

3. ФЗИК - ЧЛИИ ФУКЦЛЗИЛ

3.1

A novel pathway for Silica supported heteropoly acids

Toufaily Joumana a, Soulard Michel a, GuthJean-Louis a,
Patarin Joel a, Sierra Ligia b

^a Laboratoire de Materiaux Mineraux, Mulhouse Cedex, France

^b Universidad de Antioquia, Medell n, Colombie

Recently there has been an explosive growth in the research on ordered mesoporous molecular sieves. In particular, since the discovery of the new family of mesoporous molecular sieves, denoted M41S, several studies have been performed in order to incorporate metals, metal oxides and organometallic compounds in the pores and/or the walls. This is due to their high specific surface area, thermal stability and the presence of groups able to be functionalized. Moreover, the catalytic function of heteropoly compounds has attracted much attention because of their variety and high potential as catalysts. Supported heteropoly acids are generally prepared by impregnation of the active phase by a solution. In this work, we present a new concept for the preparation of a new solid catalyst by direct incorporation of tungstophosphoric species (HPW) into organized mesoporous silica. The synthesis of functionalized mesoporous silica was carried out in an acidic medium in the presence of HPW, and the polycondensation of silica species was controlled by a non-ionic surfactant (S^0). The product formed under these reaction conditions exhibited only one resolved XRD reflection, virtually identical to the original MSU products [5, 6] formed by using a non-ionic polyethylene oxide surfactant (S^0). The solid shows a high specific surface area and a high porous volume by nitrogen adsorption.

Using Polymers and Oligomers to Prepare Functional, Hyperbranched Surface Grafts

Bergbreiter David E.

Department of Chemistry, Texas A&M University, College Station, TX 77843

Functional ultrathin films impart functionality to their substrates. This paper will discuss new hyperbranched grafting chemistry that represents a forgiving

synthetic approach to forming such films as dense, 10-100 nm thick films on substrates as diverse as gold, polyethylene and starch. Using repetitive condensation polymerizations or radical polymerizations, basic and acidic grafts can be prepared. Such grafts provide a polyvalent character to the underlying film or powder substrate and can be used to alter surface materials properties like wetting or adhesion. Such grafts can be designed to be chemically responsive to their environment such that they swell in response to pH or temperature changes. Such grafts also serve as chemical platforms for further chemistry. This subsequent chemistry can include formation and immobilization of catalysts within these ultrathin films as well as non-covalent self assembly grafting of other sorts of diblock or functional polymers into or onto these ultrathin films.

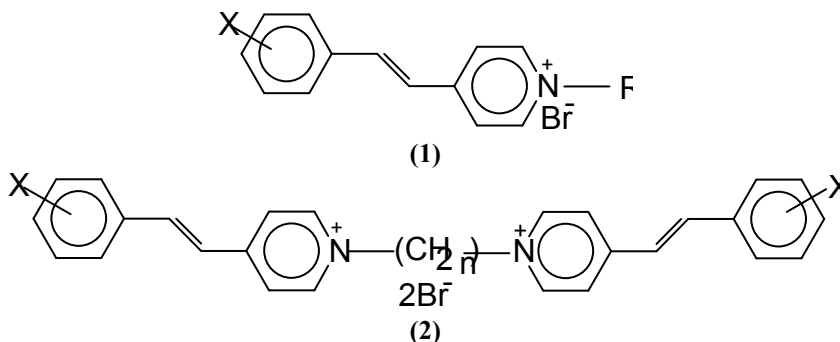
Self assemblies of cyanine dyes on silica/modified silica surfaces

Parida Sudam K. ¹ and Mishra B. K. ²

¹*Department of Chemistry, Deogarh College, Deogarh, Orissa, India.*

²*Department of Chemistry, Sambalpur University, Jyotivihar, Sambalpur Orissa, India.*

Literature survey reveals that cyanine dyes with hydrophobic chains adsorb on water surface forming monolayers of aggregates, where the planer chromophores float on water surface in parallel arrays. Silica surface provide hydrophilic environment to the adsorbates. Present study is an attempt to investigate the adsorption behavior of some cyanine dyes with varied hydrophobic groups (1 & 2) on silica and modified silica surfaces.



$R = C_4H_9, C_5H_{11}, C_{16}H_{33}$

$n = 2, 3, 4, 6$

$X = H, p-OH, p-OMe, p-Cl, p-NMe_2, p-NO_2, o-Cl, o-OH, m-NO_2$

The adsorption isotherms of the dyes 1 & 2 have been constructed by monitoring the absorption of these dyes in the aqueous and organic media at varied temperature. The analysis of isotherms reveals both monolayer and multiplayer adsorption. The adsorption data are treated with the equation proposed by Gu and Zhu and found to produce satisfactory result with $R^2 \approx 0.99$.

$$\log (\tau / \tau_{\infty} - \tau) = \log K + n \log C$$

Where n is the aggregation number, τ is the amount of dye adsorbed at concentration ' C ' and τ_{∞} is the amount adsorbed in the limiting adsorption at high concentration. The hemimicelle number of the dyes on different adsorbents was found to differ. The bischromophoric cyanines (2) are found to remain always in monomeric form. The hemimicelle number is more on alkali treated silica when compared to other modified silica surface. The trend of hemimicellization is

Alkali treated silica > Normal silica > CTAB treated silica > PEG treated silica.

This trend is in conformity with charge on the adsorbent surface, which helps in reducing electrostatic repulsion of cationic chromophoric groups. In PEG treated silica, however, an adsolubilization phenomenon has been proposed where the dye adsorbs on silica surface being entrapped inside large PEG units.

Взаимосвязь кислотно-основных свойств компонентов гетерогенной системы «гидратированный оксид – адсорбат» с эффективностью сорбционного концентрирования и разделения элементов

Чеботарев А.

Одесский национальный университет, Одесса, Украина

Существующие на сегодняшний день модели сорбции гидратированными оксидами соединений как неорганического, так и органического происхождения не в состоянии в полной мере объяснить многофакторность процесса адсорбции, а также энергетическую вариантность вклада электростатической и химической компоненты. Однако, учитывая изначально кислотно-основную природу происхождения гидроксильной поверхности оксидных сорбентов, мы полагаем, что рассматривать сорбционные процессы в системах «гидратированный оксид – элемент» следует с единых позиций идеализированной модели, базирующейся на основополагающих принципах кислотно-основного взаимодействия. С нашей точки зрения, именно такой подход позволяет рассматривать общие адсорбционные закономерности, с учетом вклада индивидуальных кислотно-основных свойств отдельных компонентов гетерогенной системы в формирование в целом механизма сорбции и

оптимизации ее основных параметров ($pH_{\text{опт.}}$, степень сорбции, избирательность, кинетика сорбции и т.д.). С этой целью в настоящей работе обобщены и проанализированы результаты сорбции ряда p - и d -элементов из разбавленных водных растворов (10^{-4} – 10^{-5} моль/л) гидратированными диоксидами кремния (IV) и олова (IV) в зависимости от кислотности среды, времени, температуры. На основании экспериментальных данных найдены корреляции между эффективностью ($pH_{\text{опт.}}$) сорбционного концентрирования и кислотно-основными характеристиками ионно-молекулярных форм сорбируемых элементов с одной стороны и кислотно-основными свойствами поверхностных гидроксогрупп с другой стороны. Из анализа изотерм адсорбции выявлены наиболее вероятные сорбционно-активные формы, которые определяют механизм извлечения и возможность разделения элементов. Сформулированы основные закономерности сорбционного разделения элементов соответственно кислотно-основным характеристикам их форм и сорбционным центрам исследованных гидратированных оксидов в состоянии гетерогенного равновесия.

Сорбция ионов тяжелых металлов из водных сред природными материалами

Денисова Т., Шрамкова Т., Швец Д.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г.Киев, Украина.

Вследствие экстремальных ситуаций техногенного и природного характера очистка воды от тяжелых металлов является одной из важных задач в решении проблемы охраны окружающей среды. Сорбционный метод концентрирования и очистки водных сред от ионов тяжелых металлов, имеющий ряд преимуществ перед другими физико-химическими методами, показывает перспективность его исследования при разработке технологических схем очистки различных водных и водно-солевых сред от тяжелых металлов. Однако используемые в настоящее время сорбционные материалы углеродные, кремнеземсодержащие и их модифицированные формы, алюмосиликаты, иониты, мембранные фильтры и др. работают в узких областях pH растворов, имеют ограниченную область селективности и ряд осложнений при регенерации сорбента. В связи с этим, поиск новых и эффективных сорбционных материалов на основе дешевого природного сырья для очистки воды от тяжелых металлов является актуальным и важным в научном и практическом плане. На примере природного растительного материала целлюлозосодержащего камыша показана перспективность его использования для очистки воды от наиболее вредных по своей токсичности ионов тяжелых металлов таких, как свинец

(II), медь (II) и цинк (II). проведено исследования влияния различных факторов (время контакта и соотношения жидкой и твердой фазы, концентрации ионов тяжелых металлов, pH среды) на сорбцию ионов тяжелых металлов камышом различного фракционного состава. Установлено, что время достижения сорбционного равновесия в системе камыш-тяжелый металл составляет 2-4 часа в зависимости от природы иона тяжелого металла. Уменьшение соотношения твердой и жидкой фазы в 6 раз увеличивает сорбционную емкость камыша по меди (II) в 10,4 раза, по цинку (II) в 4 раза, по свинцу (II) в 3,4 раза. Установлен ряд селективности извлечения ионов тяжелых металлов в водных растворах камышом: Pb (II) > Cu(II) > Zn (II).

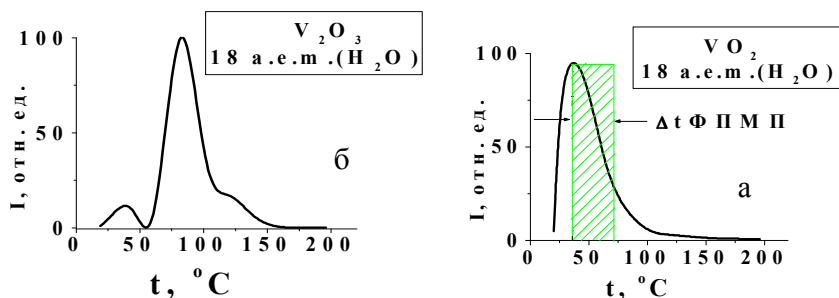
Влияние фазового перехода полупроводник – металл на процессы десорбции воды в VO₂

Горбик . . ., Лагута И.В., Каурковская В.Н., Дзюбенко Л.С., Бакунцева М.В.

Институт химии поверхности НАН Украины

Интерес к диоксиду ванадия (VO₂) вызван наличием фазового перехода полупроводник-металл и поиском путей и механизмов управления его параметрами. Известно, что VO₂ испытывает фазовый переход первого рода с изменением структуры решетки при 67⁰С. При этом кардинально изменяются электрические (скачок удельной проводимости в 10⁵ раз), оптические и магнитные свойства. Поэтому VO₂ является перспективным материалом для создания различных типов устройств индикации, автоматизации, контроля, а также в качестве среды регистрации голограмм. Управление параметрами Ф М в VO₂ путем использования донорных и акцепторных молекул, которые способны изменять зарядовое состояние поверхности раздела фаз твердое тело – окружающая среда представляет особый интерес и дает возможность прогнозирования новых областей его применения. Для изучения процесса десорбции молекул воды с поверхности дисперсного диоксида ванадия использовали метод термопрограммируемой масс-спектрометрии. Исследования проводились в температурном интервале 20 – 200⁰С. Указанный интервал является областью фазовой нестабильности гидратированного VO₂, что подтверждено результатами исследований методами дериватографии и спектроскопии протонного магнитного резонанса (¹H ЯМР). Для установления влияния Ф М на процессы десорбции воды в VO₂ был изучен родственный по элементному составу оксид ванадия (III), для которого исследуемый интервал температур является областью существования стабильной металлической фазы. Как вид вие фазового перехода полупроводник-металл в гидратированном диоксиде

ванадия. Рассчитанные значения энергий активации $E_a = 39,3$ кДж/моль для VO_2 и для $V_2O_3 - 42,8; 58,2; 68,4$ кДж/моль (соответственно для каждого максимума) позволяют сделать вывод о том, что вода на поверхности оксидов ванадия (III) и (IV) является слабосвязанной. Таким образом, обнаружено явление взаимного влияния структурных изменений поверхности при фазовом переходе полупроводник - металл в VO_2 и адсорбционных процессов. оказано, что адсорбционные воздействия могут быть успешно использованы для управления параметрами Ф М и создания новых типов устройств на основе диоксида ванадия.



Температурная зависимость десорбции молекул воды с поверхности дисперсных оксидов ванадия – VO_2 (а) и V_2O_3 (б).

Inorganic bronzes: surface chemistry of complex oxides

Stus N.V., Lisnyak V.V., Slobodyanik N.S.

Chemical department of National Taras Shevchenko university, Kyiv, Ukraine

The synthesis of high-active catalytic materials is of significant practical interest nowadays. It is known, that materials formed by nano-scaled particles possess the advanced surface and unusual properties caused by superfluous surface energy. Soon after epoch-making discovery of carbon singlewall nanotubes (SWCNT), it became clear that not only graphite, but also other layered compounds (namely vanadium, molybdenum or tungsten oxides, for example $W_{18}O_{49}$ can form nanotubes and toroids. Non-carbon *i.e.* oxide NT have much more potential realizability as chemical reagent and catalysts. Creation of highactive catalysts and sorbents with developed surface is possible on their basis. Besides single wall NT and toroids the non-carbon layers can be turned off in fibres, ribbons, helices. Synthesis of complex oxide materials was carried out using *polyoxovanadates*, *polyoxometalates* of NH_4^+ or organic amines as precursors. First soluble in the nonaqueous solvent complexes were dried in vacuum. Then complexes

decomposition was realized applying samples treatment using microwave or gamma irradiation. The surface area of resulted solids were performed using routine nitrogen adsorption. Elemental content and surface topography was studied by means of electron probe microanalysis and microscopy on Jeol instruments. X-ray structural characteristics were determined using full profile analysis of diffraction pattern. Surface study of obtained samples was performed by XPS.



Fig. Coil morphology of Mo_{4.6}O₁₂ NT

The initial complexes decomposition was analysed by differential scanning calorimetry, differential thermal analysis and thermal gravimetry on Calvet type calorimeter and Paulik-Erdei derivatograph. The sample transformation in distraction rout was studied by FTIR spectra analysis.

Поверхностные свойства метилсиликагеля

Николенко Н.В., Корпач А. ., Гринько А.С.

Ukrainian State University of Chemical Technology, nick@academy.dp.ua

Метилсиликагель применяют в жидкостной хроматографии для разделения высокомолекулярных веществ в обращенно-фазовом режиме. Считается, что из-за разрыхленности поверхностного CH₃-слоя и наличия остаточных силанольных групп полярные органические молекулы способны адсорбироваться на метилсиликагеле посредством водородных связей. С целью исследования возможности образования поверхностных Н-связей нами изучена адсорбция на метилсиликагеле ряда ароматических соединений и высокомолекулярных АВ (алкилбензолсульфоната натрия и

оксиэтилированного алкилфенола). Согласно модели адсорбции с зарядовым контролем, адсорбция полярных соединений на силикагеле определяется величинами наибольших эффективных зарядов их молекул. Для метилсиликагеля такая корреляция не установлена. Найдено, что величины адсорбционных констант для ароматических аминов и спиртов лучшим образом коррелируют с размерами гидрофобного радикала их молекул. Для определения адсорбционных констант молекул и мицелл АВ и получения информации о структуре его адсорбционного слоя нами использована методика исследования совместной адсорбции АВ и анионного красителя метилового оранжевого. Установлено, что между величинами адсорбции АВ и красителя существует антибатная линейная зависимость. Найдено, что энергия адсорбционного взаимодействия неассоциированных частиц АВ с метилсиликагелем на порядок меньше энергии гидрофобного выталкивания их углеводородных радикалов и CH_3 -групп метилсиликагеля. оказана возможность применения метилсиликагеля для твердофазной экстракции высокомолекулярных соединений из природных и сточных вод при их пробоотборе и концентрировании.

Адсорбція і коло дне диспергування технічного вуглецю

Опайнич І., Укранець А., Малеев І.

Львівський національний університет ім. Івана Франка, м. Львів, Україна

Дослідженню адсорбції коло днів поверхнево-активних речовин і високомолекулярних сполук присвячено багато робіт. Це зв'язано з необхідністю вирішення ряду практичних питань, направлених на виготовлення композиційних матеріалів, а також одержання стійких суспензій. Такі суспензії являють собою дисперсії, як в гідрофільних так і в гідрофобних середовищах. Для диспергування та стабілізації суспензій застосовуються коло дні поверхнево-активні речовини та водорозчинні високомолекулярні сполуки. При адсорбції даних речовин відбувається модифікація поверхні дисперсно фази. На поверхні частинок адсорбента утворюється адсорбційний шар, який модифікує поверхню гідрофобного адсорбента. проведена адсорбція цетилпіридинброміду, полівінілпіролідону та олеату натрію на технічному вуглі з водних розчинів. Кількість коло дно-диспергованого адсорбенту визначали по різниці значень, отриманих при визначенні рівноважно концентрації після адсорбції методом поверхневого натягу і методом сухого залишку. Останній метод дав змогу визначити кількість не адсорбованого полімеру разом із коло дно диспергованим адсорбентом. Методом світло пропускання визначена

критична концентрація коло дного диспергування. Якщо частинки адсорбенту за сво ми розмірами спів розмірні з розмірами міцел то критична концентрація коло дного диспергування співпадає з критичною концентрацією міцелоутворення. оказано, що при внесенні в розчин К АР високодисперсних адсорбентів в окремих випадках спостерігається спонтанне утворення стійких суспензій, що має місце при досягненні ККМ. Це свідчить про те, що найбільш високодисперсні частинки адсорбентів проникають в міцели К АР. Таким чином відбувається процес коло дного диспергування в міцелах.

Mechanical deformation and internal friction in the system of silica filled polydimethylsiloxane elastomer studied computationally

Nikitina E. ¹, Barthel H. ²

¹ *Institute of Applied Mechanics, Russian Academy of Sciences, Moscow Russia,*

² *Wacker-Chemie GmbH, Werk Burghausen, Germany,*

Polydimethylsiloxane (PDMS)-based silicone elastomers filled by fumed silica reveal peculiar mechanical behaviour. Such factors as the rheology of the uncured polymers, mechanical properties of the crosslinked elastomer, the impact of filler-polymer interactions on the elastomer viscosity, tensile and tear strength determine mainly this behaviour. It is of special scientific and technological interest to gain a better understanding of this matter. To study the microscopic aspect of the problem, computational modelling in the framework of originally elaborated mechanochemical semiempirical techniques has been performed. The impact of the silica particle adsorption and the silica particle modification on the stress-strain characteristics of PDMS polymers, i.e., Young's modulus, energy and force of deformation, and tensile strength at break, as well as on the internal friction in the system has been studied at molecular level. Microscopical models are proposed to explain the reinforcement of silicone elastomers by fumed silica. It was shown that on one hand, several properties of unfilled silicone rubbers such as hardness, abrasion resistance, tensile, tear strength and redistribution of rubber network stresses can be intensified by interaction with silica fillers. On the other hand, the viscoelastic response and dissipation energy due to hysteresis effects can be also enhanced by adsorption and stick-slip motion of PDMS polymer chains on the silica surface. Mechanical deformations of PDMS polymers have been studied for a model contact area with silica surface in the terms of stress-strain curves, which have revealed strain-induced stress softening in silica filled PDMS rubber. Internal friction in the system was considered as a result of rearrangement of the molecular structure under applied load and subsequent sliding of chains, past each

other. It was shown that presence of silica filler leads to decrease segmental mobility and hence increased viscosity of PDMS silicones. Results of the computation study have been supported by different experimental techniques, including GPC before and after mixing and solid state ^1H NMR T_2 -relaxation studies of the immobile and mobile PDMS layers on the silica surface.

Моделирование центров адсорбции молекулярного кислорода на поверхности оксидных материалов

Белякова Л.А. , Ляшенко Д.Ю. , Бесараб Л.Н.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, Украина

Химическое моделирование центров адсорбции молекулярного кислорода на поверхности оксидов металлов имеет несомненный интерес как возможный путь создания активных катализаторов для реакций окисления органических соединений в мягких условиях (при атмосферном давлении и невысоких температурах). В результате ряда химических и адсорбционных процессов в поверхностном слое кремнезема было осуществлено моделирование центров адсорбции молекулярного кислорода, которые содержали в качестве активной компоненты гемин. С помощью колебательной и электронной спектроскопии, термогравиметрического и элементного анализа, рН титрования, химического анализа поверхностных соединений и весового адсорбционного метода доказано строение центров адсорбции молекулярного кислорода на поверхности оксидных материалов. Геминсодержащие центры адсорбции молекулярного кислорода содержат тетраазамакроциклическое соединение в координационно-связанном состоянии. Роль одного из экстра-лигандов выполняют аминопропильные группы, химически закрепленные на поверхности непористого или макропористого кремнезема. Геминсодержащие центры экранированы друг от друга гидрофобными органическими или кремнийорганическими радикалами. Это исключает образование неактивных димеров или малоактивных ассоциатов гемина. Схемы строения поверхности кремнезёмов, модифицированных гемином, приведены ниже. Установлена взаимосвязь констант депротонирования аминопропильных групп поверхности модифицированных кремнезёмов со строением геминсодержащих активных центров и их каталитической активностью в реакциях окисления органических соединений в мягких условиях. олученные результаты были использованы для синтеза активных гетерогенных катализаторов реакций окисления-восстановления, протекающих в мягких условиях.

N4	NH ₂	NH ₂	NH ₂	NH ₂
NH ₂	NH ₂	N4	NH ₂	NH ₂
NH ₂	NH ₂	NH ₂	NH ₂	N4

N4	Cn	NH ₂	Cn	NH ₂
NH ₂	NH ₂	N4	NH ₂	Cn
NH ₂	Cn	NH ₂	Cn	N4

NH₂ - (CH₂)₃NH₂, N4 - Hemin, Cn - Si(CH₃)₃, C₆H₁₃, C₈H₁₇

В качестве носителя для синтеза катализаторов были использованы неорганические мембранные материалы, имеющие химический состав 70 % Al₂O₃ + 30 % ZrO₂, стабилизированного Y₂O₃. Мембранный материал был предварительно модифицирован дисперсным кремнеземом. Установлено, что кремнезем находится только в приповерхностном слое.

В присутствии дисперсного кремнезема в поверхностном слое мембранного материала приводит к уменьшению размера пор оксидного материала и увеличению его удельной поверхности. Слой модифицирующего кремнезема имеет толщину 30 мкм. При этом неорганическая мембрана с микрофильтрационной способностью превращается в материал с ультрафильтрационными свойствами. Полученные мембранные материалы исследованы в реакциях окисления ароматических углеводородов молекулярным кислородом. Установлено, что атомная каталитическая активность полученных мембранных катализаторов в реакции окисления ароматических углеводородов (кумола и тетралина) молекулярным кислородом в мягких условиях превышает активность индивидуального гемина, а также модельных геминсодержащих кремнеземов в 30-40 раз. Кроме того, снижается оптимальная температура каталитической реакции окисления: от 90 °С для гемина и иммобилизованных на кремнеземе тетраазамакроциклов до 40 °С для геминсодержащей мембраны. При оксигенации на поверхности мембранного катализатора имеет место равновесие O₂ • Fe³⁺ ↔ O₂⁻ • Fe⁴⁺. Это равновесие нарушается при нагревании катализатора и субстрата, при этом снижается скорость каталитической реакции. Поэтому логично предположить, что каталитическая реакция протекает по механизму с переносом электрона. Таким образом, путем химических и адсорбционных превращений в поверхностном слое аморфного кремнезема и на поверхности неорганических мембран, модифицированных дисперсным кремнеземом, осуществлено моделирование центров адсорбции молекулярного кислорода, которые являются каталитически активными структурами в реакциях окисления органических соединений уже при невысоких температурах и атмосферном давлении.

Влияния состояния поверхностного слоя порошинок на усадку и спекаемость гидроксилапатита

Зыман З.З., Глушко В.И., Щербина С.В., Кийко С.М.

*Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
Харьков, Украина*

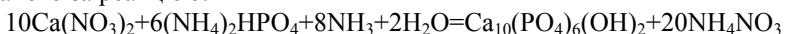
рактическое использование плотной керамики гидроксилапатита (ГА) ограничено из-за ее низкой механической прочности. Однако известно, что механические характеристики такой керамики могут колебаться в широком интервале. Это связано с характеристиками исходного порошка и условиями прессования, сушки и спекания заготовок. В данной работе изучено влияние поверхностного слоя порошинок на процесс спекания прессовок из нанодисперсного порошка. Наиболее распространенным методом Jarcho получают высокодисперсный порошок, частицы которого имеют размеры несколько десятков нанометров. Благодаря большой удельной поверхности (примерно несколько десятков $\text{м}^2/\text{г}$), такой порошок может удерживать значительные количества молекул реакционной среды в качестве адсорбционного слоя. Для увеличения площади поверхности порошка ГА синтезировали по модифицированному методу Jarcho. В результате был получен нанодисперсный порошок с размерами частиц меньше 0,2 мкм. Для изменения состояния поверхностного слоя порошок делили на части и подвергали термообработке в интервале температур от 20 до 200 °С с шагом 20 °С в течении 24 часов каждая. Из термообработанных порошков путем одноосного прессования двумя пуансонами при нагрузке 130 М а изготавливали прессовки в виде цилиндров весом 200 мг. Спекание проводили в муфельной печи при температуре 1150 °С в течении 2 ч. Согласно рентгеновским исследованиям наименее совершенную структуру имеет порошок, высушенный при 20 °С. Об этом свидетельствуют весьма уширенные отражения на дифрактограммах такого порошка. При повышении температуры обработки интенсивность и острота этих отражений увеличиваются, а после контрольной обработки при 1000 °С продукт дает дифрактограмму, свойственную кристаллическому ГА. ИК-спектроскопические исследования показали, что в исходном порошке (сушка при 20 °С) адсорбировано значительное количество молекулярной воды и некоторых примесей. С повышением температуры обработки интенсивность полос поглощения, принадлежащих молекулярной воде и примесям, уменьшается. На основании этих результатов, а также данных о заметной растворимости ГА в воде при комнатной температуре, можно предположить, что на поверхности порошинок ГА имеется адсорбционный слой, который

состоит преимущественно из молекул ГА и сопутствующих продуктов синтеза. С повышением температуры термообработки порошков происходит десорбция воды, а также разложение и десорбция продуктов синтеза из адсорбционного слоя, при этом повышается концентрация ГА в нем. Выше 400 - 450 °С из порошка десорбируются почти все летучие компоненты, что для отдельной порошинки приводит к переходу адсорбционного в аморфоподобный слой ГА на поверхности кристаллического ядра. Керамику ГА получали из порошков, прошедших предварительную термообработку (сушку), прессование и спекание в описанных выше условиях. Определяли изменения пористости и потери массы в процессе усадки и спекания, а также компрессионную прочность готовой керамики. Обнаружили сильную взаимосвязь между состоянием поверхностного слоя порошинок и функциональными характеристиками керамики. В частности, получен существенный практический результат: оптимальными функциональными характеристиками (т.е. наибольшей компрессионной прочностью 150 М а при пористости 4 %) обладает керамика, спеченная из прессовок порошка, высушенного при 100 - 110 °С, а при сушке порошка ниже или выше этого температурного интервала прочность керамики резко уменьшается.

Дослідження сорбційних властивостей гідроксилпатиту

Волощук А.Г., Дійчук В.В., Чекайда А.К.
Національний Університет, Чернівці, Укра на.

Гідроксилпатит- основний фосфат кальцію формули $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ є унікальним функціоналізованим матеріалом, який характеризується високою біосумісністю з живим організмом. За сво м хімічним складом, структурою і властивостями гідроксилпатит (ГА), практично, відповідає нативній кістковій тканині людини, що відкриває широкі перспективи для його використання в травматології, стоматології та ортопедії. Зазначені особливості зумовлюють підвищений науковий інтерес до ГА протягом останніх десятиріч. Однак, сорбційні властивості ГА дослідженні фрагментарно, хоч дана проблема є важливою як в плані біокерамічних імплантантів, так і в плані створення ентросорбентів і носіїв. В даній роботі викладено результати дослідження сорбційних властивостей ГА одержаного за реакцією:



і прокаленого при 1000С протягом двох годин. Згідно результатів рентгеноструктурного аналізу, одержаний продукт характеризується параметрами елементарно комірки: $a=9,352$; $c=6,848$ А0 і молярним співвідношенням Са: Р=1,67. Методом потенціометричного титрування

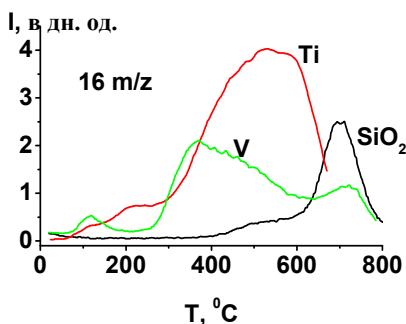
суспензій ГА в розчинах системи HCl – NaOH, визначено рН точки нульового заряду поверхні, яке відповідає 7,56. При цьому, в області рН 2,05-7,56 поверхня ГА заряджена негативно, що робить можливим використання ГА в якості сорбента іонів металів. Методом атомно-абсорбційно-спектроскопі досліджена кінетика сорбції іонів Cd^{2+} , Cu^{2+} , Sr^{2+} і Zn^{2+} із водних розчинів на поверхні ГА. Встановлено, що за рівних умов, величина сорбції симпатно корелює з іонним радіусом елемента і зростає в ряду $Cu^{2+} < Zn^{2+} < Cd^{2+} < Sr^{2+}$.

Синтез та властивості триметилсилільного покриття на поверхні пірогенного діоксиду кремнію модифікованого оксидами ванадію та титану

Дяченко А.Г., Борисенко М.В.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ, Україна

Методами ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії та термопрограмовано мас-спектрометрії (ТДМС) досліджено вплив оксидів титану і ванадію, якими модифікована поверхня пірогенного кремнезему, на процес хемосорбції гексаметилдисилозану (ГМДСН). Діоксид титану фіксується на поверхні SiO_2 у вигляді окремої фази і не піддається подальшим перетворенням. Оксид ванадію при підвищених температурах ($400^\circ C$) деполімеризується з утворенням зв'язків Si-O-V.



Реакція ГМДСН з модифікованими кремнеземами проводилася *in-situ* з ІЧ-спектральним контролем за зміною оптичної густини смуги поглинання 3750cm^{-1} , яка відповідає валентним коливанням силанольних груп. У результаті контакту з парами $[(CH_3)_3Si]_2NH$ на поверхні зразків хемосорбуються $-Si(CH_3)_3$ групи. При цьому в ІЧ-спектрах зникають смуги поглинання структурних

гідроксилів і з'являються смуги з максимумом 2965 та 2907cm^{-1} , що відповідають валентним C-H коливанням. Встановлено, що у процесі хемосорбції ГМДСН на поверхні зразка, що містить оксид ванадію (на відміну від титанвмісного та вихідного кремнезему), відбувається прививка

до поверхні триметилсилільних груп як по вільним силанолам так і з розривом зв'язку Si-O-V. Концентрація хемосорбованих триметилсилільних груп відповідає концентрації силанольних груп вихідного кремнезему. Методом термогравіметричного аналізу підтверджено, що втрати маси при окисленні $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ груп на TiO_2 , V_2O_5 - і вихідних кремнеземах близькі за значеннями. Методом Т Д МС досліджувалися процеси термолізу поверхневих $-\text{Si}-(\text{CH}_3)_3$ груп. Встановлено, що для всіх зразків спостерігається виділення метану (маса 16 m/z), що свідчить про розрив зв'язку Si-C. Значення енергії активації для цього процесу зменшується у ряду $\text{SiO}_2\text{-Ti/SiO}_2\text{-V/SiO}_2$. Таким чином на термічні перетворення хемосорбованих триметилсилільних груп суттєво впливає природа нанесено оксидно фази. присутність оксидів металів сприяє пониженню початково температури розриву зв'язку Si-C в умовах вакууму з виділенням метану при 100-250 °C.

3.2 У И Д

Particle and Pore Size Distribution in Spray-Dried Catalysts.

Assessing Density in Porous Materials

Spano G., Ghezzi R., Girotti G., Venturelli B. and Rivetti F.

Istituto Guido Donegani - Polimeri Europa S.p.A.

Via G. Fauser 4 I-28100 Novara, Italy

The determination of physical and morphological properties of powdered materials is a complex technical matter. When this challenge cope with catalysts, those determinations acquire a paramount importance as such properties can affect performances of the active phase, in terms of molecular diffusion, and can conflict with feasibility of reactoristic solutions and mechanical requirements of the catalysts itself. In this work we report a morphological study carried out on Silicalite spray-dried catalyst, used in Beckmann rearrangement reaction. This is a composite functionalized material made of the zeolitic active phase Silicalite and amorphous silica binder. The interest came from the discrepancy observed in the experimental determination of particle size distribution with two consolidated techniques: optical dispersion and sedimentation size analysis. The lack between the two techniques arises obviously from difficulty in estimating the true powder density, required for the sedimentation analysis, which is further varied (increased) during analysis by permeation of dispersing solvent in the pore system of the catalyst. We found that the relatively large particle size distribution of the

final material coming out from spray-dryer reflects in a significant heterogeneity in particle density of different sieved fractions, the smaller particle showing the higher *particle density*. On the other hand defining density for a porous powder is a quite nebulous problem as, once determined the pore size distribution, one has to assign porous volume in order to assess particle volume, providing all contributions due, for instance, to dead volume arising from packing of the powder are excluded. On experimental ground, taking into account different density definitions, ranging from *chemical (or absolute) to particle and bulk density*, we found many differences among the isolated sieved fractions. *Absolute density* of finer powder is the lowest, in opposition to the evidence cited for *particle density*, and it is likely to ascribe such a behaviour to silica binder as Silicalite is a crystalline material. Such observation is important because let us speculate on spray-drying process in terms of drying and polymerising rate of silica precursor: the smaller is the drop in the oven, the faster will be its drying, causing disorder in amorphous silica arrangement and generating blind voids which are not desirable in catalyst particles.

Studies of the porous structure of polymeric sorbents

Gawdzik Barbara and Maciejewska Małgorzata

Faculty of Chemistry, MCS University, Lublin, Poland

Porous polymers are known with various commercial names and differ in their chemical and porous structures. The most popular in high performance liquid chromatography (HPLC) are macroporous copolymers of styrene crosslinked with divinylbenzene (ST-DVB). These materials are characterized by good mechanical stability caused by the high percentage of cross-linking. The chemical structure of porous polymers depends on the chemical structure of the monomers used, whereas the porous structure is mainly dependent on the copolymerization conditions. Porous copolymers used as stationary phases in HPLC should maintain constant volume and geometry during the changes of mobile phase compositions because porous structure of the stationary phase has a great influence on its chromatographic properties. Unfortunately, porous polymers except some advantages such as resistance to pH changes and unlimited life time have some shortcomings. The main drawback of the polystyrene phases is their sensitivity to solvent changes connected with the presence of micropores in their internal structure. The microporosity of the polystyrene phases is not constant, but can change with the nature of the eluent and sample. The results from inverse exclusion chromatography (EC) measurements indicate that even highly cross-linked polystyrene phases have an open structure caused by the spatial structure of the polymeric matrix. The existence of pores smaller than 20 Å in the internal

structure of the polystyrenes is due to the size of the monomeric divinylbenzene units. These pores allow the solutes to penetrate into the whole polymeric bulk mass. This phenomenon was especially observed when good solvents such as tetrahydrofuran or acetonitrile are used as mobile phases. Under these conditions polymeric net swells and all bonds forming the spatial structure lengthen. In most cases, standard nitrogen adsorption-desorption method used for internal structure characterization of the porous materials does not confirm the above phenomenon. These differences are caused by various determination conditions. Nitrogen adsorption-desorption measurements are made for the polymers in the dry state. In this state polymers shrink and the micropores existing in their structure are not accessible for the nitrogen molecules. In this paper we compare the results of porous structure determinations for the porous copolymers obtained by different techniques of heterogeneous polymerizations. In porous structure characterization three methods are used: inverse EC, nitrogen adsorption-desorption, and small angle X-ray scattering (SAXS). Methacrylate copolymers obtained from divinyl monomers are subjects of determinations.

Формирование пористой структуры и исследование адсорбционных свойств полиметаллалкилсилоксанов (M= Al(III), Cr(III), Fe(III), Ti(IV) и Zr(IV))

Матковский А.К.¹, Юрченко Г.Р.¹, Зуб Ю.Л.¹,
Чуйко А.А.¹, Рески Г.В.², Яронец М.³

¹*Институт химии поверхности НАН Украины, г. Киев, Украина*

²*Институт неорганической химии, университет г. эттинген, ермания*

³*Химический факультет, университет г. Кент, Огайо, США*

Одним из методов синтеза полиэлементорганосилоксанов является реакция обменного разложения между силиконатами щелочных металлов и галогенидами элементов, которые предполагается внедрить в силоксановые звенья. Однако здесь возникает ряд проблем, связанных с тем, что получаемые таким образом гетеросилоксаны обладают низкой гидролитической устойчивостью. В связи с этим оказывается затруднительным введение значительных количеств гетероатомов в кремнийорганическую матрицу, а также воспроизведение ее постоянного химического состава. поэтому нами был предложен новый подход к синтезу полиметаллалкилсилоксанов (МАС). Его суть состояла в том, что в качестве "строительных блоков" использовались алкилсиланолятные комплексы металлов на основе метилсиликоната калия, соответствующего формуле $K_3[O_3SiCH_3]$, и хлоридов железа с последующим введением жидкого стекла в качестве источника "неорганического" кремния. Анализ

спектров ^{29}Si ЯМР растворов метилсиликоната калия показал, что в них превалирует одна структура - это анион $\text{CH}_3\text{SiO}_3^{3-}$, в отличие от растворов дигидроксиметилсиликоната натрия $\text{Na}[(\text{HO})_2\text{OSiCH}_3]$, для которых характерно существование несольких типов структурных единиц. Однако, по сравнению с силиконатами, содержащими гидроксогруппы, у $\text{K}_3\text{O}_3\text{SiCH}_3$ практически отсутствует тенденция роста силоксановых цепей, и, как следствие, склонность к гелеобразованию. В связи с этим введение в реакционную систему жидкого стекла в качестве структурообразователя имеет особое значение. Состав реакционной смеси готовился таким образом, чтобы грамм-атомные отношения кремния, содержащего метильную группу, к кремнию, не содержащему таковой, составляло 1:1. При меньшем содержании "неорганического" кремния гелеобразование не происходило. Суммарное атомное отношение кремния к металлу составляло 4:1 в случае Al, Cr, Fe(III) и 8:1 в случае Ti и Zr(IV). Синтез проводился в водной среде при pH, равном 10-12, так как на примере железа(III) было показано, что при значениях pH ниже 7 удельная поверхность образцов уменьшается. Отмывка гидрогелей велась двояко: или до отсутствия хлорид-ионов в промывных водах, или до отсутствия в них катионов натрия. Учитывая, что в ряде случаев наблюдалось мгновенное образование гелей, использовалось охлаждение реагирующих растворов, а также их разбавление. Следует отметить, что методики синтеза МАС на основе алюминия и титана имели свои особенности. Анализ результатов элементного анализа МАС показал, что ни в одном случае не происходило увеличение отношения Si:M в процессе синтеза. В этом состоит преимущество предложенной методики по сравнению с аналогичными, проводимыми в водной среде путем гелеобразования. Однако, отметим, что в случае AlMC преимущественно отмывается кремнийорганическая составляющая; возможно, за счет большего сродства алюминия к неорганическим силикатным структурам по сравнению, например, с хром и железосодержащими МАС, для которых характерно формирование ксерогелей с большим количеством кремнийорганической компоненты. Структурно-адсорбционные характеристики, рассчитанные из изотерм адсорбции n-гексана, показывают, что, например, AlMC и CrMC обладают близкими значениями параметров пористой структуры, несмотря на различия в химическом составе. Мы полагаем, что в этом случае либо фрагменты, образующие структуру ксерогелей, близки по размеру, либо их различие компенсируется действием капиллярных сил сжатия в процессе формирования структуры на стадии сушки. В случае же полиферрометилсилоксана возможно увеличение жесткости каркаса за счет большего количества гидрофобных участков в структуре геля. Вместе с тем не исключено, что структурообразующие первичные частицы имеют также

большие размеры, чем в случае АМС и СгМС. Таким образом, предложена простая в препаративном плане методика синтеза полиметаллорганосилоксанов, позволяющая получать сорбенты с развитой пористой структурой и относительно высоким содержанием металла в силиксановой матрице.

Ю.Л.З. благодарит фонд DAAD (Германия) за поддержку этой работы.

Влияние пористой структуры TiO_2 на его активность в реакциях фотокаталитического выделения водорода из водно-спиртовых растворов, окисления паров ацетона и этанола

Яцкив В.И., Коваленко А.С., Гранчак В.М., Ильин В.Г., Кучмий С.Я.
*Институт физической химии им. Л. В. Исаржевского НАН Украины,
Украина, 03039, Киев-39, просп. Науки, 31*

Функциональность оксидных фотокатализаторов редокс-процессов, в том числе на основе диоксида титана, связана с их полупроводниковыми свойствами, а именно протекающими процессами переноса и разделения генерированных под действием света электрон-дырочных пар. Вероятно, наиболее оптимальными для осуществления переноса зарядов могут быть непористые материалы, которые характеризуются упорядоченной кристаллической структурой с минимальным количеством дефектов. Однако, для эффективного протекания фотокаталитических процессов в газовой фазе, в частности процессов минерализации органических загрязнителей воздуха, может иметь преимущества пористая структура полупроводникового фотокатализатора, которая позволяла бы проводить предварительное адсорбционное концентрирование органических соединений на его поверхности. Задачей данной работы является исследование влияния пористой структуры диоксида титана на его фотокаталитическую активность. В качестве исходного материала использовали рентгеноаморфный TiO_2 , полученный гидролизом тетрабутоксид титана в изопропанол, который после промывки и высушивания характеризовался величинами $S_{\text{ВЕТ}} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$ и $V_S = 0,2 \text{ см}^3/\text{г}$. Фотокаталитическая активность такого образца в реакциях фотохимического выделения молекулярного водорода из водно-спиртовых растворов, а также окисления ацетона и этанола в газовой фазе оказалась очень низкой, что может быть следствием наличия в его составе незначительного количества фотоактивной анатазной модификации. Методами рентгенофазового анализа и адсорбции изучено влияние температуры и времени прокаливания на структурно-сорбционные свойства исходного пористого образца TiO_2 . оказано, что увеличение температуры

прокаливания в интервале от 100 до 500 °С приводит к существенному повышению содержания анатаза (до 90 вес.% по данным РФА) и понижению $S_{\text{ВЕТ}}$ и V_S до 50 м²/г 0,14 см³/г соответственно, что в значительной степени сказывается на изменении их фотокаталитической активности.

родолжительность прокаливания не меняет характера температурной зависимости рассмотренных структурно-сорбционных параметров образцов. Установлено, что скорость фотокаталитического выделения молекулярного водорода из водно-спиртовых растворов в значительной степени зависит от температуры прокаливания исследованного TiO₂, причем характер этой зависимости существенно изменяется при облучении реакционной смеси светом разной интенсивности. Из сравнения полученных результатов со структурно-сорбционными характеристиками образцов следует вывод, что особенности протекания данного фотохимического процесса в значительной мере определяются структурно-сорбционными характеристиками исследованного фотокатализатора. Зависимость скорости газофазного фотокаталитического окисления ацетона и этанола от температуры прокаливания образцов характеризуется ее возрастанием в диапазоне 100 – 200⁰ С, наличием максимума для образцов, прокаленных при 200⁰ С (для которых наблюдается наибольшая пористость: $V_s = 0,28 \text{ см}^3/\text{г}$) и снижается при дальнейшем увеличении температуры (Рис).

Сопоставление фотокаталитической активности и структурно-сорбционных характеристик исследованных образцов свидетельствует о том, что определяющее значение для эффективного газофазового фотоокисления, кроме собственной фотокаталитической активности, имеет также пористость фотокатализатора, в частности величина удельного объема пор. олученные результаты показывают, что для более целенаправленной разработки и прогнозирования эффективности окисдных фотокатализаторов газофазного окисления органических соединений (потенциальных загрязнителей воздуха) требуется учет особенностей их пористой структуры.

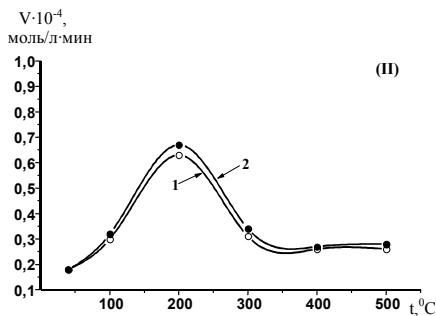
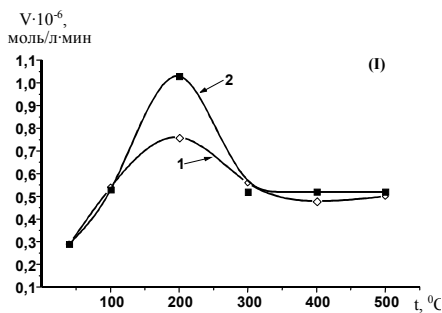


Рис. Зависимость скорости фотохимического окисления паров ацетона (I) и этанола (II) от температуры и времени прокаливания пористого TiO_2 .

Влияние термовакуумной обработки на сорбционные свойства пористых стекол с различным размером пор

Филистеев О.В., Воронцов Б.С., Сафронов Н.

640669, Россия, Курган, ул. оголя, 25, filisteev@infocentr.ru

Пористые стекла являются кремнеземными сорбентами с хорошо регулируемой структурой пор и находят применение в хроматографии, и для иммобилизации биологически и каталитически активных веществ. В отдельную группу (пористые стекла–молекулярные сита (СМС)) выделяют пористые стекла, размер пор которых соизмерим с размером сорбируемых молекул. Эти стекла обладают большей химической и термической инертностью по сравнению с широко распространенными молекулярными ситами – цеолитами. Другим важным преимуществом пористых стекол-молекулярных сит является возможность плавного и тонкого регулирования размера пор. Сфера использования пористых стекол в настоящее время ограничивается недостатком знаний о механизмах сорбции на их поверхностях, особенностях образования и разрушения гидратно-гидроксильного покрова, температурных интервалах десорбции воды и деструкции гидроксильного покрова. Наличие развитой нанопористой структуры у СМС значительно усложняет их исследование, и, как показывает опыт, требует комплексного подхода, с сочетанием различных методов исследований, позволяющих адекватно описывать процессы, проходящие на поверхности этих материалов. В докладе приведены результаты исследования зависимости удельного содержания воды (α , моль/кг) в пористых стеклах с различным радиусом пор (r_p) и теплот их смачивания ($Q_{см.}$, Дж/г) водой, метанолом, этанолом и изопропанолом от температуры термовакуумной обработки ($T_{пр.}$). Зависимость содержания воды от температуры определяли термогравиметрически на дериватографе Q-1500, а теплоты смачивания по разработанной нами методике на калориметре с анизотропным датчиком теплового потока. В результате исследования было установлено, что в результате термовакуумной обработки пористых стекол до характеристической температуры T_1 происходит удаление физически и координационно связанной воды. В результате увеличиваются теплоты смачивания спиртами и водой и адсорбция паров этих веществ вследствие специфического взаимодействия их молекул с освободившимися адсорбционными центрами. Для пористых стекол значение T_1 больше чем у

кварца и возрастает с уменьшением эффективного размера пор. В интервале от T_1 до T_2 происходит дегидроксилирование поверхностных силанольных групп, что приводит к гидрофобизации поверхности и соответствующему снижению сорбционной активности по отношению к указанным веществам.

при температурах $>T_2$ (уменьшающейся с уменьшением размера пор) происходит закрытие пор и существенное уменьшение активной поверхности исследуемых пористых стекол. На основании установленных закономерностей по влиянию термовакuumной обработки на изменение состава гидратно-гидроксильного покрова и сорбционно-структурных характеристик пористых стекол разработаны методики разделения смесей этанол-вода, этанол-ацетон.

Porosity Characterization of surface bonded Antimony on Silica – Zirconia mixed oxide

Zaitseva Galina ^a Gushikem Yoshitaka ^b and Strelko Vladimir

^aNational medical university, Kyiv, Ukraine

^b Instituto de Qu mica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, Brasil
Institute of Sorption and Endoecology Problems, Kyiv, Ukraine

Surface bonded antimony (V) oxide on silica-zirconia mixed oxide (Si,Zr,Sb) has been prepared in two steps. At first a series of silica-zirconia mixed oxides (Si,Zr) were obtained by sol-gel method where the zirconium content was varied from 8 to 15 wt%. Next, they were modified in similar conditions by $SbCl_5$ aqueous solution. Specific surface area (S_a) of materials obtained was calculated by the BET method and the external surface area (S_{ext}) - by the t-plot. Cumulative surface area of pore (S_p) was obtained from MP-method data. Micropore volume (V_{mp}) was estimated by the MP, t-plot and Horvath-Kawasoie (H-K) methods. The average micropore size (radius R_{mp} or diameter D_{mp}) and the pore size distribution were evaluated by the H-K and MP methods. Typical Langmuir type I isotherm adsorption are observed, which indicates the creation of a large amount of ultramicropores. The adsorption amounts of N_2 on all examined samples increased little as the relative pressure increased in the range above $p/p_0 > 0.05$, suggesting that external surface areas of samples was small. The shape of the nitrogen isotherms of Si,Zr and Si,Zr,Sb samples obtained at low pressure indicates the presence one group of micropores. The specific surface areas, between 649 and 276 $m^2 \cdot g^{-1}$, and average pores diameter, between 0.64 and 0.78 nm were obtained. The internal surface areas of Si,Zr,Sb mixed oxides are increased compared to initial Si,Zr oxides and come to 460-300 $m^2 \cdot g^{-1}$. S_{BET} and S_{MP} were decreased with increasing of Zr contents in silica-zirconium mixed oxides. Value of micropore volumes (V_{mp}) estimated by the MP, t-plot and H-K methods are in the good

agreement and the change in V_{mp} showed a similar trend with surface area. The pore size distribution indicated that the contribution of ultramicropores to the micropore volume of the material obtained are significant.

3.3 Ч Ж ДИ

Спектральне дослідження комплексів Pd(II) та Cu(II) на поверхні кремнеземів, модифікованих гетероциклічними амінами

Барабаш Р. М., Костенко Л. С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Кремнеземи, модифіковані аналітичними реагентами, мають високі комплексоутворюючі властивості, тому знаходять використання в аналітичній хімії. Для коректного використання процесів комплексоутворення на поверхні необхідно знати склад, а часом і будову комплексів. Метою роботи було комплексне використання методів ІЧ та електронно спектроскопії для вивчення комплексів Pd(II) та Cu(II) на поверхні кремнеземів, модифікованих гетероциклічними амінами. Для підвищення інформативності та вивчення термохімічно поведінки закріплених комплексів були вивчені ІЧ-спектри зразків при х вакуумуванні в інтервалі температур 30-250°C. Нами було досліджено комплекси Pd(II) та Cu(II) з ковалентно імобілізованими аналітичними реагентами 2- та 8-метилхіноліном, закріпленими на поверхні амінопропілаеросилу (2-МХА А та 8-МХА А). Комплекси виділяли з ДМФА, СН₃CN, СН₃ОН та ацетону. В ІЧ спектрі 8-МХА А при 1502 см⁻¹ (2-МХА А при 1507см⁻¹) знаходиться вузька смуга, що відповідає $\nu_{C=N} + \nu_{C=C}$ коливанням в гетероциклічному кільці. Для закріплених комплексів спостерігається зміщення до 1516 см⁻¹ та розщеплення. Для 2-МХА А смуга валентних коливань аміногрупи (3292 см⁻¹) при комплексоутворенні теж зміщується та розщеплюється (3356 та 3447 см⁻¹). Це вказує на бідентатне зв'язування металів лігандами за рахунок атомів азоту аміногрупи та хінолінового ядра. Комплекси складу ML₂: В СДВ закріплених комплексів паладію (II) відсутні смуги поглинання у видимій частині спектра, що вказує на утворення на поверхні 8-МХА А плоско квадратних комплексів складу [Pd(МХА А)₂]. Для комплексів міді з 2-МХА А характер смуг СДВ вказує на присутність принаймі двох ізомерів ML₂. ри надлишку закріплених лігандів спостерігається смуга поглинання при 18000 см⁻¹, яка вірогідніше за все є смугою d-d переходу закріпленого плоскокватратного комплексу. В СДВ комплексів міді з 8-МХА А при

$C_m/C_L < 1/2$, спостерігається лише одна широка смуга при 12600 см^{-1} , положення яко не змінюється при зміні концентрацій металу. В цьому випадку утворюються тетраедрично викривлені комплекси $[Cu(8\text{-MXA A})_2]$.

Комплекси складу ML Формально співвідношенню $M:L=1:1$ можуть відповідати дві можливі структури. В спектрах комплексів міді зі співвідношенням $Cu:MXA A=1:1$, спостерігаються дві смуги поглинання при 25000 см^{-1} та 12000 см^{-1} . В СДВ комплексів складу CuL_2 (L - 2- і 8-MXA A) теж присутня смуга при 12000 см^{-1} (11800 см^{-1} для 2-MXA A), що вказує на утворення комплексного катіона $[Cu(MXA A)_2]$. Смугу при 9000 см^{-1} можна віднести до d-d переходу тетраедричного комплексного аніона $CuCl_4$, в той час як смуга при 25000 см^{-1} відноситься до смуги переносу заряду $CuCl$. Отже, мідь з 2- і 8-MXA A ($M/L=1:1$) утворює комплекси складу $[CuL_2][CuCl_4]$. Для комплексів паладію, виділених з ДМФА, поряд зі смугою при 30000 см^{-1} (PdN_4), присутнє поглинання при 21200 см^{-1} , характерне для хромофора $PdCl_4$, яке проявляється в спектрі у вигляді плеча. Закріплені координаційні сполуки паладію(II), виділені з ДМФА при $C_m/C_L=1$ мають склад $[Pd(MXA A)_2][PdCl_4]$.

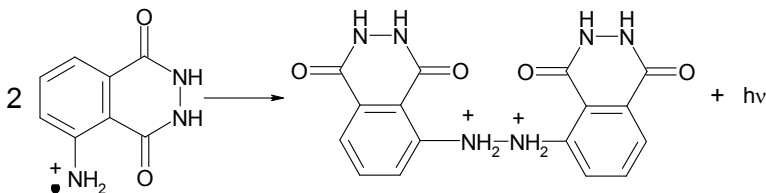
Електрохемілюмінесценція діазотованого 3-аміно-фталгідразиду

Ковальчук Є. ., Решетняк О.В., Ковалишин Я.С., Ференц В.М

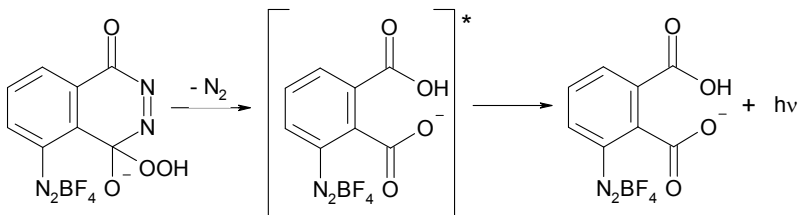
Львівський національний університет імені Івана Франка, м. Львів, Укра на

Не дивлячись на величезну кількість робіт присвячених вивченню електрохемілюмінесцентного свічення (ЕХЛ) 5-аміно-2,3-дигідро-1,4-фталазиндіону (люмінолу), не існує єдино загальноприйнято думки щодо механізму його виникнення та природи емітера випромінювання. Однак чітко встановлено, що визначальним у виникненні люмінесценції є наявність у структурі люмінолу гідразидного кільця, оскільки його метилювання у різних позиціях призводить до повного зникнення люмінесценції. Нами встановлено, що інтенсивність ЕХЛ люмінолу у водних боратних буферних розчинах залежить не лише від величини електродного потенціалу та рН розчину, але й від природи замісника у бензеновому ядрі. Зокрема інтенсивність випромінювання діазотово похідно люмінолу (ДАЛ) на порядок нижча порівняно з вихідною сполукою. Інтенсивність свічення залежно від потенціалу електрода має два максимуми, а саме: перший – при $0,4\text{--}0,6\text{ В}$ та другий – при $\varphi \geq 1,2\text{ В}$, які співпадають з максимумами струму на циклічних вольтамперограмах. ерший максимум струму (при $0,4\text{--}0,6\text{ В}$) може бути віднесений до окиснення аміно-групи ароматичних амінів, тоді як інший – до окиснення гідразидного кільця люмінолу продуктами окиснення

молекул води. Мало інтенсивна ЕХЛ ДАЛ при $\varphi=0,4-0,6$ В правдоподібно пов'язана з окисненням непрореагованого (під час діазотування) люмінолу по місцю аміногрупи з утворенням катіон-радикального інтермедиату. Саме подальша рекомбінація катіон-радикалів і є джерелом емісії світлових потоків



Оскільки кількість непрореагованого люмінолу незначна, то інтенсивність ЕХЛ, що пов'язана з його окисненням, також є низькою. Свічення при вищих потенціалах зумовлене взаємодією радикального інтермедиату електрохімічного окиснення ДАЛ за N-N зв'язком та молекулярним киснем з утворенням α -гідроксипероксиду, що є ключовим компонентом у виникненні свічення. Його подальший розклад призводить до вивільнення молекул азоту і утворення діазофталату у збудженому стані. роменева дезактивація збудженого діазофталату є причиною свічення:



Катодна поляризація платини, однак в апротонних розчинах ДАЛ, також супроводжується електрохемілюмінесценцією, зумовленою рекомбінацією вільних радикалів – продуктів відновлення ДАЛ по місцю діазогрупи. Отже електроліз ДАЛ є джерелом ЕХЛ як при анодній поляризації платинового електрода в результаті окиснення гідразидного кільця, так і при катодному відновленні по місцю діазогрупи.

IR experimental and theoretical study of structure and interactions of supramolecular co-ordination polymers

Nikitina E. , ¹Razumov V., ²Brichkin S. ²

¹ *Institute of Applied Mechanics, Russian Academy of Sciences, Moscow Russia,*

² *Institute of Problems of Chemical Physics, Chernogolovka,
Russian Academy of Sciences, Russia*

The rapidly growing area of supramolecular functionalized materials and the construction of polymeric arrays is of a great current interest. Co-ordination polymers based on the interaction of metal cations with organic ligands gave a rise to a wide variety of one-, two- and three-dimensional structures. Understanding the relationship between the microscopical structure of the molecular building blocks and that of the supramolecular entity formed via self-assembly of those blocks is the key to controlled design of this new kind of supramolecular materials.

In the presented study the problem has been examined within IR study including both the experimental and theoretical (quantum-chemical) approaches. Microscopical models were constructed to clarify experimentally obtained regularities in IR spectra of Ag(I)- bipyridyl ethylene (BPE) co-ordination polymers, so that a computational vibration spectroscopy gave a basis for interpretation and assignment experimentally obtained results. This complex study revealed some peculiarities in the structure and interactions in the system of BPE polymeric compounds of Ag(I). It was obtained that the structure of such supramolecular materials is governed by superposition of the discrete non-covalent intermolecular contacts. A common structural motif of linear chains of alternating Ag ions and linking BPE ligands was confirmed for one-dimensional structures. A number of different kinds of interatomic interactions including aromatic $\pi\cdots\pi$ stacking, $\text{Ag}^+\cdots\text{Ag}^+$, and $\text{Ag}^+\cdots$ aromatic interactions has been considered for two-dimensional band-like structure of BPE compounds of Ag(I). A compromise between various interactions of different types was revealed in IR spectra study. A special study of the binding energy in the row of co-ordination oligomers has been also performed to confirm IR spectra results. The results of the presented study illustrated how combination of supramolecular interactions of one-dimensional chain-like co-ordination polymers can affect the structure of the supramolecular entity.

The technique of native structure defense at dealumination of nay zeolite with edta, studed over ft-mir spectra

Zhdanov S.P.¹, Titova T.I.², Kochetkova E.I.², Lapshin A.E.¹, Shubaeva M.A.¹

¹ *Institute of Chemistry of Silicates, Russian Academy of Sciences, St.-Petersburg*

² *Institute of Physical Chtmistry, Russian Academy of Sciences, Moscow*

The prime consumption of thermosteaming and/or chemical dealumination (DA) of high-silica zeolites (with $Si/Al > 2$), subordinated to the conventional technology methods applies to general DA algorithm(degradation/ synthesis), within which ***a boundary native process*** stabilizes structure of DA product, reinforcing its resistance to thermo-, hydro- and/or acid-decayed treatments. The unsolved question ***DA stabilization dynamics*** does not obstruct their application in material/functional synthesis of intensified structure properties due to disposition of the process at first the evolution scheme: *degradation/synthesis*→*structure*→*properties*. System solution of the direct synthesis task is secured by power technology algorithm: *input*→"*black box*"→*output*, where the above native mechanism works as "black box" of transformation of the primary structure properties in their intensified analog. In result of use of the technology scheme "quality" of native system evolution solution natively inverts in "that" of framework building of DA product, determining so native "quality" of its properties. The above blank, concealed within DA mechanism, which is defended in turn over power evolution solution is converting into evident hidrance at following stage of DA consumption: in converse system tasks of synthesis of DA products with bespoke functional properties. Inversion here of prime priority of direct task (material/ functional into functional/material one) as a power contra evolution diversion within direct task defrauds the technology scheme from its ex-evolution content as well as "ex-quality" of its evolution direct solution. The diversion within converse task is averted formally by parallel connection of direct and indirect technology chain in common cyclic scheme of the functional/material solution: degradation/synthesis = structure = properties, where the exacted solution evolves through a series of its functional/ material intermediates (so called functioning materials). The latter are strapped gradually by screw synthesis/selection operation to bespoke function of DA outputs (in their limited material form). The "quality" weakness of the complicated formalized solution is self-revealing over structure-functional instability of the intermediates during their exploitation, manifested in form of "lassitude" and/or "aging " of their output properties up to critical outbreak self-destruction. As alternative of the artifical mode of applied DA evolution advances gradually direct nature-scientific methodology of synthesis/cultivation of native material/ functional properties of DA products. This mode is based on studying

native techniques of structure stabilization of the above zeolites in various DA methods. In the present work the DA mechanism with EDTA of NaY zeolite was studied by FT-MIR spectra, supported by X-ray patterns, element chemical analysis, as well as adsorption isotherms of water at 298K. As initial sample was taken a synthesized sample of NaY with Si/Al=2.56. Its dealuminated forms with Si/Al<5 were produced by treatment with EDTA water solutions (at 298 and 373 K) and calcined then in vacuum (up to 1273 K). IR technique was used by mode of IR light of transmission and directed diffusion scattering (DDS) over fields of framework vibrations as well as adsorbed water. The revealed new bands at 900-950, 1090, and 1200 cm^{-1} were identified as vibrations of DA

[$\equiv \text{Si-O}(\text{H}, \text{Na}, ^+ \text{Si} \equiv)$]-type neogenic defects, which arised due to destruction of framework bonds [$\equiv \text{Si-O}(\text{Na})\text{-T} \equiv$], where $\text{T}=\text{Si}, \text{Al}$ as well as reconstruction of the above terminal groups up to forming of the strained siloxane bonds and transforming of the latter in normal ones. It was observed, what with DA size increase, the adsorbed water absorbance in transmission spectra decreases and stays constant in TDS. The fact was interpreted as disposition of DA defects in surface shells of microcrystals. The finding shows up a special extracrystalline type of structure defense in contrast to intracrystalline one at thermosteaming DA. The main and specific features of the DA were recognized over their influence on hardening and hydrophobity structure. Model was advanced, according to which chelation of [$\text{Na}^+, \text{AlO}_4^-$]-nodes be EDTA molecules goes at the solution crystal boundary with forming so called "hydroxyl nests" (nuclei of secondary pores). Their mild dehydration (at 373-473 K) removes from zeolite framework a part of oxygen atoms, forming the secondary pores and strains of [$\equiv \text{Si-O}^- \text{-}^+ \text{Si} \equiv$]-type, annealed then in vacuum. The bonding silica cover acts as chemical protector of zeolite microcrystals.

Генерационные и спектрально-люминесцентные свойства систем (поли)метакрилат – соль металла – ксантеновый краситель.

Вайтулевич Е.А., Еремина Н.С., Копылова Т.Н., Мокроусов Г.М., Самсонова Л.Г., Светличный В.А.

Томский государственный университет, Томск, Россия

Люминесцирующие прозрачные окрашенные полимеры перспективны для применения в качестве лазерно-активных сред, материалов для записи и обработки информации, люминесцентных солнечных концентраторов и др. Однако, используемые в настоящее время материалы имеют ряд недостатков, которые ограничивают их применение в лазерной, электронной и световой технике. В частности, остаются не достаточно изученными

вопросы о влиянии среды на спектрально-люминесцентные и генерационные свойства подобных полимеров. Целью настоящей работы явилось выявление взаимосвязи между составом полимеризуемых композиций на основе метилметакрилата, красителя и соли s-, d- и f-металла и спектрами поглощения, люминесценции и генерации, а также влияние природы и количества ионов металла на растворимость красителя и фотостойкость получаемых композиций. Нами исследованы жидкие и твердые растворы ксантовых красителей (родамина 6Ж и родамина С) в метилметакрилате и смеси метилметакрилата с метакриловой кислотой (9:1). Синтез полимеров проводили путем блочной радикальной полимеризации без доступа воздуха под воздействием УФ-излучения, в присутствии карбонилсодержащего фотоинициатора. Люминесцентные свойства систем изучали при лазерном, ламповом и светодиодном возбуждении на комплексе КСВУ-23 и спектрофлуорометре Hitachi 850. Генерационные характеристики жидких и твердых растворов красителей модифицированных и не модифицированных солями изучали при лазерном возбуждении. Лазерная накачка осуществлялась излучением второй гармоники неодимового лазера ($\lambda=532$ нм) и эксиплексным ХеСl лазером ($\lambda=308$ нм) в поперечном варианте возбуждения при использовании кюветы длиной 10 мм (в случае жидких составов) и полированных плоскопараллельных твердых образцов (10Ч1545 мм). Электронные спектры регистрировали на спектрофотометре SPECORD M40. Введение красителя в полимеризуемый, оптически прозрачный от 300 нм состав приводит к появлению в видимой области спектра полос поглощения, соответствующих полосам поглощения красителя. Красители ксантевого ряда слабо растворимы в ММА (не более 10^{-3} моль/л). Овысить более чем на порядок растворимость красителя удалось путем добавления к раствору метакриловой кислоты и/или добавок солей металлов. Исследовано влияние природы и содержания ионов металлов на физико-химические (растворимость, скорость полимеризации) и спектральные свойства полимеризуемых систем. Модифицирование солями растворов красителей в ММА и ММА с метакриловой кислотой приводит к усилению и изменению их цвета и росту люминесценции. В электронных спектрах появляются дополнительные полосы поглощения, а в спектрах флуоресценции наблюдается увеличение интенсивности полос люминесценции и незначительное смещение области поглощения. Слабая люминесценция полимерных растворов, содержащих только родамин, обусловлена присутствием в растворе не протиссоциировавших молекул красителя. Установлено, что введение в систему частиц, повышающих полярность растворителя, таких как соли (ионы) металлов, способствует повышению интенсивности люминесценции. Исследованы фотостабильность (квантовый выход фотораспада), К Д генерации, ресурс

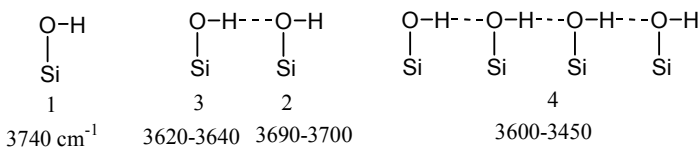
работы активных сред, а также влияние природы модифицирующих добавок (иона металла) на эти характеристики. Выявлено, что добавки солей металлов повышают фотостабильность красителя в 1,5-2 раза, при этом тушения люминесценции не наблюдается. Увеличение фотостабильности усиливается в ряду s-, d-, f-металл. Исследован ресурс работы активных сред жидких и твердых композиций (число лазерных импульсов, выдерживаемых образцами до разрушения), относительно систем, содержащих только краситель. При добавлении ионов металлов он увеличивается в зависимости от природы иона. Например, введение солей переходных элементов повышает ресурс работы примерно в 1,5 раза, а при добавлении солей РЗЭ – в 2-3 раза. Проведенные исследования свидетельствуют о перспективности модифицирования полимерных композиций с ксантоновыми красителями солями металлов. Полученные материалы можно использовать в качестве лазерноактивных сред, а также для изготовления защитных отражателей для светодиодов и декоративных изделий.

Distinguishing the Silanol Groups in Silica Based Materials by Vibrational Spectroscopy. A Quantum Chemical Study.

Savransky L.I, Zaitsev V.N.

*T. Shevchenko university of Kyiv, Chemistry Dpt,
Volodymyrska 64, Kyiv, 01601 Ukraine.*

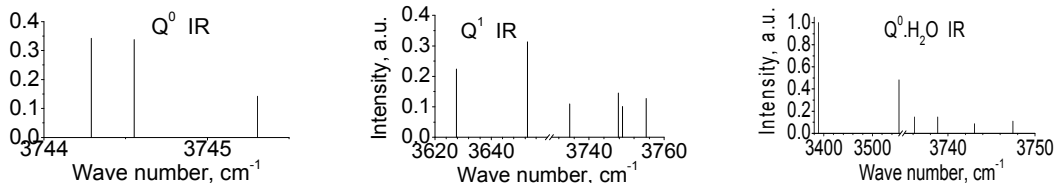
Adsorptive properties and different chemical reactions of functionalization of silica based materials depend first of all on type and concentration of silanol groups. FTIR is often used method for identification and distinguishing of silanols. But there are many uncertainties in assigning of experimental spectral vibrational bands (IR and Raman) to definite silanols vibrations. For example, prof. J. Chen and colleagues distinguished absorption maxima for 4 types of silanols (Angew.Chem.Int.Ed.Engl. 1995, 34, No. 23/24, 2694):



1 – isolated silanols; 2 (3) – O (H) atom forms a hydrogen bond with a H (O) atom of adjacent silanol; 4 – both, O and H atoms form hydrogen bonds with H and O atoms of adjacent silanol.

In this work vibrational spectra of model clusters Q^0 ($\text{Si}(\text{OH})_4$); Q^1 ($(\text{OH})_3\text{Si-O-Si}(\text{OH})_3$); $Q^2\text{Lin}$ [$(\text{OH})_3\text{Si-O-}]_2\text{Si}(\text{OH})_2$; $Q^2\text{Cycl}$ [$-\text{O-Si}(\text{OH})_2-$] $_3$; Q^3 [$(\text{OH})_3\text{Si-O-}]_3\text{Si}(\text{OH})$]; Q^4 [$(\text{OH})_3\text{Si-O-}]_4\text{Si}$]; $Q^0\cdot\text{H}_2\text{O}$; $Q^0\cdot 2\text{H}_2\text{O}$; dimer $Q^0\cdot Q^0$ and some others have been calculated. Ab initio hybrid HFR/DFT method with 6-31G(d) basis set and B3LYP exchange-correlation functional was used for force field calculation.

Some calculated IR spectra are shown below.



Spectral band of O-H valence vibration of several absolutely identical free silanol groups due to coupling split into some bands. In the case of $\text{Si}(\text{OH})_4$ there are four bands in diapason 3744-3747 cm^{-1} , in the more complicate case Q^1 six identical silanols give two bands in diapason 3620-3650 cm^{-1} and four bands in diapason 3730-3760 cm^{-1} . Addition of water molecule to $\text{Si}(\text{OH})_4$ and hydrogen bonds formation changes O-H bands position more radically. Low frequency bands appear at 3389 and 3555 cm^{-1} . Analysis of forms of vibrations of this cluster shows that all O-H (silanol and water) vibrations give contribution in each band. Calculations carried out in this work show: 1) silanols of type 1, 2, 3 (see above citation) cannot be identified with frequencies given by prof. J. Chen and colleagues. Such frequencies can be observed for isolated silanols as is shown on figure above. 2) Hydrogen bonds formation causes appearance of bands with frequencies less than 3500 cm^{-1} . 3) Presence of single band in diapason 3740-3750 cm^{-1} indicate not only the presence of isolated silanols in material, but gives evidence of big enough distances between such groups due to lack of coupling.

^{129}Xe NMR of adsorbed xenon and ^1H NMR imaging: new methods to study the diffusion of gaseous hydrocarbons in microporous solid based catalysts

Fraissard J., Bonardet J.L. and Springuel-Huet M.A

Laboratoire SIEN- Chimie des Surfaces. Université Pierre et Marie Curie. Paris. France

^{129}Xe NMR of adsorbed xenon used as a probe is a powerful tool to study the physicochemical properties of microporous solids (zeolites). The highly polarisable Xe atom is very sensitive to its environment, to the free internal volume of pores and to the interactions with other chemical species, in particular to the nature and concentration of a coadsorbed species. This technique can be used to detect variations in the concentration of a coadsorbed species during an adsorption or desorption process. It is then possible to determine intracrystallite diffusion coefficients by simulation of the ^{129}Xe NMR spectra using the concentration profiles, in both the bed and the crystallites, obtained when the diffusion equations are resolved analytically. ^1H NMR Imaging can be used to visualize the progression of molecules diffusing in the zeolite bed and also to determine their intracrystallite coefficients in the simplest cases. However, for the competitive adsorption of several gases, determination of the diffusion coefficients is not enough. We must know the relative distribution of these species in the catalytic bed, especially when the contact time between adsorbant and adsorbate is short. ^1H NMR Imaging gives the time dependence of such a distribution of the coadsorbed gases.

Застосування методу ЯМР ^{27}Al , ^{29}Si високо роздільно здатності для дослідження фізико-хімічних властивостей дисперсних синтетичних цеолітів

ащенко С.О.

Київський національний університет технологій та дизайну, Україна

Фізико-хімічні властивості поверхні синтетичних цеолітів, що утворюються при виробництві каталізаторів і сорбентів на основі природних цеолітів, значною мірою можуть змінюватися в процесі механохімічної активації як за рахунок структурних перетворень, так і внаслідок проведення механохімічних реакцій на поверхні за участю органічних речовин. Тому викликає безперечний інтерес дослідження механохімічних змін структури

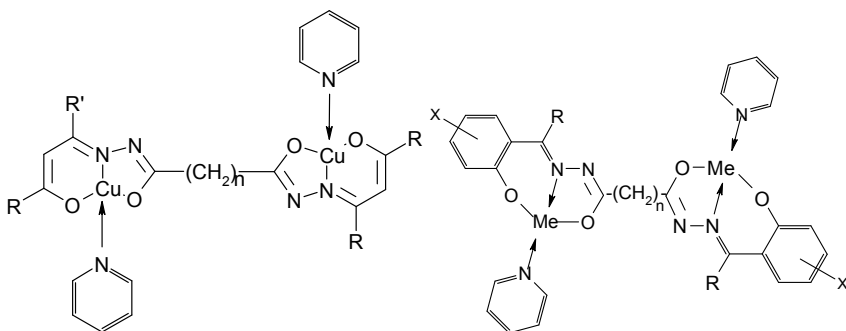
цеолітів з використанням методу ЯМР високо роздільно здатності на ядрах ^{27}Al і ^{29}Si у твердій фазі, який дозволяє одержати додаткову інформацію про стан Al та Si у силікатах. У спектрі ЯМР ^{27}Al синтетичного цеоліту NaX спостерігається тільки одна лінія з хімічним зсувом 56 м.д. відносно $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, значення якого характерні для іонів Алюмінію, що знаходяться в тетраедричній координації за Оксигеном. У спектрі ^{29}Si спостерігається розщеплення сигналу, що вказує на наявність у структурі цеоліту силіцієво-оксигенових тетраедрів з різним складом друго координаційно сфери. Одержані результати порівняно з результатами дослідження процесів декатіонування цеолітів. У цьому випадку, переважно, також руйнуються Si (OAl)–угруповання, що містять підвищені кількості іонів Алюмінію, внаслідок чого має місце вихід із каркасу частини іонів Al^{3+} і утворення в порожнинах структури октаедричних комплексів. Грунтуючись на даних літератури, у дослідженому зразку NaX присутні SiO_4 -тетраедри, що містять 4 [Q^4 (4Al)], 3 [Q^4 (3Al)], 2 [Q^4 (2Al)] і 1 [Q^4 (1Al)] іон Алюмінію в другій координаційній сфері (лінії з хімічним зсувом –85, –89, –94 і –99 м.д. відповідно). В одержаному спектрі, однак, не вдалося зафіксувати лінію, що обумовлена тетраедрами Q^4 (Al). Це, певно, пов'язано з малою інтенсивністю та видаленням дрібнодисперсних фракцій при пробопідготовці. Таким чином, найбільші зміни при механічній дії спостерігаються в елементах структури цеолітів з підвищеним вмістом Алюмінію. риймаючи до уваги ініціюючу роль алюмінійумісних активних центрів у полімеризаційних процесах, що мають місце на поверхні силікатів, урахування цього явища необхідне при розгляді механізму механохімічних реакцій каркасних алюмосилікатів з органічними речовинами.

Спектры ЭПР молекулярных парамагнетиков со слабым антиферромагнетизмом

Шульгин В.Ф., Ларин Г.М., Сарнит Е.А., Мельникова Е.Д., Гусев А.Н.

*Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
г. Симферополь, Украина*

Синтезирована и исследована серия мономерных биядерных комплексов меди(II) с ацилдигидразонами β -дикетоннов (ацетил- и бензоилацетон, трифтор- и гексафторацетилацетон), 2-оксибензальдегидов (салициловый и 2-бромсалициловый альдегид, 2,4-диоксибензальдегид, 2-окси-1-нафтилкарбальдегид), а также 2-оксиацетофенонов (5-H, 5-Cl, 5-CH₃) (n = 1-8):



Состав и строение координационных соединений установлены с привлечением методов элементного и термического анализа, ИК-спектроскопии, ЭР и прямого рентгеноструктурного анализа. В спектрах ЭР растворов комплексов на основе ацилдигидразонов ацетилацетона и малоновой, янтарной, глутаровой, адипиновой кислот зафиксирован изотропный сигнал из семи линий сверхтонкой структуры с константой СТС порядка $45 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$ и $g = 2,095$. Спектр интерпретирован как результат взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами меди ($I = 3/2$) вследствие делокализации спиновой плотности через полиметиленовую цепочку с $n = 1-4$. Оказано, что условием, достаточным для наблюдения обменного взаимодействия данного типа, является $|-2J| \gg 0,02 \text{ см}^{-1}$. Более точные расчеты дают величину $-2J \approx 1-3 \text{ см}^{-1}$. Увеличение n до 5-8 приводит к подавлению обменных взаимодействий и в спектре ЭР комплексов на основе пимелиновой, субериновой, азелаиновой и себаценовой кислоты наблюдается обычный для мономерных комплексов сигнал из четырех линий СТС с $a_{\text{Cu}} = 85 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. К аналогичному результату приводит замена двух метильных радикалов на трифторметильные группы, а также использование в качестве дикарбонильного соединения бензоилацетона. Однако, в спектрах ЭР комплексов на основе трифторацетилацетона с $n = 1-4$ проявляются слабые обменные взаимодействия, приводящие к наблюдению семи линий СТС от двух эквивалентных ядер меди. В спектрах ЭР растворов комплексов меди(II) с бис(салицилиден)гидразами дикарбоновых кислот, а также внутрикомплексных соединений ацилдигидразонов 2-оксиацетофенона при $n = 1-4$ наблюдается изотропный сигнал из семи линий СТС ($g = 2,105-2,112$ и $a = 33-40 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$), обусловленный взаимодействием неспаренного 3d-электрона с двумя эквивалентными ядрами катионов меди за счет делокализации спиновой плотности через σ -связи полиметиленовой цепочки.

Увеличение n до 5-8 приводит к подавлению обменных взаимодействий и в спектрах ЭР наблюдается сигнал из четырех линий СТС с $a_{Cu} \approx 80 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-1}$. Введение в бензольное кольцо салицилиденгидразонов заместителей различной природы снижает границу распространения слабых обменных взаимодействий через полиметиленовую цепочку до трех звеньев. Обменные взаимодействия в комплексах на основе 2-оксиацетофенона инвариантны относительно природы заместителей в бензольном кольце. Интересные изменения наблюдаются в спектрах ЭР растворов комплексов второго типа замороженных при 77 К. Спектры имеют вид, типичный для систем с аксиальной симметрией, но характер сверхтонкого взаимодействия, которое обычно проявляется в перпендикулярной ориентации, меняется при увеличении длины полиметиленовой цепочки. Так, в спектрах соединений, полученных на основе малоновой и янтарной кислоты, в перпендикулярной ориентации проявляется сверхтонкая структура из семи линий с половинной константой. При увеличении до $n = 3$ и 4 сигнал параллельной ориентации проявляется уже в виде плохо разрешенной СТС из четырех линий с обычным для мономерных комплексов значением константы сверхтонкого взаимодействия. Дальнейшее увеличение длины полиметиленового мостика не приводит к изменению характера поглощения, а СТС в параллельной ориентации проявляется более четко. Это указывает на то, что слабые обменные взаимодействия между катионами меди через полиметиленовую цепочку наблюдаются и в замороженных растворах, но расстояние, на которое они распространяются, значительно меньше.

ЯМР-зонди для дослідження будови комплексних сполук, іммобілізованих на поверхню твердих тіл

ащенко Є.О.

Київський національний університет технологій та дизайну, Київ, Україна

Обмеженість багатьох фізичних методів, придатних для дослідження іммобілізованих на поверхні твердих тіл лігандів та комплексів на їх основі, висуває у перший ряд імпульсну ЯМР-спектроскопію високої роздільної здатності. Це перш за все твердофазні методики: обертання зразка під магнітним кутом та кросполяризації. Важливу інформацію про склад і будову сполук на поверхні функціоналізованих матеріалів можна одержати при вивченні ЯМР-спектрів розчинів, що контактують з високодисперсними тілами в процесі синтезу поверхневих сполук, та зондуванні іммобілізованих комплексів за допомогою фізично адсорбованих молекул. В останньому випадку для спостереження спектрів високої роздільної здатності необхідно, щоб молекули-зонди швидко обмінювалися з координуваними молекулами

або брали участь у обміні магнітними ядрами. Дану роботу присвячено застосуванню методик полямерно спектроскопі при дослідженні комплексних сполук на поверхні високодисперсних носіїв. Наведено результати вивчення аеросилів, модифікованих нітроген-, оксиген- та фосфор-вмісними лігандами та координаційних сполук на х поверхні з діамагнітними та парамагнітними катіонами (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}). Як зонди застосовували молекули розчинників: вода, ацетон, бензол або молекули розчинних лігандів – етилендіамін, піридин, гексаметапол тощо. Виявлено, що умови спостереження спектрів високо роздільно здатності, параметри яких характеризують кількісний і якісний склад поверхневих молекул, наступні:

1. Наявність фізично адсорбованих молекул здатних швидко, у часовій шкалі ЯМР, обмінюватися магнітними ядрами з досліджуваними хемосорбованими групуваннями.
2. Концентрація фізіосорбованих молекул повинна значно перевищувати вміст хемосорбованих молекул.

На підставі аналізу даних ЯМР встановлено склад комплексів та обговорюється можлива х будова. Для дисперсних носіїв, що містять лабільні протони, за допомогою фізично адсорбовано води, як зонду, показано зв'язок зсуву та кислотно-основних властивостей іммобілізованих групувань.

3.5 Ш

Комплексообразующие химически модифицированные кремнеземы: можно ли прогнозировать их свойства?

Зайцев В.Н.

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

С уходом в прошлое экстракции, ее место заняла адсорбция. Но кроме различия в агрегатном состоянии между растворителями и сорбентами существует другое, менее фундаментальное, но более существенное различие. Органические растворители, которые использовались в экстракции, представляют собой индивидуальные химические вещества или их смеси. Сорбенты же – это материалы. Из этого вытекает невозможность свойств последних. Ранее этого не замечали или не хотели замечать, добываясь однородности по составу носителя,

концентрации иммобилизованного реагента. Считалось, что именно эти параметры наиболее существенны. То есть свойства адсорбента представлялись как сумма свойств носителя и закрепленной фазы. Однако достаточно давно было замечено, что даже в простейших случаях, скажем при твердофазной экстракции на $C_{18}\text{-SiO}_2$, селективность сорбента менялась в зависимости от производителя и даже от партии к партии. Поэтому исследования аналитических характеристик проводили (и проводят до сих пор) на одной партии сорбента. Гарантии в практической применимости полученных данных нет, так как пользователю придется работать с уже другой партией адсорбента. А что говорить о сорбентах, полученных методом сборки на поверхности, которые содержат несколько типов аналитически активных групп. Скажем, промышленно выпускаемый в США адсорбент с привитыми группами 8-оксихинолина, содержит не более 10% этого соединения. В области синтеза, исследования и применения в анализе комплексообразующих химически модифицированных кремнеземов (КХМК) на кафедрах неорганической химии, химии и анализа редких элементов, а затем и аналитической химии Киевского национального университета работы ведутся более 20 лет. Результаты исследований позволили определить основные параметры, влияющие на изменение аналитических свойств органических лигандов при их иммобилизации. Среди них основными являются:

строение закрепленного слоя: характер распределения групп на поверхности, расстояние между ними, конформационная подвижность.

взаимодействие с активными группами носителя.

способ их закрепления на поверхности кремнезема (ковалентный, адсорбционный, ионообменный)

Определены границы применения закона действующих масс и особенности расчета констант равновесий для иммобилизованных соединения. В результате проведенной работы удалось разработать алгоритм по предсказанию некоторых аналитических свойства КХМК с учетом как биографической так и эволюционной неоднородности адсорбентов на основе SiO_2 .

In situ characterisation of oxide-supported metal catalysts by dynamic EXAFS.

Evans John.

Department of Chemistry, University of Southampton, Southampton SO17 1BJ

By using a curved crystal monochromator to provide a bandwidth of several hundred eV, the X-ray absorption spectrum of an element can be recorded in a

parallel manner (Energy Dispersive EXAFS – EDE) on a synchrotron radiation source. This reduces the acquisition time of a spectrum to between 1ms and 1s. This optical geometry also focuses the X-ray beam on a sample to 30 – 150 μm . This small beam is ideal for probing the bed of a microreactor. The technique will be illustrated with the example of monitoring the conversion of $\text{Pt}(\text{acac})_2$ into metallic platinum on a hexagonal mesoporous silica, and by the effect of GeBu_4 on the metal particle growth pattern on the internal and external surfaces of the silica. When combined with mass spectrometry, the structure, activity and selectivity of catalysts can be probed *in situ*. The example shown will be the formation and reaction of $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ under NO and He. The reaction followed was the reduction of NO by H_2 (total concentration 4% in He). The results demonstrate that the rhodium exists either in metallic or oxidised phases, depending upon the temperature and NO: H_2 ratio. Interconversion between these phases determines the activity and selectivity of the NO reduction, with N_2O formed when the oxidised phase is present and N_2 on metallic rhodium. The rapid and highly exothermic dissociative chemisorption of NO on $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ is a crucial factor in this behaviour.

Electrochemical study of chemical modification of polymer materials by the transition metal complexes and cluster compounds additives

Burmakina G.V. *, Rubaylo A.I. *, Pogrebnyakov D.A. *, Polezhaeva I.V. *,
Yatsimirsky V.K. **, Budarin V.L. **.

* - *Institute of Chemistry and Chemical Technology, Siberian Division, Russian Academy of Sciences, Krasnoyarsk, Russia.* ** - *Kiev Chevchenko University, Chemical faculty, Department of Physical Chemistry, Kiev, Ukraine.*

To modify properties of the metal containing polymers in a desired fashion reagents used for their synthesis are often doped with the transition metal complexes and cluster compounds. In this work formation mechanism of metal containing additives used in synthesis of metallated polyurethanes was studied with electrochemical methods. The following redox systems have been considered: CuCl_2 - 2,4-toluylenediisocyanate (2,4-TDI); FeCl_3 - N,N - diethylhydroxylamine (DEHA) - 2,4-TDI; CoCl_2 - FeCl_3 - 2,4-TDI - H_2O_2 ; NiCl_2 - FeCl_3 - 2,4-TDI - H_2O_2 and CuCl_2 - VCl_3 - 2,4-TDI - H_2O_2 . It was shown that in the redox processes under investigation without DEHA addition heterovalent complexes of the transition metals with 4,4'-dimethyl-3,3'-diisocyanatoazobenzene and are formed. On DEHA addition reaction results in nitron. For redox systems CuCl_2 - 2,4-TDI and FeCl_3 - DEHA - 2,4-TDI on formation of the heterovalent complexes organic subsystems are chemically modified. No change of oxidation state for metals is observed in the case of CoCl_2

- FeCl₃ - 2,4-TDI – H₂O₂, NiCl₂ - FeCl₃ - 2,4-TDI – H₂O₂, CuCl₂ – VCl₃ - 2,4-TDI – H₂O₂ and only organic ligands are oxidized. The cluster compounds of transition metals with unsaturated organic ligands are suggested as novel prospective dopants.

The financial support of INTAS (grant No 00-00291) is sincerely acknowledged.

Modelling of H⁺ and Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Pb²⁺ adsorption on synthetic phosphoric acid activated carbon

Puziy A.M.^{*}, Poddubnaya O.I.^{*}, Zaitsev V.N.[#], Konoplitska O.P.[#]

^{*}*Institute for Sorption and Problems of Endoecology, Kyiv, Ukraine*

[#]*Taras Shevchenko Kyiv National University, Kyiv, Ukraine*

The adsorption of H⁺ and potentially hazardous heavy metal ions Cu²⁺, Cd²⁺, Co²⁺ and Pb²⁺ on synthetic phosphoric acid activated carbon SP-Ox was investigated in 0.1 ionic strength water solutions. Synthetic carbon SP-Ox was obtained by phosphoric acid activation of styrene-divinylbenzene copolymer precursor followed by oxidation with nitric acid. It was shown that adsorption of heavy metal ions occurs at very low pH. Adsorption edge starts at pH < 1. Affinity series depends on the initial metal ion concentration and pH of solution. At 0.001 M initial concentration and pH 1.5-3 affinity series is: Pb > Cu > Cd > Co. At higher pH 4 to 6 affinity series is: Cu ≈ Cd ≈ Co > Pb. At 0.01 M initial metal ion concentration and pH 1.5 to 3.5 selectivity series is: Cd > Cu > Co. Adsorption data were modelled using recently developed two-stage approach. First, the information on surface sites is obtained from the analysis of single ion adsorption (proton binding) experiment in the context of linear combination of adsorption sites. With this model, surface properties are uniquely defined by continuous proton affinity distribution function, which describes the site concentration as a function of the binding constant of the site. Continuous proton affinity distribution was calculated from potentiometric titration data using CONTIN method with Langmuir kernel. The influence of charged surface of the adsorbent is accounted for by diffuse double layer model. Proton affinity distribution revealed the four types of surface groups. The group assignment, site density and their pKs are listed in Table 1.

Table 1. Surface groups of synthetic phosphoric acid activated carbon SP-Ox, their site concentrations and average protonation constants.

Surface group	Site density mmol g ⁻¹	pK
Supercidic, unassigned	0.66	< 0
Phosphorus-containing	0.92	1.2

Carboxylic	0.45	4.2
Phenolic	3.52	7.9

In a second stage, parameters from the continuous distribution function (the number of types of surface groups, site densities and protonation constants) are utilised in a discrete distribution to represent the adsorbent in surface complexation and the diffuse double layer models using GRFIT speciation code. Thus obtained ion binding constants reflects underlying mechanism and the role of particular surface site in ion binding.

During the fit all possible surface complexes were considered – monodentate charged:

$$Q_iH + Me^{2+} \leftrightarrow Q_iMe^+ + H^+ \quad (1)$$

monodentate neutral: $Q_iH + Me^{2+} + H_2O \leftrightarrow Q_iMeOH + 2H^+$ (2)

and bidentate neutral: $2Q_iH + Me^{2+} \leftrightarrow (Q_i)_2Me + 2H^+$ (3)

During the modelling procedure it was found that only monodentate charged complexes (reaction 1) with phosphorus-containing, carboxylic and phenolic surface groups are necessary to describe reasonably well the adsorption of heavy metal ions on phosphoric acid activated carbon SP-Ox. Calculated stability constants of metal ion/surface group complexes are listed in Table 2.

Table 2. Fitted stability constants of monodentate charged surface complexes (reaction 1)

Surface group	logK			
	Cl	Cd	Co	Pb
Phosphorus-containing	-1.87	-1.08	-1.26	-0.95
Carboxylic	-0.21	-0.93	-2.46	0.36
Phenolic	-4.15	-5.16	-6.84	-6.66

The results of this study suggest that phosphorus-containing and carboxylic groups play a leading part in adsorption of heavy metal ions. The role of phenolic groups is of minor importance.

Комплекси біометалів з лігандами різно природи, ковалентно закріпленими на поверхні кремнезему

Рева Т.Д., Зайцев В.М., Калібабчук В.О. Зайцева Г.М.

Національний медичний університет ім. О.О.Богомольця, Ки вський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Ки в, Укра на

В даній роботі представлені результати дослідження в області координаційно хімії поверхні, а саме отримання та вивчення комплексів біометалів з лігандами, ковалентно закріпленими на поверхні кремнезему.

ри створенні детоксикантів на основі вугілля, полісилоксанів, аеросилів тощо, важливим є селективність х ді. Часто вона недостатня і разом з токсичними сполуками з організму виводяться іони біометалів. Щоб запобігти цьому, можна модифікувати властивості детоксикантів, іммобілізуючи на х поверхні донори біометалів. Найкраще для цього підходять іммобілізовані комплекси, які в присутності токсичного металу звільняють біметал, поглинаючи при цьому шкідливий. Для створення таких детоксикантів була вивчена взаємодія іонів міді, цинку, кобальту, мангану та заліза з ентеросорбентами на основі аеросилу, силікагелю та силохрому, поверхня яких була хімічно модифікована різними органічними сполуками. Зокрема досліджували ковалентно закріплені похідні діетилентриаміну, 1,10-фенантроліну, амінодиоктово кислоти, етилендіамінтриоктово кислоти, піридинкарбоново кислоти та амінодифосфоново кислоти. Концентрацію закріплених лігандів встановлювали за даними елементного аналізу та сорбційною здатністю по відношенню до іонів металів. Для оптимізації процесу синтезу закріплених комплексів встановлено закономірності сорбції іонів в залежності від кислотності середовища, концентрації металу в розчині, тривалості контакту фаз, присутності сторонніх іонів та об'єму розчину. Синтезовані комплекси охарактеризовано за допомогою ІЧ та Е Р спектроскопі, електронних спектрів дифузного відбиття. роведено віднесення смуг поглинання. араметри спектрів комплексів, утворених на поверхні співставлено з параметрами цих комплексів у розчині. Обговорено особливості х утворення, складу та будови.

Комплексообразование Cu(II) на силикагелях, содержащих одновременно ковалентно связанные с поверхностью $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ и $-(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ группы

* Трофимчук А.К., * Кузовенко В.А., ** Козак Н.В., ** Низельский Ю.Н.

**Киевский национальный университет им. Тараса Шевченка*

***Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины*

Изучение процессов комплексообразования на смешанолигандных сорбентах редкое явление, хотя их использование весьма перспективно для создания новых сорбентов, получения комплексов на поверхности с необычной координацией металла и их использования в катализе и пр. Нами синтезированы силикагели, к поверхности которых были привиты одновременно аминопропильные и меркаптопропильные группы в широком интервале мольных соотношений $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 : -(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ (от 0 до 100%). Все синтезы проводились на основе силикагеля фирмы "Merck" (размер частиц 0,06-0,16мм, удельная поверхность $\approx 500 \text{ м}^2/\text{г}$). В процессе сорбции меди на рассматриваемых сорбентах происходит восстановление Cu(II) до Cu(I) с образованием дипропилдисульфидных групп ароматической структуры. Cu(I) координирует со свободными (неокисленными) SH-группировками с образованием комплекса, который имеет низкотемпературный спектр люминисценции при $\lambda=575 \text{ нм}$. Время жизни, интенсивность и характер люминисценции позволяет отнести ее к d-d фосфоресценции. Если в растворе находится избыток меди, то все $-(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ группы окисляются до дипропилдисульфидных, а оставшееся Cu(II) координируется с аминопропильными группами. Анализ спектров ЭР и спектров диффузного отражения сорбатов позволяет сделать вывод, что на поверхности рассматриваемых сорбентов одновременно существуют комплексы с мольным соотношением $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 : \text{Cu}$ равным 2:1, 3:1 и 4:1. С уменьшением на сорбенте процентного содержания $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ групп на поверхности силикагелей образуется только комплекс с соотношением $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 : \text{Cu}$ равным 2:1, а при содержании аминопропильных групп менее 25% на поверхности, по всей видимости, реализуется только комплекс $[-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \text{ Cu} (\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$. Полученные результаты свидетельствуют о неоднородном характере распределения привитых молекул на поверхности силикагелей. Рассмотрен характер сорбции при различных концентрациях меди в растворе на сорбентах с различными мольными соотношениями $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 : -(\text{CH}_2)_3\text{SH}$ и pH раствора, кинетику установления сорбционного равновесия, а также спектрофотометрические и люминесцентные свойства полученных сорбатов с целью оценки их

аналитических возможностей для сорбционного концентрирования и последующего анализа микроколичеств меди.

Складні галогенхалькогеніди талію: синтез, властивості, застосування

Габорець Н.Й., Барчій І.Є., Гереш С.Ю., Цигика В.В., Сабов М.Ю., Галаговець І.В.

Ужгородський національний університет, м.Ужгород, Україна

Метою наукового дослідження, результати якого представлені, є вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії в потрійних системах, що утворюються відповідними халькогенідами та галогенідами талію, встановлення умов формування проміжних тернарних фаз, визначення областей гомогенності, вибір на їх основі раціональних складів та оптимальних режимів росту монокристалів, вивчення їх властивостей. Аналіз літературних даних та проведені нами дослідження показали, що в системах $Tl_2S(Se - TlCl(Br, I))$ утворюються тернарні двоаніонні проміжні фази складу Tl_5X_2Y та Tl_6XY_4 (де $X - S, Se$ $Y - Cl, Br, I$). Серед них сполуки $Tl_5Se_2Br(I)$ та $Tl_6S(Se)_4$ плавляться конгруентно. Внаслідок ідентичності кристалічних структур та близькості розмірних факторів йонів, що заміщуються (Сульфур та Селену), однотипні сполуки утворюють між собою необмежені ряди твердих розчинів без екстремумів на кривих ліквідусу та солідусу. Методами кількісного диференційно-термічного аналізу та вимірюванням мікротвердості відпалених та загартованих від визначених температур сплавів, досліджено області гомогенності сполук $Tl_5Se_2Br(I)$ та $Tl_6S(Se)_4$. Протяжність областей гомогенності Tl_6SI_4 і Tl_6SeI_4 при температурах евтектичних горизонталей складають 4 і 7 мол.% відповідно. Температурний максимум на діаграмі стану в області існування Tl_6SI_4 не відповідає стехіометричному складу і зміщений у бік йодиду талію. Для сполук Tl_5Se_2Br і Tl_5Se_2I характерні більш широкі області гомогенності 10 і 15 мол.% відповідно. Температурні максимуми в області існування сполук $Tl_5Se_2Br(I)$ відповідають їх стехіометричним складам. Утворення широких областей граничних твердих розчинів на основі сполук Tl_5Se_2Br і Tl_5Se_2I пов'язується з близькістю їх кристалічних структур до структури Tl_2Se . У зв'язку із цим, а також враховуючи близькі значення величин йонних радіусів Br^- , I^- , Se^{2-} , зроблено припущення про утворення твердих розчинів заміщення (за принципом заміщення всіх випадково розподілених у структурі селенід-іонів двома галогенід-іонами). Разом з тим, очевидно є різною природа утворення твердих розчинів в області існування сполук $Tl_6S(Se)_4$ з одного боку, і $Tl_5Se_2Br(I)$ – з іншого, що впливає з різного ходу залежності ізоТЕРМИ мікротвердості в області існування сполук. Так,

зокрема, для сполук $Tl_6S(S\text{X})_4$ при збільшенні вмісту другого компонента значення мікротвердості збільшуються (що вказує на утворення граничних твердих розчинів за принципом вкорінення), у той час як у випадку $Tl_5Se_2Br(I)$ – зменшуються аж до меж існування твердих розчинів. В усіх випадках у межах існування сполук екстремальні точки на ізотермах мікротвердості відповідають температурним максимумам. Для сполук з конгруентним характером плавлення нами визначена термічна стійкість при температурі плавлення (таблиця 2). Розрахунки параметрів дисоціації базуються на визначенні першо похідно залежності температур первинно кристалізації сплавів від концентрації в області існування сполук. При заміненні Сульфуру на Селен і Бром на Йод відповідно, термічна стійкість зменшується, що пояснюється збільшенням внаслідок таких замінів металево складово хімічного зв'язку. Із врахуванням характеру плавлення, експериментальних даних щодо областей гомогенності і термічно стійкості сполук, методом Бріджмена одержано монокристали сполук $Tl_5Se_2Br(I)$ та $Tl_6S(S\text{X})_4$. Вихідною шихтою слугували склади, що відповідають температурним максимумам у межах області гомогенності сполук (таблиця 1). На монокристалічних зірцях досліджено ряд фізико-хімічних, електрофізичних та оптичних властивостей (таблиця 2).

Табл.1. Технологічні режими вирощування монокристалів $Tl_5Se_2Br(I)$, $Tl_6S(S\text{X})_4$.

Сполука	Склад ростової шихти мол. %	Гradient в зоні кристал.	Швидкість переміщ. фронту кристал.	Колір монокр.
Tl_6SI_4	$Tl_2S(20,00)TlI(80,00)^*$	3–6 К/мм	5–6 мм/добу	червоний
Tl_6SeI_4	$Tl_2Se(18,80)TlI(81,80)$			сірий (з фіолет. відт.)
Tl_5Se_2Br	$Tl_2Se(66,66)TlBr(33,34)$			сірий
Tl_5Se_2I	$Tl_2Se(66,66)TlI(33,34)$			сірий

Таблиця 2. Властивості монокристалів $Tl_5Se_2Br(I)$, $Tl_6S(S\text{X})_4$.

Сполука	$T_{пл}, K$	$d, \text{г/см}^3$	$\alpha_{дис}$	$K_{дис}$	$\Delta H_{пл}, \text{кДж/моль}$	$\Delta S_{пл}, \text{Дж/мольК}$	$\rho, \text{Ом м}$	$\Delta E_0, \text{еВ}$
Tl_6SI_4	715	7,25	0,11	$3,18 \cdot 10^{-3}$	111	157	$7 \cdot 10^5$	1,9
Tl_6SeI_4	695	7,39	0,22	$1,48 \cdot 10^{-2}$	135	192	$6 \cdot 10^4$	1,8
Tl_5Se_2Br	745	8,55	0,13	$1,68 \cdot 10^{-5}$	136	183	$2 \cdot 10^5$	1,9
Tl_5Se_2I	720	8,82	0,23	$2,12 \cdot 10^{-4}$	138	192	$3 \cdot 10^4$	1,8

Таблиця 3. Кристалохімічні дані для сполук $Tl_5Se_2Br(I)$, $Tl_6S(S\text{X})_4$.

Сполука	Сингонія	росторова група	параметри ґратки, нм
Tl_6SI_4	тетрагональна	P4/mnc	$a = 0.9168(2); c = 0.9600(2)$
Tl_6SeI_4	тетрагональна	P4/mnc	$a = 0.9181(2); c = 0.9675(3)$

Tl_5Se_2Br	тетрагональна	I4/mcm	$a = 0.8608(2); c = 1.2921(8)$
Tl_5Se_2I	тетрагональна	I4/mcm	$a = 0.8656(2); c = 1.3444(5)$

Значна фоточутливість монокристалів Tl_6Si_4 і Tl_6Se_4 (відношення світлово провідності до темново становить 5 порядків) відкриває перспективу створення на х основі фотодатчиків та перетворювачів сонячно енергі. Крім того, утворення в системі Tl_6Si_4 – Tl_6Se_4 неперервного ряду твердих розчинів дозволяє одержувати нові матеріали, чутливі до заданих довжин хвиль.

Растворение плотного и пористого гидроксилapatита различного стехиометрического состава in vivo

Зыман З.З., *Дедух Н.В., Глушко В.И., Щербина С.В.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

**Институт патологии позвоночника и суставов им. М.И. Ситенко АМН Украины, Харьков, Украина*

Биоактивные материалы на основе фосфатов кальция находят широкое применение в медицинской практике (ортопедия, челюстно-лицевая хирургия, стоматология). Основными материалами для этих целей являются гидроксилapatит (ГА) и β -трикальций фосфат (β -ТКФ). Эти материалы в организме со временем преобразуются в костную ткань. Однако механизмы такого преобразования изучены слабо, в особенности процесс их растворения в организме. Известно, что кинетика и механизм растворения кальций-фосфатной керамики in vivo определяются физико-химическими параметрами материала и биологическими условиями окружающей среды. Из факторов первого типа наибольшее влияние оказывают стехиометрия и дефектная структура материала, из факторов второго типа - рН среды, структура кости (кортикальная или трабекулярная) и возраст пациента (животного). В данной работе исследован процесс растворения имплантантов в виде керамических блоков и гранул ГА, которые, при прочих сходных характеристиках, отличались стехиометрическим составом (отношение Ca/P 1,60 и 1,67) и эффективной внешней поверхностью (плотные и пористые материалы) при сохранении факторов второго типа неизменными. Керамические материалы имплантировались через транскортикальный дефект в бедренную кость крысы под анестезией (использовали 30 белых крыс). Дефект в кости производили буром диаметром 2 мм. В подготовленный дефект плотно вставляли цилиндрический блок соответствующего размера или плотно укладывали гранулы размером от 1 до 2 мм. осле 30 суток со дня имплантации животных выводили из эксперимента. Во избежание неоднозначных результатов, которые не редко получаются в случае

извлечения материала из дефекта, исследования проводили с помощью неразрушающего метода просвечивающей рентгеновской микроскопии. Для этого образцы готовили в виде срезов с исследуемой области толщиной от 100 до 150 мкм. Эти срезы окрашивали гематоксилином и эозином (H&E). В дополнение проводили электронно-микроскопические исследования клеточной структуры в области регенерации при помощи EMV-100BR. Установлено, что растворение керамического ГА *in vivo*, во-первых, существенно зависит от его стехиометрического состава. Лотные блоки при отношении $Ca/P = 1,60$ растворяются значительно быстрее, чем при значении $Ca/P = 1,67$. Во-вторых, скорость растворения возрастает с увеличением эффективной площади контакта. В случае гранул, когда эта площадь больше, растворение керамики на границе с костью идет существенно быстрее, чем при использовании плотных блоков. В третьих, *впервые* обнаружена зависимость процесса растворения от состояния границы зерна материала имплантата. При нестехиометрическом составе ГА растворение по границе идет значительно быстрее, чем по объему зерна. На полученных рентгеновских снимках хорошо видны многочисленные отдельные включения зерен ГА во вновь образовавшейся кости в случае использования как блоков, так и гранул. При стехиометрическом составе скорость растворения поверхности зерна и границы соизмерима для обоих типов имплантатов. Микроскопические исследования после одного месяца со дня операции выявили наличие ГА блока или больших или маленьких гранул неправильной формы в зоне дефекта. На поверхности имплантатов обоих типов обнаружены островки коллагено-фиброзной ткани, остеоиды, а также только что сформировавшиеся костные трабекулы с большим количеством остеобластов. Клеточный состав регенеративной ткани отличался. Электронно-микроскопический анализ показал, что клетки, обнаруженные в регенеративной ткани, представлены фибробластами и остеообластами, последние преобладали. Цитоплазма этих клеток преимущественно характеризовалась зернистой эндоплазматической сетью с маленькими и широкими системами, сложным аппаратом Гольджи и ассиметричным расположением ядер, что является типичным для остеобластов. Большое количество пузырьков и отложений минеральных веществ идентифицировано в межклеточном веществе. В области, где кость была смежной с зоной дефекта, костные трабекулы частично резорбировались. Некоторые из них утонялись и не содержали остеоцитов, в то время как многочисленные ярко окрашенные остеоциты легко обнаруживались в других трабекулах (не смежных с зоной дефекта). Красный и желтый костный мозг локализовывался в межтрабекулярном пространстве. Он оставался практически неизменным, с расширенными, наполненными кровью сосудами. В глубоких отделениях субхондральной

костной ткани изменения не обнаружены. На основании полученных данных можно заключить, что для ускорения преобразования ГА в костную ткань необходимо использовать нестехиометрическую керамику, состав которой близок к нижнему пределу существования фазы ($Ca/P = 1,67 \pm 0,09$), и с большой эффективной поверхностью. Кроме того, на кинетику процесса можно существенно влиять путем изменения состояния границ зерен.

Механизмы термического разложения модифицированных кремнезёмов

Алексеев С.А. *, Зайцев В.Н. *, окровский В.А. **

* *Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко*

** *Институт химии поверхности, Киев, Украина*

Знание механизмов термического разложения кремнезёмов, химически модифицированных органическими группами (ХМК), позволяет предсказывать пределы термостабильности новых материалов, делать выводы о природе закрепленных на поверхности групп и структуре закрепленного слоя, а иногда может быть полезно при разработке новых методов синтеза. В литературе детально описаны механизмы разложения для аминопропилкремнезема и его производных, а также для кремнезёмов, модифицированных алкокси-группами, систематического исследования других ХМК не проводилось. Цель данной работы – найти механизмы разложения для ряда ХМК с относительно простыми закрепленными группами и выявить общие закономерности таких процессов. Для этого применялись методы термогравиметрии и дифференциального термического анализа (ТГА/ДТА) и термодесорбции с масспектрометрическим контролем. Были исследованы кремнезёмы, модифицированные винильными ($SiO_2-C_2H_3$), хлорпропильными (SiO_2-Cl), бромодифторопропильными (SiO_2-CF_2Br), триметилсилильными (SiO_2-SiMe_3), аминопропильными (SiO_2-NH_2), этилсульфокислотными (SiO_2-SO_3H) группами, а также соли SiO_2-NH_2 и SiO_2-SO_3H с кислотами и органическими аминами соответственно. Найдено, что большая часть процессов термического разложения в вакууме проходит с участием силанольных групп поверхности. Кривые десорбции, относящиеся к таким процессам, обычно характеризуются двумя максимумами: при $350-500^{\circ}C$ и $500-700^{\circ}C$. первый максимум относится к взаимодействию закрепленных групп с ближайшими, а второй – с далекими силанолами. Реакция с далекими силанолами связана с миграцией групп по поверхности, такая миграция начинается при $450^{\circ}C$. Особенностью процессов с участием силанолов является наличие широкого спектра энергий активации, что приводит к значительному уширению по шкале

температур в сравнении с реакциями, в которых силанолы не задействованы (например, разложение органических полимеров, деструкция буюксисилильных групп, отщепление НВг от $\text{SiO}_2\text{-CF}_2\text{Br}$ и разложение $\text{SiO}_2\text{-SO}_3\text{H}$). Разложение закрепленных солей протекает без участия силанолов, как реакция первого порядка. Для таких процессов энергия активации характеризуется узким интервалом значений, и может использоваться как адекватная мера кислотно-основных взаимодействий. В случае, если концентрация силанолов на поверхности недостаточна для обеспечения всех процессов разложения, в высокотемпературной области проявляются достаточно неожиданные каналы разложения, не связанные с использованием силанолов. Например, при разложении $\text{SiO}_2\text{-SiMe}_3$ образуется тетраметилсилан.

Спектрально-люминесцентные свойства ионов Yb(II) и Yb(III) в $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$ (M= Ca, Sr, Ba и X= Cl, Br).

Ироженко В., Березовская И.В., Ефрюшина Н. ., Доценко В. .

*Физико-химический институт им. А.В. Богатского НАН Украины
65080 г. Одесса Люстдорфская дорога, 86, Украина*

В настоящей работе представлены результаты исследования люминесцентных свойств $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$, активированных ионами иттербия. оказано, что в зависимости от условий синтеза ион иттербия может находиться в решетке в степенях окисления +2 и +3. Для стабилизации ионов Yb(II) в $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$ необходимо использовать при синтезе восстановительную атмосферу, тогда как в случае SrB_4O_7 стабилизация Yb(II) происходит даже в нейтральной атмосфере. Основываясь на данных, полученных для $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}:\text{Ce(III)}$, можно полагать, что зарядовая компенсация Yb(III) в $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}$ осуществляется посредством образования вакансий ШЗМ. при оптическом возбуждении спектры люминесценции $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}:\text{Yb}$ состоят из полос с максимумами при 415, 465 ($\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$); 420 ($\text{Sr}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$) и 415 нм ($\text{Ba}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}$). Эти полосы могут быть приписаны переходам $4f^{14} \rightarrow 4f^{13}5d$ в ионе Yb(II). Спектр люминесценции Yb(II) в SrB_4O_7 состоит из полосы с $\lambda_{\text{max}} = 362$ нм. при рентгеновском возбуждении $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}:\text{Yb}$ в спектрах наблюдается также полоса с $\lambda_{\text{max}} = 340 - 350$ нм. оказано, что она обусловлена переходами с переносом заряда в Yb(III) – лиганд комплексах. Установлено, что ион галогена оказывает незначительное влияние на положение максимумов в спектрах люминесценции и ее возбуждения. Другими словами, основные спектральные характеристики $\text{M}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{X}:\text{Yb}$ определяются семью ионами кислорода, принадлежащих боратным группировкам. В заключение можно

отметить, что дальнейшее исследование данных твердых растворов представляется целесообразным с научной и практической точек зрения.

Сравнительные исследования эффективности сорбции нефтепродуктов углеродными материалами различного типа

Кравченко О., Швец Д., Урвант О., Опенько Н.М.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, г.Киев, Украина.

Экотоксиканты, попадающие в окружающую среду в результате техногенных и природных катастроф и аварий, требуют быстрого анализа с целью оценки степени загрязнения и ликвидации последствий. К таковым относятся и нефтепродукты, являющиеся одним из наиболее распространенных экотоксикантов. Используемые традиционные методы анализа не всегда удовлетворяют требованиям экспресс-методов.

применяемые сорбционные методы не позволяют достичь высокой (близкой к 100%) степени очистки и извлечения нефтепродуктов из водных экосистем.

В работе экспериментально показана возможность полного сорбционного извлечения нефтепродуктов из воды с использованием углеродсодержащих сорбентов растительного происхождения. Изучено влияние термообработки растительного сырья на свойства углеродсодержащего материала. оказано, что термообработка ведет к формированию специфической поверхности карбонизата, что приводит к увеличению гидрофобности и повышению нефтеемкости в 1,5 раза. Выявлено высокие поглотительные свойства сорбентов смешанного типа на основе углеродных и природных сорбентов.

оказано, что сорбционные свойства смешанных систем неаддитивны и значительно (выше в 3 раза) отличаются от свойств исходных компонентов. Как правило, наблюдаются синергические эффекты. оказана высокая эффективность смешанных сорбентов в широком интервале Т:Ж, максимум наблюдается при соотношении сорбент - нефтепродукт 1:10. Установлено, что углеродные сорбирующие материалы значительно повышают сорбционную способность к нефтепродуктам при гидрофобизации. Найдено, что при гидрофобизации углеродного сорбента обеспечивается полное (100%) извлечение всех фракций углеводородов, что не возможно в случае применения различных форм сорбентов. Анализ полученных результатов объяснен с привлечением данных ЭР-, ИК-, рентгеноскопии, потенциометрии, а также методов физико-химического анализа, позволивших установить природу специфических центров сорбции. редложена простая и эффективная методика определения степени очистки воды от нефтепродуктов.

Physicochemical characterization of silica and of PMMA/silica system by using inverse gas chromatography at infinite dilution

HAMIEH Tayssir^{1,2}

¹ *Faculte des Sciences, Section 1,*

Universite Libanaise, Hadeth, Mont-Liban, Beyrouth, LIBAN

² *Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI-CNRS), UPR 9096*

15, Rue Jean Starcky, B.P. 2488 - 68057, Mulhouse Cedex, France

It is well known that inverse gas chromatography (IGC) technique at infinite dilution can be used to determine the acid-base superficial characteristics of some solid substrates like oxides, polymer and polymer adsorbed on oxide. We proposed in this paper to use IGC technique to determine the physicochemical properties of a silica type A130, of a polymer like poly(methyl methacrylate) (PMMA) at various tacticities and of PMMA adsorbed on silica. In the first part, we determined by IGC technique the dispersive component of the surface energy of solids γ_s^d by using the well-known relationship of Fowkes expressing the geometric mean of the dispersive components (exponent d) of the surface energy of the probe γ_i^d and the solid γ_s^d :

$$\Delta G^0 = \Delta G^d = NaW_a = 2Na(\gamma_i^d \gamma_s^d)^{1/2}$$

where W_a is the energy of adhesion, N is Avogadro's number, a the surface area of one molecule adsorbed on the solid, and ΔG^d the free enthalpy of the dispersive interaction. Some new models to calculate the surface areas of molecules were proposed and allowed to highlight the presence of the second order transition temperatures of PMMA in its bulk phase or when adsorbed on silica by varying its tacticities. The determination, by IGC technique, of the specific free enthalpy ΔG_a^{SP} of adsorption corresponding to the specific interactions of polar molecules with the solid, as a function of the temperature, allowed to obtain the specific enthalpy ΔH_a^{SP} and specific entropy ΔS_a^{SP} . Knowing ΔH_a^{SP} of the various polar molecules, we were able to determine the acidic constant K_A and basic constant K_D of the solids according to the classical relationship :

$$-\Delta H_a^{SP} = K_A DN + K_D AN$$

Where DN and AN are respectively the electron donor and acceptor numbers of the solid substrates. This study showed an important effect of the tacticity on the acid-base properties of PMMA adsorbed on silica. Applying the previous relation and using Tables 1 and 2, we obtained the results of Table 3:

Table 1. Values of the specific entropy of silica and of PMMA adsorbed on silica for various tacticities of polymer

Probes	DN/AN	ΔS_a^{SP} (J/K.mol)			
		SiO ₂	of a monolayer PMMA (adsorbed on SiO ₂)		
			atactic	syndio	isotactic
CCl ₄	0	0	0	0	0
CHCl ₃	0	-3	-15	-13	-12
CH ₂ Cl ₂	0.22	-2	-3	-3	-3
Toluene	2.95	-3	-4	-5	-6
Ether	9.8	-67	-62	-41	-53
T.H.F	26.32	-100	-60	-46	-57

Table 2. Values of the specific enthalpy of silica and of PMMA adsorbed on silica for various tacticities of polymer.

Probes	DN/AN	$-\Delta H_a^{SP}$ (kJ/mol)			
		SiO ₂	of a monolayer PMMA adsorbed on SiO ₂		
			atactic	syndio	isotactic
CCl ₄	0	1.84	2.71	1.59	1.43
CHCl ₃	0	15.90	21.88	12.90	11.78
CH ₂ Cl ₂	0.22	17.42	17.96	10.67	9.86
Toluene	2.95	10.30	10.43	6.50	7.06
Ether	9.8	6.32	37.98	24.06	27.44
T.H.F	26.32	18.18	35.76	22.96	26.79

Table 3. Values of acid-base constants of silica and of PMMA adsorbed on silica for various tacticities of polymer.

Adsorbed PMMAs	K _A	K _D	K _D / K _A	% atactic	% syndio	% isotactic
Atactic	0.68	1.23	1.81	39	54	7
Syndio	0.43	0.69	1.61	20	80	0
Isotactic	0.51	0.62	1.21	3	0	27
0 (silica)	1.14	0.37	0.32	0	0	0

The various adsorbed PMMAs were also classified by decreasing order of their basic character a-PMMA > syndio-PMMA > iso-PMMA. It seems that, for more basic PMMA (atactic) adsorbed on solid substrates (as silica), the disorder between polar probes and PMMA is minimum. Because of the important polar interaction that leads to the organised surface obtained when organic molecules are adsorbed on atactic PMMA/alumina or silica. On the other hand, there is a

direct correlation between ΔS_a^{SP} of adsorption and the acid-base properties of the probes and another linear relation between the tacticity of PMMA adsorbed on silica and its acid-base constant ratio.

Relations between the surface energy of some metallic hydroxides or oxides and their zero charge points or their isoelectrical points

HAMIEH Tayssir^{1,2}

¹Faculte des Sciences, Section 1,

Universite Libanaise, Hadeth, Mont-Liban, Beyrouth, LIBAN

²Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI-CNRS), Mulhouse Cedex, France

This study proposes to find new relationships between the dispersive and polar components of the surface energy of some metallic oxides and hydroxides in aqueous medium and their zero charge points (ZCP) or their isoelectrical points (IEP). Potentiometric measurements allowed to determine the zero charge point of the solids, whereas, electrophoresis measurements was used to investigate the surface potential of solid particles in suspension in aqueous medium. The apparatus was a Pen Kem Model 500 laser ztiameter. The procedure was based on the determination of the mobility or the electrokinetic velocity u of the particles as they move through an electric field. The instrument computes the zeta potential ζ (mV) from the Smoluchowski relationship given by following relation :

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon} u$$

by supposing that the parameter $\kappa a \gg 1$, where κ is the Debye – Huckel reciprocal length, a the particle diameter, η the viscosity of the medium and ε the dielectric constant of the solvent. The materials used are ZnO , MgO , Zn , $Zn(OH)_2$, SiO_2 , Al_2O_3 and Monogal (an industrial product that contains zinc oxide in majority, 0.3% of aluminium and 0.2% of free oxygen). This technique allowed to obtain the isoelectric point of various solids. Results obtained are given in Table 1.

Table 1. Values of isoelectric points, zero charge points of suspensions in aqueous medium.

Product	ZCP	IEP
Monogal	5.7	4.7 ± 0.4
ZnO	6.7	7.2 ± 0.4
Zn(OH)₂	6.8	6.0 ± 0.4
MgO	11.2	11 ± 0.4
Zn	6.6	7.0 ± 0.4
SiO₂	3.1	2.9 ± 0.4

Al_2O_3	9.4	9.5 ± 0.4
-----------	-----	---------------

Inverse gas chromatography (*IGC*) at infinite dilution was particularly applied to the determination of the dispersive component γ_s^d of surface energy of solids. The method used was Fowkes' approach which relates the free energy of adsorption ΔG_a of molecules adsorbed on a solid to the dispersive component γ_s^D of the surface energy, by the following relationship:

$$\Delta G_a = 2 N a (\gamma^d \gamma_s^d)^{1/2} + \Delta G^{SP} = -RTLn V_n + C$$

where N is Avogadro's number, a the surface area of the adsorbed prob molecule, γ^d the dispersive component of the surface energy of the probe in the liquid state and ΔG^{SP} the specific free energy of adsorption, R the perfect gas constant, T the column temperature (expressed in K), V_n the net retention volume of a solute and C is a constant depending on the solid and the chosen reference states. If non polar molecules, as n-alkanes, are used, $\Delta G^{SP} = 0$. By plotting $RTLn V_n$ of n-alkanes versus $2 N a (\gamma^d)^{1/2}$, the slop of the straight line then allows to obtain γ_s^d of the solid. Results obtained are listed in Table 2.

Table 2. Values of γ_s^d and pH of suspensions in aqueous medium.

Product	pH of the aqueous medium	γ_s^d (in $mJ.m^{-2}$) at 25°C
SiO_2	4.6	94.8
Monogal	6.5	84
ZnO	6.8	75
$Zn(OH)_2$	7.2	65
Zn	7.5	70
Al_2O_3	8.7	58.4
MgO	10.4	45

Linear relationships were obtained between γ_s^d of the oxides and their *IEP* or *pH* of their suspension in aqueous medium :

$$\gamma_s^d = 111.6 - 5.6 (IEP) \quad \text{or} \quad \gamma_s^d = 136.9 - 9.0 pH$$

Using the results of Sohnel on interfacial energy γ of electrolyte crystals in aqueous medium :

$$\gamma = 34.8 - 17.8 \log C_{eq},$$

supposing that hydroxyl groups at the surface of a solid oxide can act as acids or bases and showing that :

$$C_{eq} = \frac{10^{-pH} - 10^{-14}}{10^{-pH} [1 - 10^{2(ZCP-pH)}]}$$

we obtained linear relationships between polar component γ_s^p of oxides and their *IEP*, *ZCP* or *pH* of their suspension in aqueous suspension:

$$\gamma_s^p = 2.47 (IEP) + 1.23 \quad , \quad \gamma_s^p = 2.64 (ZCP) - 0.55 \text{ or } \gamma_s^p = 3.83 pH - 10.9$$

In conclusion, inverse gas chromatography (*IGC*) at infinite dilution was used to determine the dispersive component γ_s^d of the surface energy of some metallic oxides and hydroxides. The zero charge point (*ZCP*) of these solids was determined by potentiometric measurements, whereas their isoelectric point (*IEP*) was calculated by zeta potential technique in aqueous medium. This study allowed us to determine the acid-base properties (in term of Bronstedt acide-base concept) of the solids. The interfacial energy of the oxides and hydroxide was obtained from the results of Sohnel. The new linear relationships found between γ_s^D of solids and their *ZCP* (or their *IEP*, or *pH* of their aqueous suspension) allowed to obtain the polar component of the surface energy as a function of *ZCP* or *IEP* of these solids.

Процессы термодеструкции в композиционных материалах на основе полиэтилена и нанокристаллического никеля

Семко Л.С., Дзюбенко Л.С., Огенко В.М.

*Институт химии поверхности Национальной Академии наук Украины,
ул. енерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина*

Ранее нами были исследованы структура, электрические и магнитные свойства композиционных материалов (КМ) на основе полиэтилена (Э) и нанокристаллического никеля (Ni). Однако процессы термоокисления и термодеструкции этих материалов не были изучены. Данная работа посвящена исследованию влияния содержания нанокристаллического Ni на процессы термодеструкции КМ в системе Э - нанокристаллический Ni. Образцы КМ получали смешиванием порошков Э и нанокристаллического Ni с последующим горячим прессованием. Содержание Ni в композиции варировали от 0 до 100 массовых % (от 0 до 1 объемной доли, θ). Для предупреждения агрегации частиц нанокристаллического Ni в процессе его синтеза использовали стабилизирующий агент. Для изучения термодеструкции в КМ на основе Э и Ni, а также процессов окисления последнего применяли метод дифференциального термического анализа и

термогравиметрии. Для оценки этих процессов нами предложены следующие температурные характеристики: T_0 – температура, которая характеризует начало окисления Э; T_1 – соответствует первому экзотермическому максимуму на кривой ДТА; T_2, T_3, T_3' – основным глубоким эндотермическим минимумам на кривой ДТА, T_4 – началу потери массы, T_5 – потери 10% массы образцов КМ (кривая ТГ), T_6 – максимальной скорости потери массы (кривая ДТГ). Как показали наши исследования, на процессы термодеструкции в данной системе влияют такие факторы: содержание N_i каталитический процесс окисления Э в присутствии последнего, степень кристалличности наполненного Э, степень окисления N_i явления структурообразования его частиц, температура. Наиболее существенное влияние нанокристаллического N_i на основные характеристики термодеструкции проявляется при его небольшом содержании. Так, введение в композицию 0,01 объемной доли N_i приводит к снижению соответствующих температур, характеризующих термодеструкцию КМ, по сравнению с ненаполненным Э: T_0 – на 3°C, T_1 – на 30°C, T_3 – на 23°C, T_4 – на 20°C, T_5 – на 4°C, T_6 – на 16°C. При дальнейшем увеличении содержания N_i от 0,01 до 0,37 объемной доли наблюдается нелинейное изменение этих характеристик. Нами установлено, что для образца нанокристаллического N_i покрытого стабилизирующим агентом (препятствующим агрегации его частиц в процессе синтеза), в области температур 90 - 370°C происходит потеря массы порошка N_i вследствие удаления стабилизирующего агента с поверхности его частиц. При отсутствии стабилизатора на поверхности нанокристаллического N_i наблюдается изменение наклона на кривой ДТА в области температур 320 - 360°C. Последнее вызвано фазовым переходом второго рода и связано с потерей ферромагнитных свойств N_i (точка Кюри $T=358^\circ\text{C}$). При этом на кривой ДТА фазовый переход не сопровождается тепловым эффектом, происходит только аномальное изменение теплоемкости. При дальнейшем повышении температуры в интервале 360-385°C наблюдается резкое возрастание массы N_i что сопровождается увеличением экзотермических процессов на кривой ДТА. Максимум на кривых ДТА и ДТГ соответствуют 658°C, и его появление связано с окислением N_i . Расчет показал, что масса пробы N_i после окисления до $T=1000^\circ\text{C}$ соответствует образованию 95 масовых % NiO . Оказано также, что интенсивное окисление самого N_i при $T>360^\circ\text{C}$ способствует замедлению эндотермических процессов деполимеризации Э, увеличению температур основных глубоких эндотермических минимумов на кривой ДТА (T_2, T_3, T_3'), связанных с разрывом связей и деполимеризацией Э. Установлено, что образование разветвленного мультифрактального кластера N_i в области концентраций

выше порога перколяции (θ_c) способствует снижению температур: T_0 , T_1 (начала потери массы), T_5 (потери 10% массы), T_6 (максимальной скорости потери массы). полученные результаты использованы при выборе оптимальных параметров технологического процесса получения КМ на основе Э и нанокристаллического N_j а также оценке максимальных температур их эксплуатации.

Determination of electron donor and acceptor numbers of ZnO, MgO and some clay samples by zetametry in organic medium – Proposition of a new method.

HAMIEH Tayssir ^{1,2}

¹ *Faculte des Sciences, Section 1,*

Universite Libanaise, Hadeth, Mont-Liban, Beyrouth, LIBAN, ²Institut de Chimie des Surfaces et Interfaces (ICSI-CNRS), Mulhouse Cedex, France

We proposed in this study to determine the acid-base behavior of the various solids in organic medium by measuring their zeta potential. The results obtained will be compared with those obtained by inverse gas chromatography (IGC) and zetametry in aqueous medium. Electrophoresis was used to investigate the surface potential of solid particles in suspension in aqueous and organic media. The apparatus was a Pen Kem Model 500 laser ztameter. The procedure was based on the determination of the mobility or the electrokinetic velocity of the particles as they move through an electric field. The instrument computes the zeta potential (mV) from the Smoluchowski and Huckel relationships. Results obtained by this technique show that both ZnO and MgO oxides have the same behaviour as a function of the various solvents. However, MgO oxide is more positively charged in acidic solvents and less negatively in basic solvents. In amphoteric solvents, ZnO attracts more negative charges than MgO. Therefore, MgO surface is more basic than ZnO surface, in termes of Lewis' approach. The electron donor and acceptor numbers of the solid substrates were calculated using the following relationship :

$$(DN_S - DN_L) (AN_S - AN_L) = k \epsilon_r D \zeta N_p$$

where k is a proportionality constant, ϵ_r the relative permittivity of the medium, D the diameter of the particles, ζ the zeta potential and N_p the number of particles per mole of solid. DN_S and AN_S , and DN_L and AN_L are the Gutmann electron donor and acceptor numbers of the solid and the liquid, respectively. If we use six polar solvents, we obtain from previous equation a non-linear system composed

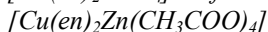
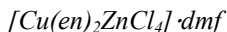
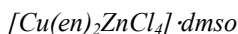
by six equations with three unknown parameters which are AN_S , DN_S and K_1 . We proposed a new method to resolve this non-linear system and we calculated the donor and acceptor numbers of MgO and ZnO. In the second part of this paper, we studied the acid-base behaviour of three clay samples (E_1 : kaolinite from Charentes, E_2 : kaolinite from Plœmeur and E_3 : kaolinite from Provins) by using the previous technique of electrophoresis in organic media. The values obtained are highly dependent on the presence of water traces. A new experimental technique is proposed, based on the extrapolation of the plot of the zeta potential versus the water content of the clay suspensions, allowing to determine the electron donor and acceptor numbers, in Lewis sense, of the clay surfaces. The results show that the Lewis acid character of these clays is increasing in absence of water (for example : AN_S changes from 11.7 in presence of water to 14.7 in absence of water for the E_1 sample). The results obtained in absence of water are in good agreement with those obtained by inverse gas chromatography and are related to the surface (Si/Al) atomic composition.

Термічна стабільність на повітрі гетерометалічних комплексів міді та цинку з етилендіаміном

Рима О., Петрусенко С., Кокозей В. М., Судацова В.С.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

Етилендіамінні комплекси Cu і Zn служать основою ряду функціональних матеріалів, що можуть використовуватись в широкому інтервалі температур. В зв'язку з цим доцільно вивчити термічні властивості таких сполук в неізотермічному режимі при програмованому нагріванні з одночасним проведенням ДТА (диференційно-термічного аналізу). Зразки етилендіамінних комплексів синтезували по розробленій нами методиці, склад і структуру визначали хімічним аналізом, рентгенівським методом та за допомогою ІЧ-спектрів. Формули синтезованих зразків наведені нижче:



Видно, що всі вони є мідно-цинковими комплексними сполуками, які як ліганди містять етилендіамін, Cl^- , NCS^- , Ac^- . Отримані ТГ-, ДТГ-, ДТА-криві при швидкості нагрівання 10 К/хв свідчать, що для всіх зразків при нагріванні спостерігається втрата маси. причому на першій стадії процесу нагрівання відбувається відщеплення молекул розчинника (ДМСО, ДМФ,

H_2O , CH_3CN). Ці процеси супроводжуються поглинанням теплоти. Важливо було порівняти між собою ці теплові ефекти. Для цього ми розраховували x із ДТА-кривих. Відомо, що тепловий ефект процесу ΔH , зафіксований на ДТА-кривій, записується за формулою:

$$\Delta H = kS/n_i, \quad (1)$$

де k – коефіцієнт теплообміну; S – площа або маса піка на ДТА-кривій; n_i – кількість моль речовини, яка перетворюється.

Щоб визначити значення k , підбирають речовини з відомими тепловими ефектами поліморфних перетворень, плавлення або розкладу і які перебігають при температурах, близьких до досліджуваних. Ми визначали коефіцієнти теплообміну за допомогою Sn , Pb , Na_2WO_4 , KNO_3 і KCl при різних швидкостях нагрівання. лощі під «піками» ДТА-кривих визначали шляхом зважування перенесених на кальку «пиків». Отримані по цій методіці значення теплових ефектів всіх вивчених процесів свідчать, що найважче (з найбільшим позитивним тепловим ефектом) відривається молекула $DMCO$ від $[Cu(en)_2ZnCl_4] \cdot dmsO$. Це можна пояснити тим, що між $S = O$ і Cu та Zn утворюються сильні зв'язки за типом хімічних. Цікавим є факт, що в зразку $[Cu(en)_2Zn(NCS)_4] \cdot 0,5H_2O$ кристалізаційна вода і $2 en$ відщеплюються з поглинанням теплоти, що фіксується одним «піком».

ричому до початку деструкції спостерігається «поліморфне» перетворення, яке різко переходить в ендоефект, пов'язаний з відщепленням H_2O і $2 en$. Виділення однієї ізонітрильно групи супроводжується поглинанням невеликої кількості теплоти при $340-430^\circ C$. Вище $430^\circ C$ поряд з ендотермічним процесом відриву NCS -групи починається окиснення міді, яке супроводжується значним екзотермічним тепловим ефектом. Щоб пояснити отримані ефекти, ми вивчили термічну стійкість $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ і $Cu(en)_2Cl_2 \cdot 2H_2O$. Встановили, що при x нагріванні спостерігаються теплові процеси з близькими ефектами. Для всіх інших комплексів при високих температурах ($>430^\circ C$) спостерігаються також екзотермічні ефекти, хоч процеси супроводжуються втратою маси сполук. Це, згідно з розрахунками, обумовлено окисненням міді, від якої від'єдналися en (при $t \approx 200-300^\circ C$) і вона може взаємодіяти з киснем повітря. Якщо нагрівання проводити в інертній атмосфері, то цього не спостерігається. Цинк, якщо від нього відірвуться ліганди, теж може окиснюватись, але для цього потрібно зразок нагріти до більш високої температури, тому що зв'язок Zn -ліганд (CN_5 , Cl , CH_3COO) більш сильний, що видно по ΔH процесів відриву різних лігандів.

роте втрата маси при перебігу екзотермічних ефектів окиснення Cu продовжується, так як маса приєднаного кисню значно менша, ніж маса відірваних в цьому інтервалі температур часток, тобто втрата маси за рахунок відриву часток переважає приріст маси, обумовлений окисненням металів. Якщо, наприклад, в сполуці №80 $(Cu(en)_2Zn(CH_3COO)_4)$ кількість

моль міді $2,58 \cdot 10^{-4}$, то при перебігу реакції $Cu + 1/2 O_2 = CuO$ буде приєднуватись $\approx 0,002$ г, що складає 1,6% і є значно меншим за втрату маси, яка дорівнює 2,24%. Ідтвердженням отриманих нами результатів є літературні дані, що встановлені при дериватографічному вивченні термічно стійкості етилендіамінних комплексів міді та нікелю виду $M(en)_2(HCOO)_2$, де фіксували екзоефекти, які обумовлені окисненням міді і нікелю. Особливо інтенсивно (з вибухом) відбувалось окислення Cu і Ni в комплексах $M(en)_2(NO_3)_2$. Навпаки, при дериватографічному дослідженні комплексів $M(den)_2(SAC)$ до $1000^{\circ}C$ було встановили, що при високих температурах утворюються оксиди міді і нікеля, хоч про екзоефекти явно не говориться.

Дослідження комплексоутворення амінокремнеземів методом ЕРС

Зайцев В.М., Кобилінська Н.Г.

Ки вський національний університет імені Тараса Шевченка, м. Ки в, Укра на

ХМК використовують як адсорбенти, складові різних датчиків, каталізаторів, композиційних матеріалів тощо. Для більш широкого та оптимального х застосування необхідно вивчити фізико-хімічні властивості ХМК, х здатність до взаємодії з різними речовинами, адсорбційні характеристики. В зв'язку з цим ми дослідили ряд кремнеземів, модифікованих первинними, вторинними і третинними амінами. Здатність х взаємодіяти з соляною кислотою, сульфатами міді та нікелю вивчили на рН-метрі та за допомогою ланцюга виду:

$M / M^{+2} // KCl - AgCl / Ag$, де $M - Cu, Ni$ (1)

В стакан заливали 25 мл води і засипали 100 мг очищеного хімічно модифікованого кремнезему та ставили на магнітну мішалку. ісля 30-хвилинного перемішування в суспензію вміщували скляний, хлоридсрібний та мідний або нікелевий електроди. Отриману суспензію титрували 0,005 н соляною кислотою, сульфатами міді та нікелю, вимірюючи при цьому рН та ЕРС ланцюга (1).. Із отриманих значень ЕРС за відомими співвідношеннями розраховували активності йонів вивчених металів, які є важливою характеристикою поведінки компонентів розчину. Аналогічні досліди проведені з дистильованою водою, щоб оцінити вплив ХМК на взаємодію з соляною кислотою, сульфатами міді та нікелю. Для прикладу в таблиці наведено результати, отримані при титруванні йонами Cu , ХМК. Видно, що активності Cu^{2+} в водних розчинах проявляють позитивні відхилення від ідеальності. орівняння рН і активностей Cu^{2+} у водних розчинах і

суспензіях показало, що вони нижчі для систем, що містять ХМК. Це свідчить про звязування йонів вивчених металів з ХМК.

Таблиця Молярні концентрації та активності Cu^{2+} у воді та суспензії ХМК

$\nu_{\text{Cu}^{2+}}$	$[\text{Cu}^{2+}], \cdot 10^5$	$E, \cdot 10^3 \text{В}$		$a_{\text{Cu}^{2+}}, \cdot 10^4$	
		водний розчин		суспензія	
0,1	2	15	58	-15	5,8
0,7	14	40	40	10	4
1,1	22	53	110	30	18
1,7	30	59	135	46	63
2,3	44	62	200	56	136
3,3	68			73	321

ричому зниження активностей Ni^{2+} більше, ніж у випадку Cu^{2+} . Слід також відмітити, що при титруванні води та суспензій розчинами CuSO_4 , NiSO_4 , HCl зменшується pH на 1-2 одиниці. Це вказує на те, що утворені нові сполуки, йони впливають на дисоціацію води, збільшуючи pH . Із отриманих активностей йонів при титруванні води та водних суспензій вказаними вище розчинами оцінили pH адсорбцію. Виявилось, що ці величини добре узгоджуються з отриманими нами кондуктометричним методом. Таким чином, дослідження ХМК методом ЕРС дозволяє коректно оцінити здатність до комплексоутворення, адсорбцію йонів, вплив на поведінку розчинника.

Протолітичні характеристики модифікованих аміно кремнеземів

Олійник В.Д., Зайцев В.М.

Ки вський університет ім.Тараса Шевченка, , Ки в

В даній роботі наведено результати дослідження протолітичних властивостей закріплених на кремнеземові амінів різно будови, дентатності та основності з метою встановлення загальних особливостей процесів протонізації, що відбуваються в закріпленому шарі ХМК, а також з метою верифікації причин зниження основності амінів при pH закріпленні та визначення ступіню впливу різних факторів на основні властивості закріплених груп. Для дослідження використовували ХМК, що відрізнялись природою закріпленого шару ($\text{Cr}-(\text{CH}_2)_3\text{NHCH}_3$, $\text{A}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$, $\text{A}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{CN}$, $\text{A}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ та $\text{Cr}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$), і концентрацією закріплених груп. Аномальна поведінка закріплених амінів в реакції протонування пояснюється високою густиною закріпленого шару і характерна лише для

первинних амінів. Бі- та тридентатні аміни протонуються аналогічно розчину. Розраховано константи протолітичних рівноваг для дев'яти хімічно-модифікованих кремнеземів, що містять ковалентно закріплені групи алкіламінів. оказано, що протолітичні властивості А-NHCN та Сг-NHCH₃ коректно описуються двома константами рівноваги.

Сорбент	t, °C	pK ₁	pK ₂	pK ₃
Сг-NHCH ₃ C _L =528mM/g	20	6,61±0,05	3,4±0,05	
	32	6,53±0,05	3,35±0,05	
	38	6,44±0,05	3,4±0,05	
	50	6,23±0,05	2,95±0,05	
А-NHCN C _L =271mM/g	17	6,85±0,02	-	
	25	6,75±0,02	4,89±0,05	
	30	6,4±0,02	-	
	40	6,15±0,02	4,73±0,05	
А-En C _L =132mM/g	24	6,47±0,06	3,83±0,06	
	31	6,34±0,06	3,37±0,06	
	40	6,28±0,06	3,34±0,06	
Сг-Dien C _L =310mM/g	17	7,37±0,03	6,01±0,03	3,03±0,03
	50	6,94±0,03	5,41±0,03	2,52±0,03

В той же час для А-En та Сг-Dien додаткових, не характерних для розчину констант не виявлено. В рамках моделі хімічних реакцій це може пояснюватися зменшенням взаємного впливу сусідніх іммобілізованих груп. Знайдено, що основність А-En та Сг-Dien значно більше за передбачену. Можливо це є наслідком збільшення ступенів свободи функціональних груп із зростанням лінійних розмірів іммобілізовано молекули. оказано, що друга константа протонізації характеризує густину закріпленого шару, яка, в свою чергу, залежить від лінійних розмірів іммобілізовано молекули.

Комплексоутворюючі властивості полідентатних амінокремнеземів

Олійник В.Д., Зайцев В.М

Ки вський університет ім.Тараса Шевченка , Ки в

Вивчення комплексоутворюючих властивостей ХМК дає можливість оцінити відстань між сусідніми лігандами, тому ми застосували цей метод як інструмент вивчення топографії закріплених груп. Комплексоутворення закріплених на кремнеземах амінів вивчали з Cu(BF₄)₂·6H₂O та з PdCl₂ в диметилформаміді та ацетонітрилі. Щоб встановити склад та будову

закріплених комплексів, були вивчені ізотерми сорбції металів на КХМК, спектри дифузійного відбиття, Е Р та ІЧ спектри виділених зразків.

Умовні позначення КХМК	Закріплений ліганд	$S_{\text{пов}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$C_L, \text{ (мкмоль/м}^2\text{)}$	Концентрація груп, $\mu\text{М/м}^2$
Сг-NHCH ₃	-(CH ₂) ₃ NHCH ₃	200	0,88	6,23
A-NHCN-1	-(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ CN	200	1,36	2,60
A-NHCN-2		135	1,58	2,50
Сг-NHCN		300	2,56	7,67
A-NHNHCN	(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ CN	200	2,27	4,38
A-En- 1	-CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	200	0,66	1,3
A-En- 2		200	0,39	0,79
Сг-Dien	(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	300	1,03	3,3

Співставлення протолітичних та комплексоутворюючих властивостей досліджених ХМК дозволило показати, що лінійні розміри іммобілізованих амінів визначають густину закріпленого шару і, таким чином, суттєво впливають на хімічні властивості ХМК. Збільшення лінійних розмірів амінолігандів призводить до спрощення складу закріплених комплексів.

орівняння даних ізотерм адсорбції, СДВ, Е Р та ІЧ дало можливість встановити, що на всіх вивчених КХМК утворюються комплекси із хромофором PdN_xCl_(4-x) та CuN_xO_(6-x) де x = 2 чи 3. Встановлено, що на поверхні Сг-NHCH₃ утворюються комплекси складу ML₂ та ML₃. В той же час на Сг-NHCN виявлено лише комплекси складу ML₂. На А-Ен утворюються комплекси ML та ML₂, тоді як на Сг-Dien та Сг-NHNHCN лише комплекси еквімолярного складу. оказано що, на відміну від розчину, в закріплених біс-комплексах етилендіамін може не реалізувати свою максимальну дентатність, утворюючи комплекси з хромофором CuN₃O₃ чи PdN₃Cl. Імовірно причиною аномальності процесу комплексоутворення є віддаленість одного закріпленого аміну від іншого.

Flow of Complex Solutions in Porous Media

Zhmud Boris

Institute for Surface Chemistry YKI, Box 5607, Stockholm 114 86, Sweden

Studies concerning complex fluid flows in porous media naturally split into two major categories: (i) the empirical ones where some experimentally accessible flow parameters are measured and some simple correlations are sought, and (ii) the theoretical ones where computational methods of fluid dynamics are

extensively used to approach the problem numerically. Both approaches have their own limitations: the first lacks theoretical generality and fails to produce a consistent picture of complex fluid flows, and the second goes into too much details concerning the local characteristics of the flows in pore channels which limits its applicability to real systems. To demonstrate this, it is sufficient to mention that 1 cm³ of porous glass with an average pore size of 1 μm, may contain as many as 10¹² pores. To carry out a numerical analysis of the flow dynamics in such a domain by a discrete-element method, each pore needs to be further divided into sub-domains small enough for an accurate solution to be obtained. This produces a tremendously complex (non-linear, non-steady) problem. Besides, such analysis requires, as input data, detailed information about the geometry of the pore space. In view of these difficulties, it seems natural to seek for a statistical approach that would allow one to get some macroscopic flow parameters from a single-pore hydrodynamics blended with pore-size distribution, connectivity of pore network, shape factor of individual pores, etc. Unfortunately, in most cases, it is difficult to define what is a "pore", and interactions between individual pores are seldom weak. The present communication briefly addresses the effects of adsorption, surface relaxation, and specific solute-surface interactions on the penetration of complex solutions into porous substrates. The wetting-enhancing action of surfactants is analyzed in detail. A particular attention is paid to the so-called linear phenomena occurring in close proximity to the three-phase contact line. One of those phenomena, the surfactant carryover from the liquid/vapor to the liquid/solid interface, largely determines the dynamics of wetting of hydrophobic substrates by surfactant solutions. An extensive set of experimental data is scrutinized in the framework of a theoretical model that provides a coherent account of the observed facts. Effects of surface tension relaxation and surfactant adsorption and aggregation are discussed.

Dielectric relaxation study of modified silicas surface layer

Alekseev A.N., Zaitsev V.N., Demyanchuk I.M., Alekseev S.A.

Taras Shevchenko University, 60 Vladimirska Str., Kiev Ukraine 01033

For last few years significant success was achieved in study of surface topography of silica gel surface on atomic level. In particular, it was established that covalently bonded organic layer can have island-like structure. Direct proofs of such topography did not received yet. Despite to absence of long-distance order in the system of surface groups micro ordering can be present. It leads to formation of supramolecular structure organised by silanols with similar orientation of dipoles. Investigation of dielectric relaxation in such materials enables us to determine existence of such supramolecular structures by means of monitoring

molecular mobility of dipoles depending on surface nature and particularly depending on the bonded group nature. The purpose of our work was investigation of cooperative effects related to mobility of polar groups on pure silica gel surface (untreated silica gel (SiO_2) and silica gel, calcined at 550°C ($\text{SiO}_2\text{-}550$)), and on silica gel surface, chemically-modified with hydrophobic ($-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{C}_8\text{H}_{17}$, $-\text{C}_6\text{H}_5$ and $-(\text{CH}_2)_3\text{CN}$) and hydrophilic ($-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ and $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2\cdot\text{HCl}$) groups. Polymeric composites (PC) with an inert polymeric matrix (polyethylene, PE) were used for measurements of complex permeability. Measurements were performed in frequency range from 1 to 100 kHz at temperatures from 90 to 323 K. As it was expected no maximums were observed on the curve of dielectric losses from temperature ($\text{tg } \delta(T)$) for PE. For PC filled with modified silica gels three maximums were detected. One at high temperature (290-320 K) was observed for SiO_2 , $\text{SiO}_2\text{-}550$, $\text{SiO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ and $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{HCl}$ samples. It corresponds to the ionic conductivity in physically adsorbed water, which presence in above samples was proven by thermogravimetric data. Low temperature maximum (140 - 180K) was observed for all of the samples except of $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ and $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{HCl}$. It's intensity is correlated with concentration of silanol groups on surface. This maximum corresponds to the process of cooperative re-orientation of silanols united into small finite clusters. The same nature of the relaxation effects can be suggested for modified silicas and polyoximethylene from the identical temperature and activation parameters of the examined maximum. The absence of low temperature maximum on the $\text{tg } \delta(T)$ dependence for $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ and $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{HCl}$ cannot be explained by deficiency of silanols on the surface. We suggest other interpretation of this artifact. It is known that the covalently bonded aminogroups form hydrogen bonds with residual silanol groups on silica surface. From this it is possible to assume that hydrogen bonding disorders orientation of silanols. Maximum at 235 - 250K was observed for $\text{SiO}_2\text{-}550$, $\text{SiO}_2\text{-C}_8\text{H}_{17}$, $\text{SiO}_2\text{-C}_6\text{H}_5$, $\text{SiO}_2\text{-CN}$ and $\text{SiO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ (for last sample with extremely low intensity). From the identical temperature and activation parameters of the examined maximum and maximums in polyvinyl alcohol and polyvinyl butyral we suggests the same nature of the relaxation processes in this materials. It is a process of orientation defects mobility in two-dimensional definite OH-groups net. Very low intensity of this maximum for $\text{SiO}_2\text{-C}_2\text{H}_5$ is explained by breaking of definite OH-groups net by ethyl groups which concentration on the surface is very high because of it's small size. Absence of maximum at 235 - 250K for $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ and $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{HCl}$ is related with OH-net breaking by hydrogen bonding, for SiO_2 it is related with OH-net breaking by including of part of OH-groups into crystalline pattern of adsorbed water.

Electron transfer processes of adsorbed anthracene on titania-silica powders and colloids

Starukh. G. ^a, Eremenko A. ^a, Smirnova N. ^a, Yakimenko O. ^a,
Worrall D. R. ^b, Williams S. L. ^b

^a*Institute of Surface Chemistry of National Ukrainian Academy of Sciences Kiev, Ukraine*

^b*Department of Chemistry, Loughborough University, Loughborough, Leicestershire LE11 3TU, UK*

Interfacial photoinduced electron transfer (PET) reactions on the surface of colloids and particles TiO_2 are governing stages in processes involving storage of the light energy and separation of charges. Such reactions are of great theoretical and practical interest as, for instance, the adsorption of molecular dyes on the surface of wide band gap semiconductors can result in the sensitization of the semiconductor to visible light. Efforts have been made to prepare ultrasmall semiconductor particles in various heterogeneous environments. The photophysical properties of these materials, which are obtained via the adsorption or chemisorption of organic molecules on dispersive carriers, are dependent on the nature of the interaction of the aromatic compounds with the carrier active centres, their diffusion and conditions of irradiation. The main goal of this work is to study effect of titania-silica powders and colloids on the PET processes and the decay kinetics of the anthracene fluorescence. Mixed silica-titania colloids were produced by the acid hydrolysis of tetraisopropoxy orthotitanate embedded in a stable colloidal silica sol and contained 0.1 – 8 % of titania. The silica-titania powders were obtained after heating of colloids at 500⁰ C. Nanosecond time-resolved diffuse-reflectance laser flash photolysis has been used to study PET reactions of the polyacenes adsorbed on titania-silica surfaces, and to determine the role of titania particles in the processes of adsorption and of radical cation formation. The quenching of anthracene fluorescence occurs on the surface of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ powders and clearly shows a dependence on titania content. The irradiation of the samples produces the anthracene radical cation and Ti^{3+} . Also, we obtained data which shows that addition of N,N-dimethylaniline (DMA) to the system results in a significant increase in fluorescence from the anthracene at a given titania loading as a result of displacement of the anthracene from the titania sites; clearly if an inner filter effect dominated the observed quenching, addition of DMA should have little effect. Therefore, we assign the observed fluorescence quenching to be dominated by electron transfer quenching, which occurs between anthracene and titania centers where the anthracene is adsorbed in close proximity to the titania. The same fluorescence behaviour observe for An adsorbed on $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ colloids, that confirmed the suggesting about electron injection from excited state of An to titanium ions or titania small particles. The foregoing proves

important role of adsorption process of the contaminant organic molecules in the processes of photocatalysis of the semiconductor composites.

Получение и оптические характеристики пленок на основе оксидов циркония, иттрия, железа

Шульпеков А.М.

Томский государственный университет, г. Томск, Россия

Тонкопленочные материалы на основе диоксида циркония находят широкое применение благодаря высоким оптическим характеристикам, повышенной химической и механической устойчивости. Диоксид циркония прозрачен в УФ (свыше 200 нм, $\Delta E \approx 6$ эВ), видимой и ближней ИК областях спектра. Для предотвращения объемных инверсий ZrO_2 его переводят в устойчивую высокотемпературную модификацию путем введения добавок структурно близких к нему оксидов, образующих устойчивые твердые растворы с кристаллической структурой типа флюорита. В качестве стабилизатора часто используются оксиды РЗЭ, в частности оксид иттрия. Для целенаправленного изменения оптических свойств таких пленок, в частности уменьшения пропускания в УФ, видимой области спектра, в состав пленки можно вводить оксиды переходных металлов, обладающих поглощением в указанных областях спектра, например оксид железа (III). Использование ионов-модификаторов с большим (Y^{3+}) и меньшим (Fe^{3+}) радиусом чем у Zr^{4+} позволяет управлять фазовым составом в системе $(0,92 ZrO_2; 0,08 Y_2O_3) - Fe_2O_3$ и добиться более широкой области устойчивости твердого раствора типа флюорита по сравнению с системой $ZrO_2-Fe_2O_3$. Следовательно, изменение соотношения компонентов в данной системе позволит в более широких пределах управлять свойствами пленок. Целью нашей работы является исследование влияния состава и температуры термообработки пленок системы $(0,92 ZrO_2-0,08 Y_2O_3) - Fe_2O_3$ на фазовый состав и оптические характеристики. Пленки получали осаждением на подложки из стекла, кварца, кремния, поликора из спиртовых пленкообразующих растворов (ОР) оксохлорида циркония, хлоридов железа, иттрия. Соотношение компонентов (в пересчете на оксиды) ZrO_2-92 ; Y_2O_3-8 мол. %; Fe_2O_3 по отношению к $ZrO_2+Y_2O_3- 0-100$ мол. %. В работе использовали эллипсомерию (ЛЭФ-3М), спектрофотометрию в УФ и видимой области спектра (С ЕКОРД-М40), рентгенофазовый анализ (ДРОН-3). Олученные нами пленки однородны, прозрачны, обладают высокой адгезией к стеклу, кварцу, кремнию. Спектры пропускания в видимой и УФ- области спектра, показывают, что увеличение содержания оксида железа приводит к увеличению поглощения в УФ и видимой области

спектра, край пропускания сдвигается в длинноволновую область. Усиливается желто-коричневая окраска пленок. Ширина запрещенной зоны (ΔE), рассчитанная из электронных спектров по длине волны края поглощения $\lambda_{кр}$, уменьшается. Диаграмму состав- показатель преломления (n); состав- ΔE пленок на кварцевых и поликорковых подложках можно условно разбить на несколько участков, внутри которых указанные характеристики изменяются закономерно (Рис.). Данные рентгенофазового анализа свидетельствуют, что в области 0-40 мол. % Fe_2O_3 образуется твердый раствор типа флюорита на основе оксида циркония, в области 40 - 100 мол. % Fe_2O_3 твердые растворы на основе оксида железа, ZrO_2 присутствует в виде аморфной фазы.

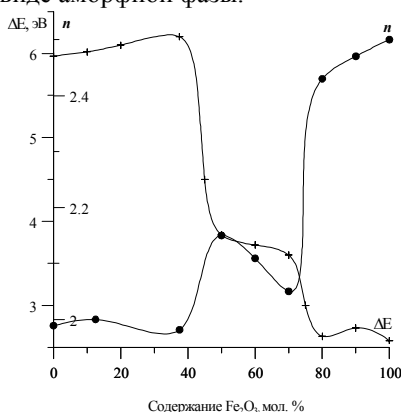


Рис. Диаграмма состав - свойства пленок.

Увеличение температуры термообработки пленок $ZrO_2-Y_2O_3$ и Fe_2O_3 до 1000 °С практически не влияет на ширину запрещенной зоны и показатель преломления. Незначительное увеличение n и уменьшение ΔE связано с протеканием процесса рекристаллизации пленки. Термообработка пленок системы $(0,92 ZrO_2-0,08 Y_2O_3)-Fe_2O_3$ при температурах 500-1000 °С приводит к усилению характерного красновато – коричневого оттенка оксида железа, изменению n и ΔE , повышению степени кристалличности фаз, изменению параметров решетки. Таким образом, получены пленки системы $(0,92 ZrO_2 - 0,08 Y_2O_3) - Fe_2O_3$ с высоким показателем преломления ($n = 2,0 - 2,6$), шириной запрещенной зоны 2,4-6,0 эВ из ОР. Выявлено влияние состава и температуры термообработки на оптические характеристики пленок. Обнаружено образование в системе диоксида циркония, оксида железа(III) и твердых растворов на их основе. Образующиеся в системе фазы являются метастабильными и при повышении температуры термообработки распадаются

Ультрамягкие рентгеновские эмиссионные спектры пористого кремния

Капишев А.А. *, Шамин С.Н., Галахов В.Р., Курмаев Э.З.

Институт физики металлов УрО РАН, 620219 Екатеринбург С -170

Пористый кремний проявляет люминесцентные свойства, одной из причин которых может быть возникновение оксидного слоя на поверхности материала. В данной работе для фазового анализа состав пористого кремния применен метод ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии с вариацией энергии возбуждающих электронов. Образцы пористого кремния приготовлены электрохимическим способом, время анодного травления от 5 до 1000 с. Рентгеновские Si L_{2,3}-спектры пористого кремния (электронный переход Si 3s → Si 2p) получены на рентгеновском спектрометре-микроанализаторе "Спектрозонад", с дифракционной решеткой радиусом R = 2 м, имеющей 600 штрихов/мм. Рентгеновские эмиссионные Si L_{2,3}-спектры пористого кремния (p-Si) являются суперпозицией спектров оксида SiO₂ и кристаллического кремния c-Si. Вклад оксида в формирование спектра p-Si зависит от условий приготовления образца (времени травления) и от энергии электронов (напряжения на рентгеновской трубке). При больших энергиях электронов (6-8 кэВ) вклад оксида в формирование спектра существенен для образцов p-Si, полученных при травлении более чем 100 с. Увеличение времени травления приводит к увеличению толщины оксидного слоя. При малых энергиях возбуждения – 2 кэВ, когда толщина анализируемого слоя составляет примерно 150 нм, оксидный слой наблюдается для всех образцов за исключением образца p-Si, полученного при времени травления 5с. Таким образом, на основании проведенных исследований можно утверждать, что образцы p-Si, полученные методом ультрамягкой рентгеновской эмиссионной спектроскопии, имеют на поверхности слой SiO₂, толщина которого возрастает с увеличением времени окисления. Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что ультрамягкая рентгеновская эмиссионная спектроскопия с вариацией энергии возбуждающих электронов является мощным методом изучения фазового состава тонкопленочных материалов на основе кремния. Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 00-15-96575).

Шляхи термічно деструкції триметил-фосфату імобілізованого на поверхні дисперсного кремнезему

Кукуєва В.В., Лобанов В.В. *, Гребенюк А.Г.*

Черкаський інститут пожежно безпеки, м. Черкаси, Укра на

**Інститут хімії поверхні НАН Укра ни, м. Ки в, Укра на*

Серед різноманітних хімічних інгібуючих додатків у вогнегасні порошки заслугоує на увагу застосування фосфорвмісних сполук. Так, було доведено, що триметилфосфат (ТМФ) $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ є інгібітором горіння. Для подальшого дослідження механізму інгібуючо ді продуктів термічно деструкції ТМФ на водневе полум'я, були проведені квантово-хімічні розрахунки напівемпіричним методом МНД реакцій термічного розкладу цієї речовини, а також елементарних реакцій взаємодії різних фосфорвмісних сполук з активними центрами полум'я. З метою пошуку можливості пролонгування ді активного інгібуючого компонента (зокрема ТМФ), ми спробували також дослідити його активність на поверхні кремнезему $\text{SiOH}[(\text{OH})_3\text{SiO}]_3$. Аналіз результатів розрахунку (див. таблицю) показав, що найбільш імовірний шлях розриву зв'язку по гомолітичному шляху (про це свідчить найменше значення ентальпії). При цьому, даний процес відбувається на поверхні аеросилу значно легше, ніж в ізольованому стані. Розрахунок напівемпіричним методом МНД шляхів деструкції триметилфосфату, імобілізованого на поверхні кремнезему

Таблиця

п	продукти деструкції триметилфосфату	Теплота утворення, ккал/моль
1.	$\text{Si}[(\text{OH})_3\text{SiO}]^{3-} + \text{OP}(\text{OCH}_3)^2$	19,13
2.	$\text{Si}[(\text{OH})_3\text{SiO}]^{3-} + \text{OP}(\text{OCH}_3)^{2+}$	193,6
3.	$\text{Si}[(\text{OH})_3\text{SiO}]^{3+} + \text{OP}(\text{OCH}_3)^{2-}$	226,19

При цьому на поверхні аеросилу розрив зв'язку відбувається таким чином, що відщеплюється частинка $-\text{OP}(\text{OCH}_3)_2$, яка може обривати ланцюги розповсюдження полум'я, але і кремнезем має некомпенсовану валентність, що також може сприяти зв'язуванню активних центрів полум'я. Даний факт говорить про можливість використання кремнезему в якості підложки для пролонгування ді інгібітору.

Синтез оксидних та халькогенідних п'єзоактивних плівок для низькопольових електронних емітерів та катодолюмінесцентних екранів

Горбик . . .¹, Дадикін О.А.², Дубровін І.В.¹, Наумовець А.Г.²,
Огенко В.М.¹, Філоненко М.М.¹

¹ Інститут хімії поверхні Національної академії наук України

² Інститут фізики Національної академії наук України

В результаті проведених досліджень, на прикладах зразків різної конфігурації та хімічного складу встановлено, що стаціонарна малоінерційна ($\tau < 10^{-7}$ с) макроскопічно низькопольова ($E_{cp} \sim 10^5$ В/см) електронна емісія виникає лише у випадку зразків, виготовлених з п'єзоелектричних матеріалів високого ступеня стехіометрії та чистоти. У випадку неп'єзоактивних матеріалів (скло, плавлений кварц, аморфні чи сфалеритні плівки $A^{II}B^{VI}$ з нормальною орієнтацією до площини підкладки неп'єзоактивною осі четвертого порядку) емісія не зареєстрована навіть при середніх полях, які перевищують 10^6 В/см. Показано, що для появи низькопольової електронної емісії ($H \ll E$) суттєві не абсолютні розміри зразків, а співвідношення їх поперечних розмірів до товщини та встановлено зв'язок між $H \ll E$ та п'єзо ефектом. При великих (~ 100 та більше) відношеннях цих розмірів на краях зразків, виготовлених з п'єзоелектричних матеріалів, виникають сильні ($E > 10^7$ В/см) електричні поля, а в приповерхневій області при діелектричній сталій $\epsilon \sim 10$, електричні поля достатні для виникнення внутрішнього електричного пробоя (ефект Зінера). Запропоновано енергетичну схему емісії, яка відповідає цьому випадку та пояснює нечутливість емісії до вакуумних умов: джерело електронів - валентна зона - захищена від зовнішнього середовища плівкою п'єзоелектрика. Використані в роботі методи отримання плівок-доокислення сульфідів та селенідів, випаровування в квазізамкненому об'ємі-дають можливість отримання високоефективних плівкових катодолюмінофорів з регульованою кольоровістю. У виготовленому цими методами макеті стоелементного матричного дисплея при високій однорідності емісії, емітувало одночасно $>90\%$ елементів, яскравість катодолюмінесценції перевищувала 300 Кд/м². Висока (~ 10 А/см²) локальна густина струму з катодів п'єзоелектричних матеріалів, робить цікавим використання їх в якості джерел електронів нового покоління для різних електровакуумних пристроїв, в тому числі для яскравих плоских катодолюмінесцентних дисплеїв, які працюють без шкідливого рентгенівського випромінювання.

Робота виконана при фінансовій підтримці Міністерства освіти та науки України (проект №5.1.04453)

Вплив осе ну на структурно-механічні властивості водних дисперсії кремнезему та лікарських форм на його основі

аховчишин С., Гончарик В., Касперський В., Чуйко Н.

Інститут хімії поверхні НАН України, Київ, Україна

Високодисперсні кремнезему широко використовуються як ефективні сорбенти, лікувальні препарати, загущувачі. Таке застосування кремнеземів обумовлене їх взаємодією з тими чи іншими молекулами. Практичне значення має вивчення процесів взаємодії кремнезему з білками і їх впливу на властивості водних дисперсій сорбента. Адсорбція білка значною мірою змінює структуру кремнезему, а отже і властивості його дисперсій. В даній роботі вивчено структурно-механічні і реологічні властивості водних дисперсій високодисперсного кремнезему у присутності кісткового білка осе ну. Для дослідження вибрано пірогенний кремнезем аеросил А-300 і геосен – білково-коло дний препарат з молекулярною масою 20000-29000, що являє собою 4-5 %-ний розчин осе ну. Осе ну проявляє деякі поверхнево-активні властивості. Критична концентрація міцелоутворення (ККМ), визначена нами із залежності поверхневий натяг (σ) – $\lg C$, складає 6,3 г/л. Ізотерма адсорбції осе ну кремнеземом має вигляд ізотерми Ленгмюра. Гранична адсорбція осе ну 300 мг/г досягається при рівноважній концентрації осе ну > 6 г/л, тобто при величині ККМ його. При цій же концентрації осе ну досягається гранична мутність водних дисперсій кремнезему, обумовлена процесами флокуляції дисперсних часток внаслідок адсорбції на кремнеземі білка. Адсорбція осе ну на дисперсному кремнеземі не впливає на структурно-механічні властивості водних дисперсій кремнезему, зокрема на такі параметри як величина модуля швидко еластично деформації E_1 , повільно еластично деформації E_2 та рівноважного модуля зсуву E . В той же час введення осе ну виявляє значний вплив на реологічні властивості водних дисперсій кремнезему. За відсутності білка структурна в'язкість 8 %-но дисперсії кремнезему різко знижується при підвищенні швидкості зсуву, залишається практично незмінною з часом при високих швидкостях зсуву. При зворотньому зниженні швидкості зсуву ріст структурно в'язкості не суттєвий. Такі зміни властивостей водно дисперсії кремнезему можуть бути пов'язані з руйнуванням агрегатів кремнезему та міжагрегатних зв'язків. Отже водна дисперсія кремнезему проявляє тиксотропні властивості. У присутності білка зі збільшенням швидкості зсуву ефективна в'язкість суспензії теж різко знижується, однак при високій швидкості зсуву вона трохи зростає з часом, що вказує на реопексні властивості дисперсії. При зниженні швидкості зсуву ефективна в'язкість дисперсії знову зростає і повертається

до висхідно, або навіть перевищує, що свідчить про відновлення міжагрегатних зв'язків. Реопексні властивості водних дисперсій кремнезему проявляються лише при концентрації осе ну $> 1,6$ г/л; при малих концентраціях осе ну система має тиксотропні властивості. Явище реопексі можна пояснити інтенсифікацією процесів міцелоутворення з часом при високих швидкостях перемішування системи. Міцелоутворення є ефективнішим при перемішуванні ніж у стані спокою, як внаслідок того, що невеликі міцели в динамічних умовах частіше ніж у стані спокою зіштовхуються, утворюючи більші, так і внаслідок зсув-наведеного утворення містків між частками.

Политермическое исследование процессов протонизации на поверхности аминокремнеземов.

Кобылинская Н.Г., Зайцев В.Н.

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка

Изучение кислотно-основных свойств ковалентно закрепленных на оксидных материалах органических соединений привлекает значительное внимание. Это можно объяснить как не решенностью проблемы описания свойств иммобилизованных соединений так и существенным практическим применением функционализированных материалов, например в качестве ионообменников и хроматографических фаз. Для получения количественных характеристик процессов протонизации закрепленных органических соединений и верификации моделей описания протолитических равновесий необходимо изучение температурного фактора на геометрию закрепленных на поверхности кремнезема органических молекул в системе двухфазной системе кремнезем – вода. Идея исследования состояла и изучении характера корреляции констант протолитических равновесий привитых групп от температуры и сравнении ее с аналогичной зависимостью для индивидуальных соединений в растворе. Как инструмент изучения протолитических свойств кремнеземов с ковалентно-закрепленными органическими соединениями был выбран метод кондуктометрического титрования в интервале температур 286 –348 К. Как объекты изучения были выбраны кремнеземы, модифицированные моно-, би и тридентатными алифатическими и ароматическими аминами: пропиламинем ($\text{SiO}_2\text{-NH}_2$), н-пропил-этилендиамин (A-En) и 2-метиламинохинолин (A-Q), и тридентатные н-пропил-диэтилентриамин (A-Dien). ричем изменяли как концентрацию закрепленных групп (0.08 – 0.36 ммоль/г) так и тип носителя. о данным кондуктометрического титрования построены изотермы сорбции протонов на поверхности изученных ХМК. Линеаризация изотермы

адсорбции по методу Ленгмюра позволяет определить константу протолитического равновесия.

Образец	Закрепленные амины		Индивидуальные амины в водном растворе	
	lg K ₁	lg K ₂	lg K ₁	lg K ₂
A-NH ₂	3.9	–	9.5	–
Sg-NH ₂	4.27	–	9.5	–
A-En	7.43	5.08	10.04	7.31
A-Q	7.19	4.69	–	–
A-Dien	7.65	5.38	9.8	8.74

Сопоставление констант протонизации привитых аминогрупп с основностью аналогичных аминов в растворе позволяет говорить о существенном (до 5 порядков) понижении основности групп при их иммобилизации. Этот факт можно объясняется образованием водородных связей между закрепленной молекулой с силанольными группами кремнезема, что понижает основность первых и повышает кислотность последних. Чем выше концентрация закрепленных групп, тем меньше степень влияния силанольных групп. На это указывает сравнение констант протонизации Sg-NH₂ и A-NH₂. Неожиданным оказался результат расчета констант протолитического равновесия для A-Dien, где вместо трех константы протонизации удалось определить только две. Полученные нами данные констант протонизации для A-En и A-Dien мало отличаются от литературных данных. Так для этилендиамина закрепленного на аэросиле с S_{уд}=200 м²/г и C_L=0.59 ммоль/г lg K₁=7.92, а lg K₂ = 5.55. А для диэтилентриаминa с C_L=0,37 ммоль/г lg K₁=8,01, lg K₂=5,95 а lg K₃=3,62. Корректность метода расчета констант протолитических равновесий и самих констант применительно описания протолитических свойств закрепленных органических молекул подтверждается хорошей корреляцией между полученными величинами констант и их ожидаемыми значениями. Например, сравнение данных для A-En и A-Q показывает, что вторая константа протонизации для A-Q ниже, чем для A-En. Такое различие в константах объясняется разной природой закрепленных аминов: у этилендиамина аминогруппы алифатические, у A-Q – одна группа алифатическая, а другая ароматическая, с значительно более низкой основностью. С повышением температуры, тенденция к смещению протолитического равновесия в сторону образования исходных продуктов, на поверхности химически модифицированных кремнезёмов возрастает, что совпадает с аналогичной тенденцией для реакций протонизации аминов в растворе.