический университет, г. Екатеринбург, Россия

Волокнистые сорбенты различной структуры в последнее время все чаще используют для решения широкого круга аналитических и технологических задач. Подобные материалы можно использовать в процессах и как основу для гетерогенных катализаторов.

17, модифицированное гетарилформазазом Гетарилформаза группировки по сравнению с арилформаза многоочечную фиксацию иона металла в комплексе, что позволяет получать отличия в комплексообразовательной активности сформированных на полимере координационных соединений. Модификацию функциональных групп волокнистого нетканого сорбента проводили ионообменным методом. Для модификации использовали формаза бензотриазин и диметилпиримидиновый. Исследование сорбционных свойств новых полимерных материалов проводили в статических и динамических условиях в растворах, содержащих ионы Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II). Концентрация ионов металлов в растворе варьировали от 25 мг/л до 1 г/л, pH растворов 3.5-5.5. Для сравнения комплексообразовательной способности ионита АВ-17×12 (в виде гранул), модифицированного теми же формаза структуру волокнистого сорбента в большинстве случаев благоприятно сказывается на сорбционных свойствах исследуемых полимеров. Волокнистый модифицированный полимер проявляет сорбционную емкость на порядок выше, по сравнению с модифицированными ионитами на основе АВ-17×12. На основании проведенных исследований показаны полученные сорбенты проявляют селективность по отношению к ионам Cu(II) и Cd(II) и позволяют использовать в водных растворах в присутствии ионов других тяжелых металлов. Из медьсодержащих комплексов модифицированных волокнистых сорбентов в реакциях каталитического разложения

окисления сульфидов. олучение сорбентов, содержащих медь, проводилось двумя способами: 1) сорбцией ионов  $\text{Cu(II)}$  на модифицированном формазаами волокнистом сорбенте АВ-17 и 2) сорбцией формазаановых комплексов меди, заранее сформированных в растворе. Изучено влияние условий формирования металлокомплексов на каталитическую активность. Как оказалось, наибольшую активность проявляют катализаторы, полученные вторым путем, что можно объяснить наиболее благоприятным строением координационного центра формазаанов  $\text{Cu(II)}$ . Оптимальное содержание ионов  $\text{Cu(II)}$  в твердой фазе для эффективного катализа составляет 0.01-0.02 ммоль/г. ри увеличении содержания ионов металла происходит значительное снижение активности катализатора. Таким образом, на основании полученных результатов сделан вывод о возможности применения исследованных модифицированных материалов как сорбентов для доочистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов, и в качестве высокоактивных катализаторов. Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №02-03-96424-р2002 Урал.

### **Изучение сорбции ионов мышьяка III из водных сред на смешанных оксидах титана, циркония, фосфора и молибдена**

Ярошенко М.В., Карасева Т.А.

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко*

Экологические проблемы, связанные с присутствием в окружающей среде ионов токсических металлов, таких как мышьяк, свинец, кадмий, ртуть и др., ставят задачи поиска новых путей их решения, одним из которых является использование сорбционных технологий с применением селективных ионообменников. В этой связи нами была изучена сорбция мышьяка III из водных сред в присутствии ионов железа, меди, кадмия, свинца на гидратированном фосфате циркония, а также смешанных оксидах титана, циркония и молибдена. Концентрация мышьяка изменялась в пределах  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$ , концентрация сопутствующих ионов железа, кадмия, свинца, меди и др была на несколько порядков выше. олученные результаты показали, что ионы мышьяка III селективно сорбируются на указанных ионообменниках как индивидуально, так и в присутствии приведенных выше ионов тяжелых металлов. Кроме того, было обнаружено, что используемые нами ионообменники обладают высокими кинетическими характеристиками. (98 % поглощения мышьяка III достигается в течение 1-2 минут). олученные результаты обсуждаются с позиций молекулярного строения и пористой структуры используемых иообменников материалов.