

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

**Кобилінська Наталя Григорівна**

УДК 543.555.4+541.183/.183.7+544.723+546.562

**АНАЛІЗ ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ШАРУ ОРГАНОК-  
РЕМНЕЗЕМІВ ІЗ ЗАКРІПЛЕНИМИ КИСЛОТНИМИ  
ТА ОСНОВНИМИ ГРУПАМИ  
МЕТОДОМ КОНДУКТОМЕТРІЇ**

02.00.02 - аналітична хімія

Автореферат  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

Київ —2009

Дисертацією є рукопис  
Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Науковий керівник:	член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор Зайцев Володимир Миколайович, Київський національний університет імені Тараса Шевченка завідувач кафедри аналітичної хімії
Офіційні опоненти:	доктор хімічних наук, старший науковий співробітник Трохимчук Анатолій Костянтинович, Київський національний університет імені Тараса Шевченка провідний науковий співробітник кафедри неорганічної хімії кандидат хімічних наук старший науковий співробітник Зуй Олег Вікторович, Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України старший науковий співробітник відділу аналітичної хімії

Захист відбудеться “28” вересня 2009 р. о 1600 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 в Київському національному університеті імені Тараса Шевченка за адресою: Україна, 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Київського національного університету імені Тараса Шевченка (м. Київ, вул. Володимирська, 58)

Автореферат розісланий ” \_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 2009 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради  
доктор хімічних наук, професор

О.В. Іщенко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Композиційні органо-мінеральні матеріали застосовуються у високоефективній рідинній хроматографії, гетерофазному каталізі, як адсорбенти для виділення та концентрування іонів металів із розчинів. Найбільш широко досліджуються композиційні матеріали на основі органокремнеземів (ОК). Зокрема, розроблено методи отримання ОК з ковалентно іммобілізованими органічними основами та кислотами різної сили. Більшість протолітично-активних ОК отримують у декілька стадій, тому, через неповне перетворення іммобілізованих груп, вони можуть бути поліфункціональними – містити на поверхні одночасно групи різної природи. Зрозуміло, що хіміко-аналітичні властивості таких ОК будуть залежати від природи та концентрації всіх груп, що формують функціональних шар поверхні. Нехтування проблемою визначення складу функціонального шару ОК може призводити до невідтворюваності властивостей таких матеріалів, залежності їх властивостей від методу одержання. Для дослідження складу іммобілізованого шару ОК часто застосовують метод рН-метричного титрування. При його застосуванні необхідно враховувати протолітичну активність самої кремнеземної матриці, неможливість диференціації процесів, які відбуваються в розчині та на межі розділу фаз, а також кінетичні обмеження в інтервалі кислотності, що близькі до ізоелектричної точки ОК. Вплив кремнеземної матриці та наявність декількох типів функціональних груп ускладнюють, а інколи унеможливають одержання надійних результатів визначення кількісного складу закріпленого шару, лише за даними рН-метричного титрування і потребують використання додаткових методів дослідження.

Актуальність роботи полягала у пошуку альтернативного чи доповнюючого методу вивчення складу іммобілізованого шару на поверхні протолітично-активних ОК, який би був позбавлений недоліків методу рН-метрії. Такою альтернативою може стати метод кондуктометрії, що показав свою перспективність при вивченні ОК із закріпленими амінопропільними групами.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Дисертаційну роботу виконано відповідно до науково-дослідної тематики кафедри аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка в рамках ДБ тем: № 01БФ037-06 (№ держреєстрації 0101U002180) "Високодисперсні оксидні матеріали в адсорбції та екологічному каталізі" (2001-2005) та № 06БФ037-06 (№ держреєстрації 0106U005891) "Комбіновані та гібридні методи аналізу із застосуванням адсорбентів, композиційних матеріалів та мицеллярних екстрагентів" (2006-2009).

**Мета і задачі дослідження.** Метою роботи є застосування методу кондуктометрії для встановлення складу функціонального шару поверхні кремнеземів модифікованих протолітично-активними групами.

Досягнення поставленої мети вимагає вирішення наступних задач:

- Методом кондуктометричного титрування дослідити протолітичні рівноваги на поверхні ОК різного генезису, модифікованих аліфатичними та гетероциклічними амінами, кислотами різної основності та сили, а саме: амінодиоцтовою, піридиндикарбоною, метиламінофосфоною, алкілсульфофосфоною та алкілтіолами;

- Провести інтерпретацію отриманих кривих кондуктометричного титрування суспензій ОК;
- Визначити можливості застосування методу кондуктометрії в залежності від природи закріплених груп, їх концентрації та наявності на поверхні ОК груп іншої природи;
- Провести порівняння результатів отриманих із застосуванням методу кондуктометричного титрування з альтернативними методами дослідження ОК (рН-метрією, елементним аналізом і т.д.);
- Дослідити вплив складу та будови функціонального шару на протолітичні та адсорбційні властивості N-вмісних ОК;
- Розробити методики кондуктометричного визначення концентрації закріплених груп на поверхні кремнеземів модифікованих протолітично-активними групами.

**Об'єкти дослідження:** ОК різного генезису, а саме хімічно модифіковані кремнеземи (ХМК) та впорядковані мезопористі ОК типу МСМ-41 (МСМ), функціоналізовані аміно-, етилендіаміно-, тіольними, піридинкарбоновими, імінодіоцтовими, метиламінофосфоновими та етилсульфогрупами.

**Предмет дослідження:** Склад іммобілізованого шару на поверхні протолітично-активних ОК.

**Методи дослідження:** Кондуктометрія, рН-метрія, йонометрія, елементний аналіз, електронна спектроскопія дифузійного відбиття (ЕСДВ), ЕПР, ІЧ спектроскопія з Фур'є перетворенням, рентгенофазовий аналіз (РФА), низькотемпературна ад/десорбція азоту, рентгенофотоелектронна спектроскопія (РФЕС).

**Наукова новизна одержаних результатів.** Встановлено, що ОК з іммобілізованими HS-групами можуть містити до 5-10 % сильнокислотних  $\text{SO}_3\text{H}$ -груп.

Показано, що у функціональному шарі ОК з ковалентно іммобілізованою метиламінофосфоновою кислотою до 80 % кислотних груп знаходиться у йонізованій формі ( $\text{HL}^-$ ). Функціональний шар ОК із закріпленою піридинкарбоновою кислотою – біфункціональний та містить від 37 до 52 % кислотних груп, а решта - залишкові  $\text{NH}_2$ -групи. Близько 2/3 від загальної кількості закріплених на поверхні ОК груп амінодіоцтової кислоти приймають участь в утворенні цвіттер-йонів.

Досліджені амінокремнеземи містять  $\text{NH}_2$ -групи різної основності, серед яких близько 30 % мають вищу основність, ніж решта, що свідчить про енергетичну неоднорідність функціонального шару. На біфункціональних же МСМ з амінопропільними та алкільними групами енергетичної неоднорідності методом кондуктометрії не виявлено.

Для МСМ з амінопропільними групами встановлено лінійну залежність  $\text{pK}_1$  і  $\text{pK}_2$  від  $C_{\text{NH}_2}$  ( $\mu\text{моль/м}^2$ ), що описується відповідними апроксимаційними рівняннями:  $\text{pK}_1 = 6,53 + 0,35 \cdot C_{\text{NH}_2}$  і  $\text{pK}_2 = 3,27 - 0,37 \cdot C_{\text{NH}_2}$ . Така залежність

може свідчити про статистичний або граткоподібний розподіл  $\text{NH}_2$ -груп у монофункціональному шарі МСМ. Показано, що для біфункціональних аміновмісних МСМ можлива статистична топографія іммобілізованого шару.

За однакової середньої густини амінопропільних груп у іммобілізованому шарі, монофункціональні МСМ мають вищу основність, ніж ХМК, яка, на відміну від останніх, менше залежить від концентрації іммобілізованих груп. Для МСМ з біфункціональним поверхневим шаром основність у 7 разів вища, ніж для монофункціональних.

**Практичне значення одержаних результатів.** Метод кондуктометрії дає можливість проводити експрес-контроль щодо придатності кремнезему для одержання адсорбентів. Показано, що обробка кремнезему концентрованою  $\text{HNO}_3$  з наступним прожарюванням при  $t \geq 400$  °С дозволяє одержувати матрицю більш високої чистоти для подальшого модифікування з метою синтезу адсорбентів для вилучення мікрокількостей металу.

Показано, що методом прямого кондуктометричного титрування можна визначати концентрацію іммобілізованих груп сильнокислотної природи з межею визначення 6,0  $\mu\text{моль/г}$ .

Для поліфункціональних ОК, що містять у поверхневому шарі, як кислотні, так і основні групи (амфоліти), використання кислотно-основного кондуктометричного титрування дозволяє диференційовано визначати концентрацію всіх протолітично-активних груп.

Поєднання методів прямого та оберненого кондуктометричного титрування дозволяє надійно ідентифікувати та визначати концентрацію тіольних (відносна похибка 6%) і алкілсульфогруп на поверхні ОК при їх спільній присутності.

Метод кондуктометричного титрування дозволяє визначати загальну концентрацію іммобілізованих амінів і оцінювати ступінь неоднорідності функціонального шару.

**Особистий внесок здобувача** полягає в критичній обробці та систематизації літературних даних, що стосуються теми дисертаційної роботи, у плануванні та проведенні експериментів, обробці та аналізі отриманих даних, а також в обговоренні та оформленні результатів. Постановка задач дослідження, обговорення та узагальнення результатів досліджень, формулювання висновків проводилось спільно з науковим керівником член-кор. НАН України, д.х.н., професором Зайцевим В.М. Синтез МСМ проводився разом з к.х.н., с.н.с. Гердою В.І. Синтез ОК з закріпленими групами метиламінофосфонової кислоти та обговорення результатів дослідження проведено разом з асистентом Костенко Л.С. Автор висловлює щиру подяку к.х.н., доценту Алексеєву С.О. та асп. Шевченко Н.В. за надання зразків для проведення досліджень.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертації представлені на XV Українській конференції з неорганічної хімії (м. Київ, 2001 р); Міжнародній конференції «Функціоналізовані матеріали: синтез, властивості та застосування» (м. Київ, 2002 р); IV Міжнародній конференції "Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии" (м. Санкт-Петербург, 2004 р); Міжнародній конференції "Analytical chemistry and chemical

analysis" (м. Київ, 2005 р); Міжнародній науковій конференції "Мембранні та сорбційні процеси і технології" (м. Київ, 2007 р); Сесії Наукової ради НАНУ з "Аналітичної хімії" (м. Харків, 2007 р); Всеросійській науковій конференції з міжнародною участю "Полифункциональные химические материалы и технологии" (м. Томськ, Росія, 2007 р); 4th International chemistry conference Toulouse-Kiev (м. Тулуза, Франція, 2007 р); 11<sup>th</sup> Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Application" (м. Красноброд, Польща, 2007 р); VIII Українській конференції з аналітичної хімії (м. Одеса, 2008 р); XX Українському науковому семінарі "Мембранні та сорбційні процеси і технології" (м. Київ, 2009 р).

**Публікації.** За темою дисертаційної роботи опубліковано 4 статті, тези 14 доповідей на конференціях та 1 навчальний посібник.

Структура дисертації. Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів та двох додатків. Повний обсяг роботи становить 168 сторінок, дисертація містить 65 рисунків, 35 таблиць і список використаних літературних джерел із 308 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

*У вступі* обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, наведено дані щодо наукової новизни та практичної цінності одержаних результатів.

У першому розділі наведено критичний огляд літературних даних за темою дисертаційної роботи. Прослідковано взаємозв'язок між властивостями ОК та складом їх поверхневого шару. Описані методи кількісного визначення функціональних груп на поверхні  $\text{SiO}_2$ , проаналізовано недоліки та переваги існуючих методів, показана необхідність використання нових методів дослідження. Проведено аналіз моделей, які застосовуються для опису кислотно-основних властивостей адсорбентів на основі ОК і основних параметрів, що впливають на їх зміну. Систематизовано відомості про взаємодію іонів  $\text{Cu}^{2+}$  з N-вмісними органічними групами, з закріпленими на поверхні мінеральних носіїв. На основі аналізу літературних даних сформульовано основні задачі дослідження.

*У другому розділі* описано вихідні реагенти, матеріали, що використані в дослідженнях, та методи їх ідентифікації. Наведено методики синтезу моно- та біфункціональних МСМ. Крім цього, приведено методики дослідження адсорбції протонів та йонів міді(II) на поверхні ОК.

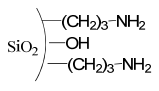
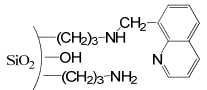
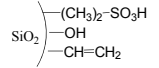
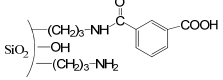
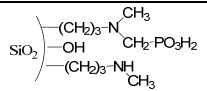
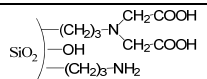
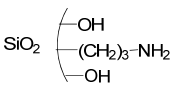
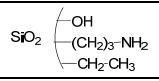
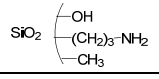
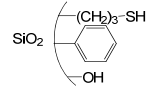
У роботі методом золь-гель синтезу в присутності цетилтриметиламоній броміду одержані, як монофункціональні МСМ, що містять на внутрішній поверхні каналів мезопор різну кількість амінопропільних груп ( $\text{МСМ-NH}_2$ ), так і біфункціональні, з різною комбінацією амінопропільних і алкільних груп ( $\text{МСМ/Me-NH}_2$ ,  $\text{МСМ/Et-NH}_2$ ). Для ідентифікації одержаних МСМ було застосовано наступні фізико-хімічні методи аналізу: ІЧ спектроскопія з Фур'є перетворенням, низькотемпературна ад/десорбція азоту, РФА та РФЕС.

Досліджено хімічно модифіковані амінопропілкремнеземи ( $\text{ХМК-NH}_2$ ), одержані за реакцією силанізування, що відрізняються типом кремнеземного

носія та природою закріплених груп. Основні характеристики досліджених ОК та їх умовні позначення представлено в табл. 1.

Таблиця 1

**Структурні характеристики та умовні позначення досліджених ОК**

ОК	Тип матриці/ Вміст силану в РС <sup>1</sup> , %	S <sub>плтг</sub> , м <sup>2</sup> /Г	d <sub>пор</sub> , нм	Умовне скорочення
	силікагель	300*	4	ХМК-NH <sub>2</sub> -1
	силікагель	300*	5-10*	ХМК-NH <sub>2</sub> -2
	аеросил	50*	0*	ХМК-NH <sub>2</sub> -3
	силохром (Сх-80)	80*	200*	ХМК-NH <sub>2</sub> -4
	силохром (Сх-120)	120*	100-200*	ХМК-NH <sub>2</sub> -5
	аеросил (Калуш)	175*	-	ХМК-MQ <sub>8</sub>
	силікагель Kieselgel 60 (Merk)	510*	6*	ХМК-SO <sub>3</sub> H
				ХМК-Py-COOH
				ХМК-PO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>
	силохром (Сх-120)	120*	20*	ХМК-N(COOH) <sub>2</sub>
	APTMS <sup>2</sup> =15	710**	-	MCM-NH <sub>2</sub> -1
	APTMS=10	1280**	2,90**	MCM-NH <sub>2</sub> -2
	APTMS=6	660**	2,9(3,1)**	MCM-NH <sub>2</sub> -3
	APTMS=5	975**	2,80**	MCM-NH <sub>2</sub> -4
	APTMS=2	835**	3,60**	MCM-NH <sub>2</sub> -5
	APTMS=1, EtTMS <sup>3</sup> =9	1280**	2,26**	MCM/Et/-NH <sub>2</sub>
	APTMS=1, MeTMS <sup>4</sup> =9	1090**	2,52**	MCM/Me/-NH <sub>2</sub>
	MPTMS <sup>5</sup> =1, PhTMS <sup>6</sup> =3	-	-	MCM-SH-1
	MPTMS=1, PhTMS=6	-	-	MCM-SH-2
	MPTMS=1, PhTMS=9	-	-	MCM-SH-3

Примітки: 1-реакційна суміш; 2 - γ-амінопропіл-, 3 - етил-, 4 - метил-, 5 - γ-меркаптопропіл-, 6 - фенілтриметоксисилан; \*-характеристики наведені за даними виробника; \*\*-характеристики визначені нами.

У третьому розділі наведені експериментальні дані дослідження ОК із закріпленими групами кислотної природи. Вивчено вплив силанольних та залишкових амінопропільних груп на властивості іммобілізованих кислот і вивчено умови, що є необхідними при підготовці силікагелю до модифікування з метою застосування як адсорбенту, можливості методу кондуктометрії при визначенні способу іммобілізації функціональних груп. Виявлено особливості дослідження ОК з поліфункціональним поверхневим шаром.

Досліджено вплив слабокислотних силанольних груп носія на результати визначення іммобілізованих груп кислотної природи методом кондуктометричного титрування розчином лугу. Продемонстровано, що у вибраних межах концентрації лугу ( $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-2}$  М), силанольні групи не заважають визначенню вмісту іммобілізованих кислот.

Вивчення ОК із закріпленими групами алкілсульфокислоти (ХМК-SO<sub>3</sub>H) показали, що крива кондуктометричного титрування цього ОК має V-подібну форму, характерну для титрування сильних кислот такими ж основами в розчинах. Це

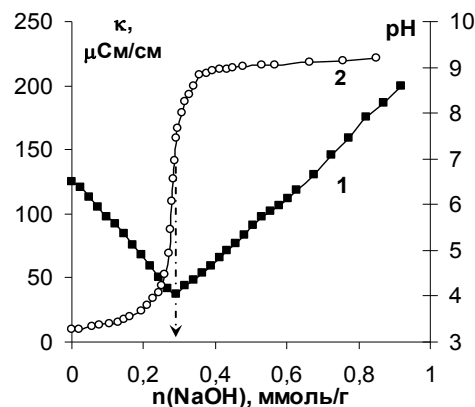


Рис. 1. Залежність питомої електропровідності (1) та рН (2) при титруванні суспензії ХМК-SO<sub>3</sub>H розчином NaOH:  $m = 0,21$  г,  $C(\text{NaOH}) = 0,05$  моль/л,  $V = 25$  мл.  $T = 25,5$ - $26,5$ °С.

свідчить про високу кислотність відповідних функціональних груп. Межа виявлення сульфогруп, розрахована за  $3\sigma$ -критерієм, складає 6  $\mu\text{моль/г}$ . Коректність визначення концентрації сульфогруп на ХМК-SO<sub>3</sub>H підтверджено рН-метричними дослідженнями (рис. 1).

Також досліджено умови кондуктометричного титрування ОК з закріпленими багатоосновними кислотами: амінодицтовою (ХМК-N(COOH)<sub>2</sub>), піридиндикарбоною (ХМК-Рy-COOH), метиламінофосфоною (ХМК-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>).

Зразки ХМК-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> одержано з метиламінопропілкремнезему (ХМК-NHMe) методом збирання на поверхні, тому функціональний шар таких ОК, крім цільових груп фосфонової кислоти, може містити ще й силанольні та амінопропільні групи. Останні здатні зв'язувати протони, які утворюються внаслідок дисоціації кислотних груп. З метою визначення можливості застосування методу кондуктометрії у вивченні таких поліфункціональних ОК, проведено дослідження модельних об'єктів з адсорбційно закріпленою фосфоною кислотою на поверхні, як немодифікованого SiO<sub>2</sub>, так і ХМК-NHMe. Встановлено, що метод кондуктометрії дозволяє розрізнити процеси нейтралізації та йонізації, відповідно, кислотних і силанольних груп на поверхні SiO<sub>2</sub>. При цьому адсорбційне закріп-



лення  $\text{H}_3\text{PO}_3$  на поверхню  $\text{SiO}_2$  дозволяє фіксувати нейтралізацію кислоти, як за першим, так і за другим ступенем, що не вдається зробити у розчині (рис. 2).

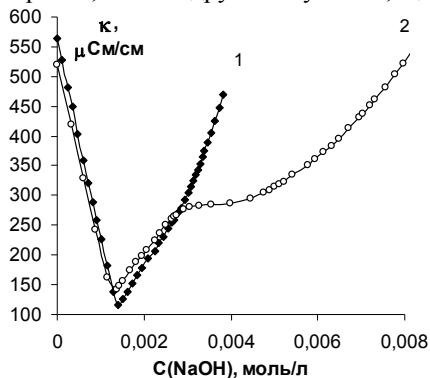


Рис. 2. Криві кондуктометричного титрування  $\text{H}_3\text{PO}_3$  в розчині (1) та на поверхні  $\text{SiO}_2$  (2) лугом ( $V=30$  мл,  $C(\text{NaOH})=0,022$  моль/л,  $m = 0,24$  г,  $T = 16$  °C).

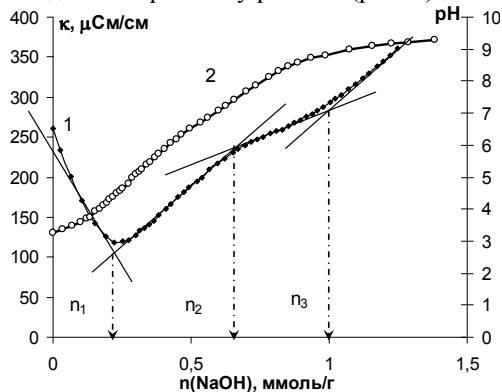


Рис. 3. Криві кондуктометричного (1) та рН-метричного (2) титрувань ХМК- $\text{PO}_3\text{H}_2$  розчином луку ( $V = 25$  мл,  $C(\text{NaOH}) = 0,022$  моль/л,  $m = 0,21$  г,  $T = 20$  °C).

На кривій кондуктометричного титрування  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , іммобілізованої на ХМК-NHMe, вдається виділити ділянки, що відповідають ступінчатій нейтралізації  $\text{H}_3\text{PO}_3$  та руйнуванню амонійної солі, утвореної в результаті взаємодії кислоти з аміногрупами ХМК-NHMe. Правильність запропонованої інтерпретації доведено на модельних зразках із відомим вмістом іммобілізованих компонентів методом введено-знайдено (табл. 2). Для таких зразків метод кондуктометричного титрування дозволив визначити склад поліфункціональної іммобілізованої фази, що містить кислотні та основні групи в діапазоні мольних співвідношень від 3:1 до 1:10.

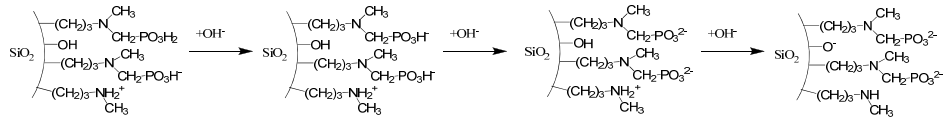
Таблиця 2

**Кондуктометричне визначення концентрації  $\text{H}_3\text{PO}_3$  та закріплених груп на поверхні ХМК-NH-Me в модельних сумішах ( $P = 0,95$ ,  $n = 3$ )**

№ с-ші	$n_{\text{NHCH}_3} : n_{\text{H}_3\text{PO}_3}$	Введено*			Знайдено			
		$C_{\text{NH}_2}$ , ммоль/г	$C_{\text{H}_3\text{PO}_3}$ , ммоль/л	$C_{\text{NH}_3^+}$ , ммоль/г	$S_T$	$C_{\text{HL}^-}$ , ммоль/л	$S_T$	$C_{\text{H}_2\text{L}}$ , ммоль/л
1	3 : 1	0,60	1,58	$0,30 \pm 0,02$	0,03	$1,55 \pm 0,03$	0,03	-
2	2 : 1	0,70	2,87	$0,49 \pm 0,03$	0,05	$2,90 \pm 0,03$	0,05	-
3	1 : 1	0,34	2,20	$0,25 \pm 0,03$	0,07	$2,16 \pm 0,04$	0,06	0,98
4	1 : 2	0,34	2,88	$0,35 \pm 0,02$	0,04	$2,90 \pm 0,02$	0,04	1,5
5	1 : 10	0,17	19,70	$0,16 \pm 0,03$	0,05	$19,8 \pm 0,05$	0,05	18,6

\* — за даними елементного аналізу та рН-метричного титрування.

На основі отриманих даних інтерпретовано криві титрування ХМК- $\text{PO}_3\text{H}_2$  (рис. 3), на якій спостерігаються три перегини ( $n_1$ ,  $n_2$ ,  $n_3$ ), що відповідають точкам кінця титрування іммобілізованої кислоти по першому ( $H_2L$ ) і другому ( $HL^-$ ) ступенях дисоціації, а також руйнуванню іммобілізованої амонійної солі, відповідно до схеми 1:



За результатами кондуктометричного титрування зразків ХМК- $\text{PO}_3\text{H}_2$  з'ясовано, що їх функціональний шар є біфункціональним та містить від 20 до 40% залишкових аміногруп і 80-60% груп фосфонової кислоти, з яких 20-50% знаходиться у неіонізованій формі. Для зазначеного ОК, дані рН-метричного титрування по інформативності поступаються кондуктометрії та дозволяють визначити лише загальну концентрацію закріплених кислотних груп (рис. 3).

Аналогічним чином проведено інтерпретацію кривих кондуктометричного титрування інших багатоосновних кислот, закріплених на поверхні ОК. Зокрема встановлено, що зразки ХМК- $\text{Pu-COOH}$  мають біфункціональний іммобілізований шар, який складається на 37–52% з кислотних груп, а для ХМК- $\text{N}(\text{COOH})_2$  в утворенні цвіттер-йонів приймають участь близько 66% груп від загальної кількості, а 34% знаходяться у формі кислоти  $H_2L$ .

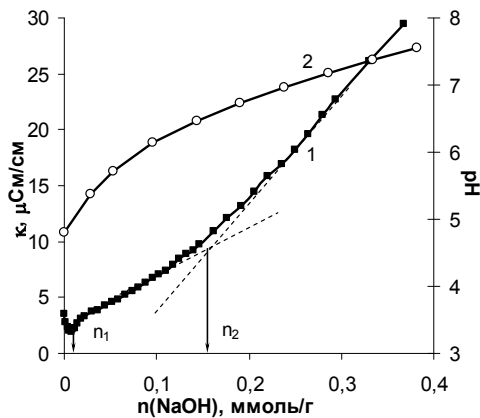
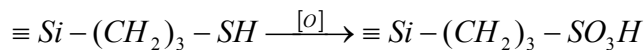


Рис. 4. Криві кондуктометричного (1) та рН-метричного (2) титрувань МСМ-SH-1 розчином  $\text{NaOH}$  ( $C(\text{NaOH})=0,011$  моль/л,  $T=20^\circ\text{C}$ ,  $V=25$  мл,  $m=0,15$  г).

Зі зменшенням сили іммобілізованої кислоти криві прямого кондуктометричного титрування (рис. 4) стають менш інформативними та зростає похибка визначення концентрації закріплених груп до 30% (табл. 3).

На кривих титрування ОК з закріпленими тиольними групами ( $\text{MCM-SH}$ ), що зберігалися на повітрі певний час, окрім невідомого перегину ( $n_2$ ), обумовленого йонізацією тиольних груп, спостерігається V-подібний мінімум ( $n_1$ ) (рис. 4), що може відповідати титруванню груп з високою кислотністю, які утворюються внаслідок окиснення іммобілізованих  $\text{HS}$ -груп киснем повітря згідно реакції:



Зроблене припущення підтверджується даними РФЕС. Суттєва різниця у формі та положенні перегинів на кривих титрування, зумовлених йонізацією тіольних та сульфокислотних груп, дозволила застосувати метод кондуктометрії зразків МСМ-SH для виявлення та визначення концентрації домішок алкілсульфокислоти, що може бути присутня на цьому ОК. Як видно з даних наведених у табл. 3, на досліджених зразках МСМ-SH від 5 до 10 % функціональних груп знаходиться у вигляді сульфокислоти.

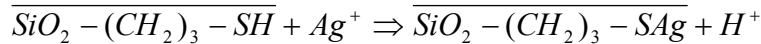
Таблиця 3

**Концентрації закріплених груп (μмоль/г) на досліджених МСМ-SH**

ОК	Кондуктометрія			Елементний аналіз (S)	
	$C_{SO_3H}^*$	$C_{SH}^{Ag^+}$	$C_L^*$	S, %	$C_L$
МСМ-SH – 1	7±2	145±10	145±35	0,45	130±40
МСМ-SH – 2	6±2	160±7	170±30	0,54	150±50
МСМ-SH – 3	10±1	80±5	100±30	0,38	120±40

Примітка: \*- при n=4, P=0,95.

З метою підвищення надійності визначення концентрації тіольних груп, закріплених на поверхні МСМ-SH, було застосовано метод оберненого кондуктометричного титрування розчином NaCl надлишку йонів  $Ag^+$ , після їх взаємодії з МСМ-SH, за реакцією:



Таким чином, поєднання методів прямого та оберненого кондуктометричного титрування дозволяє надійно ідентифікувати та визначити концентрацію тіольних (відносна похибка 6%) та алкілсульфатних груп на поверхні МСМ-SH при їх спільній присутності (табл. 3).

У **четвертому розділі** розглянуто умови визначення концентрації N-вмісних органічних основ, закріплених на поверхні ХМК та МСМ, методом кондуктометричного титрування, досліджено їх протолітичні властивості та розраховано фізико-хімічні параметри протолітичної рівноваги.

Криві кондуктометричного титрування ХМК-NH<sub>2</sub> розчином кислоти характеризується двома перегинами (рис. 5), які згідно відомостей про будову функціонального шару амінокремнеземів, віднесено до двоступінчатої протонізації іммобілізованого шару кластерної будови, відповідно

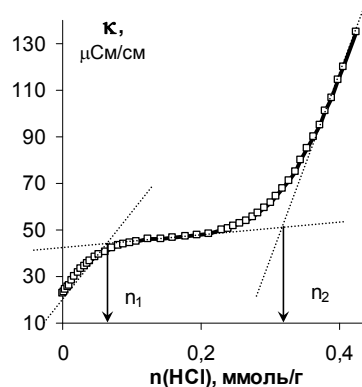
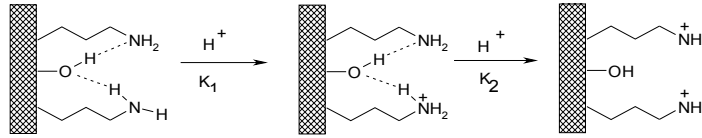


Рис. 5. Крива кондуктометричного титрування ХМК-NH<sub>2</sub>-2 розчином HCl (m=0,22 г, V=25 мл, C(HCl)=0,01 моль/л).

до схеми 2. Така форма кривих титрування підтверджує енергетичну неоднорідність іммобілізованого шару ХМК-NH<sub>2</sub>, а за положенням  $n_1$  та  $n_2$  дозволяє визначити концентрацію аміногруп високої ( $C_{NH_2}^1$ ) та низької ( $C_{NH_2}^2$ ) основності та оцінити ступінь неоднорідності поверхневого шару ( $\varpi$ ). Схема 2.



Методом кондуктометрії встановлено, що для всіх досліджених монофункціональних амінокремнеземів, незалежно від концентрації аміногруп та генезису носія, близько 30 % від сумарного вмісту закріплених груп протонуються краще за інші (табл. 4). Проте, на біфункціональних МСМ (зразки МСМ/Me/-NH<sub>2</sub> та МСМ/Et/-NH<sub>2</sub>) енергетичної неоднорідності амінопропільних груп не виявлено

Результати кондуктометричного титрування були співставлені з даними рН-метрії. Загальні концентрації іммобілізованих амінопропільних груп, визначених обома методами на різних зразках ХМК-NH<sub>2</sub> та МСМ-NH<sub>2</sub>, співпадають в межах похибки визначення (табл. 4).

Слід зазначити, що криві кондуктометричного титрування ОК із бідентатними N-вмісними групами є значно менш інформативні, ніж для монодентатних, і з них можна визначити лише загальну концентрацію закріплених груп у функціональному шарі.

Таблиця 4

**Концентрації закріплених груп (ммоль/г) N-вмісних ОК визначені методами рН-метричного та кондуктометричного титрувань (n=4, P=0,95)**

ОК	рН-метрія	Кондуктометрія			
	$C_L$	$C_{NH_2}^1$	$C_{NH_2}^2$	$C_L$	$\varpi, \%$
ХМК-NH <sub>2</sub> -1	0,18±0,02	0,05±0,01	0,13±0,01	0,18±0,02	28
ХМК-NH <sub>2</sub> -2	0,35±0,02	0,09±0,01	0,24±0,01	0,33±0,01	27
ХМК-NH <sub>2</sub> -5	0,25±0,02	0,08±0,02	0,17±0,01	0,25±0,01	32
ХМК-MQ <sub>8</sub>	0,20±0,04	-	-	0,21±0,03	-
МСМ-NH <sub>2</sub> -1	0,83±0,02	0,25±0,03	0,83±0,02	0,83±0,02	30
МСМ-NH <sub>2</sub> -2	0,62±0,03	0,17±0,02	0,59±0,04	0,59±0,04	29
МСМ-NH <sub>2</sub> -3	0,55±0,04	0,16±0,03	0,54±0,03	0,54±0,03	30
МСМ-NH <sub>2</sub> -4	0,76±0,03	0,21±0,02	0,72±0,03	0,72±0,03	29
МСМ-NH <sub>2</sub> -5	0,54±0,03*	0,15±0,02	0,54±0,02	0,54±0,02	28
МСМ/Et/-NH <sub>2</sub>	0,54±0,03	-	0,54(0,86**)	0,54±0,03	-
МСМ/Me/-NH <sub>2</sub>	0,43±0,03	-	0,41(0,54**)	0,41±0,03	-

\*-для n=5, P=0,95; \*\*-вміст алкільних (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- або CH<sub>3</sub>-) груп за даними елементного аналізу.

Для перевірки правильності визначення концентрації закріплених груп на досліджених зразках N-вмісних ОК проведено їх обернене кондуктометричне титрування. Результати визначення в межах похибки співпадають з даними одержаними прямим кондуктометричним титруванням (табл. 4), але мають гіршу відтворюваність ( $S_r < 0,11$ ).

Порівняльний аналіз деяких метрологічних характеристик методик кондуктометричного та рН-метричного визначення концентрації закріплених аміногруп методом прямого та оберненого титрування показує, що за тривалістю проведення аналізу та межею визначення кондуктометрична методика має переваги порівняно з рН-метричною (табл. 5).

Таблиця 5

**Метрологічні характеристики кондуктометричної та рН-метричної методик визначення  $C_{NH_2}$  прямим та оберненим титруванням**

Характеристики	Кондуктометрія		рН-метрія	
	Пряме	Обернене	Пряме	Обернене
$S_r$	0,01-0,07	0,11	0,03-0,15	0,15
Межа виявлення, ммоль/г (V, мл)	0,04(25)	0,08(40)	0,10(25)	0,15(40)
Час встановлення рівноваги, хв	5-15	1-2	15-60	1-2
Тривалість аналізу, год.	2-2,5	0,5-1,0	3-6	0,5-1,0
Оптимальне співвідношення V/g, мл/г	125	250-100	100	200-125

Проте, обернене титрування, поступаючись у чутливості та точності, значно переважає пряме за експресністю. Суттєвим недоліком оберненого титрування є неможливість вивчення протолітичної рівноваги на поверхні ОК і, зокрема, визначення ступеня енергетичної неоднорідності іммобілізованого шару.

З даних прямого кондуктометричного титрування засобами кількісного фізико-хімічного аналізу (в рамках моделі хімічних реакцій) розраховано константи протонування досліджених N-вмісних ОК (табл. 6).

Таблиця 6

**Значення  $pK_1$  та  $pK_2$  протолітичної рівноваги досліджених N-вмісних ОК**

ХМК			МСМ		
ОК	$pK_1$	$pK_2$	ОК	$pK_1$	$pK_2$
ХМК-NH <sub>2</sub> -1	6,69±0,05	3,11±0,07	МСМ-NH <sub>2</sub> -1	6,97±0,06	2,83±0,06
ХМК-NH <sub>2</sub> -2	6,60±0,07	3,00±0,06	МСМ-NH <sub>2</sub> -2	6,85±0,06	2,91±0,06
ХМК-NH <sub>2</sub> -3	6,35±0,09	3,31±0,11	МСМ-NH <sub>2</sub> -3	6,75±0,06	3,15±0,06
ХМК-NH <sub>2</sub> -4	6,32±0,06	3,03±0,07	МСМ-NH <sub>2</sub> -4	6,79±0,06	2,99±0,06
ХМК-NH <sub>2</sub> -5	6,92±0,07	3,09±0,08	МСМ-NH <sub>2</sub> -5	6,73±0,06	3,04±0,06
ХМК-MQ <sub>8</sub>	6,76±0,06	3,23±0,02	МСМ-/Me/-NH <sub>2</sub>	7,29±0,06	-
			МСМ-/Et/-NH <sub>2</sub>	7,46±0,08	-

Значення  $pK_1$  та  $pK_2$ , отримані обробкою кондуктометричних кривих, добре узгоджуються з раніше відомими для ХМК-NH<sub>2</sub> за даними рН-метричних вимірювань. Цей факт вказує на коректність застосування методу кондуктоме-

тричного титрування при визначенні протолітичної рівноваги на поверхні ОК. Показано, що процес протонування МСМ-NH<sub>2</sub>, як і ХМК-NH<sub>2</sub>, описується двома константами.

Для досліджених МСМ-NH<sub>2</sub> залежність між рК<sub>1</sub> та  $C_{NH_2}$  (μмоль/м<sup>2</sup>) лінійна ( $pK_1=6,53+0,35 \cdot C_{NH_2}$ ,  $r^2=0,97$ ), але з меншим тангенсом кута нахилу та більшим значенням вільного члену, ніж отримана раніше для ХМК-NH<sub>2</sub>. Тобто, за однакової середньої густини іммобілізованого шару, зразки МСМ-NH<sub>2</sub> мають вищу основність, ніж ХМК-NH<sub>2</sub>, що може бути пов'язано з меншим вмістом силанольних груп та більш рівномірним розташуванням аміногруп на поверхні МСМ. Переконливим доказом правильності зробленого припущення стали дослідження МСМ з біфункціональним іммобілізованим шаром (МСМ-/Et-/NH<sub>2</sub>-1), в яких основність у 7 разів вища, ніж для монофункціональних (МСМ-NH<sub>2</sub>-5) з однаковою концентрацією іммобілізованих груп (табл. 6).

З метою встановлення топографії іммобілізованого шару для МСМ-NH<sub>2</sub> проаналізовано зміни рК<sub>2</sub> від  $C_{NH_2}$ . Відомо, що для ХМК-NH<sub>2</sub> рК<sub>2</sub> не залежить від  $C_{NH_2}$  і є наслідком кластерного розподілу NH<sub>2</sub>-груп на поверхні ОК. Натомість, для МСМ-NH<sub>2</sub> має місце лінійна залежність рК<sub>2</sub> від  $C_{NH_2}$ , яка описується рівнянням  $pK_2 = 3,27 - 0,37 \cdot C_{NH_2}$  ( $r^2=0,86$ ) і може свідчити про статистичний розподіл NH<sub>2</sub>-груп у функціональному шарі МСМ-NH<sub>2</sub>.

На підставі проведених політермічних кондуктометричних досліджень реакцій протонування N-вмісних ОК розраховані їх термодинамічні параметри (табл. 7) і як очікувалось, зі збільшенням температури суспензії основні властивості закріплених NH<sub>2</sub>-груп послаблюються. З'ясовано, що реакції протонування МСМ-NH<sub>2</sub>, як і ХМК-NH<sub>2</sub>, є самочинними, екзотермічними і такими, що перебігають зі зменшенням ентропії.

Таблиця 7

**Термодинамічні параметри реакцій протонування N-вмісних ОК**

ОК	Т, К	рК <sub>1</sub>			рК <sub>2</sub>		
		ΔH <sub>1</sub>	ΔG <sub>1</sub>	ΔS <sub>1</sub>	ΔH <sub>2</sub>	ΔG <sub>2</sub>	ΔS <sub>2</sub>
МСМ-NH <sub>2</sub> -5	293	-25,3	-37,8	42,2	-15,6	-17,0	5,0
	303		-38,1			-17,0	
	313		-38,8			-17,3	
	323		-39,0			-17,1	
ХМК-NH <sub>2</sub> -5	291	-22,6	-38,6	54,6	-19,4	-17,2	-7,2
	308		-39,6			-17,2	
	318		-40,0			-17,0	

Примітки: всі розрахунки проведені за припущення, що  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ = const$  у вивченому температурному інтервалі.

\*-кДж/моль, \*\* - Дж/моль·К; індекси 1, 2 відносяться до першого та другого ступеня протонізації.

У п'ятому розділі наведено результати вивчення можливостей застосування методу прямої кондуктометрії у локальному аналізі іммобілізованого шару амінокремнеземів різного генезису (ХМК та МСМ) з використанням зонду - іонів міді (II).

Враховуючи неселективність методу кондуктометрії, необхідно було визначити умови, за яких наявність у розчині високорухливих протонів не буде суттєво заважати вивченню взаємодії іонів міді(II) з адсорбентом. Встановлено, що такі умови виконуються в інтервалі рН 5,5-6,7. За цих умов іони міді(II) сорбуються ХМК-NH<sub>2</sub>, а їх неспецифічне поглинання матрицею відсутнє

(рис. 5). Використовуючи дані кондуктометричного титрування побудовано ізотерми адсорбції іонів Cu<sup>2+</sup> в статичних умовах і визначено максимальну сорбційну ємність (СОЕ) ряду адсорбентів (табл. 8). Встановлено, що ізотерми адсорбції відносяться до L-типу, а СОЕ пропорційна концентрації закріплених груп. Крім цього, результати визначення СОЕ для ХМК-NH<sub>2</sub> фотометричним та кондуктометричним методами корелюють між собою, що дає підставу для застосування останнього, як альтернативного, при дослідженні адсорбційних властивостей ОК з іммобілізованими амінами. Зокрема, одержані результати свідчать, що СОЕ МСМ в 2-4 рази більші, ніж для ХМК із закріпленими аналогічними групами.

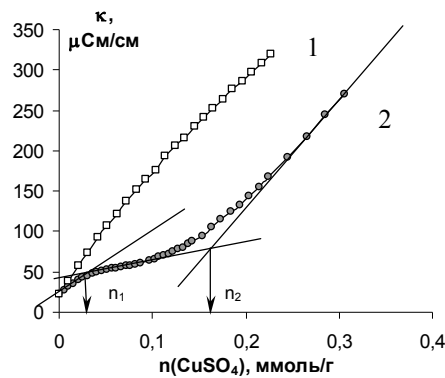


Рис. 5. Криві кондуктометричного титрування силікагелю (1) та ХМК-NH<sub>2</sub>-2 (2) розчином CuSO<sub>4</sub> (V=25 мл, m=0,30 г C(CuSO<sub>4</sub>)=0,031 моль/л, рН=5,5).

Таблиця 8

**СОЕ, параметри ЕСДВ та ЕПР-спектрів комплексів міді(II), що утворюються на поверхні амінвмісних ОК**

ОК	СОЕ <sub>Cu<sup>2+</sup></sub> , ммоль/г	$C_{Cu^{2+}}^{ad} / C_L$	$g_{II}; g_L; A_{II} \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$	$\nu, \text{ см}^{-1}$
ХМК-NH <sub>2</sub> -5	0,14	0,5	відсутня НТС	13800-14400
МСМ-NH <sub>2</sub> -1	0,42	0,5	відсутня НТС	14100
МСМ-NH <sub>2</sub> -3	0,30	0,5	2,229; -, 167	14080
МСМ-NH <sub>2</sub> -5	0,28	0,5	2,227; -, 168	14000
МСМ/Et/-NH <sub>2</sub>	0,40	0,5	2,290; 2,063; 164	14040
МСМ/Me/-NH <sub>2</sub>	0,20	0,16	2,313; 2,071; 160	14000-13600
		0,65	2,315; 2,052; 160 2,408; 2,052; 143	13800-14400

Криві кондуктометричного титрування суспензій амінокремнеземів розчином солі міді(II) коректно пояснюється зв'язуванням іонів  $\text{Cu}^{2+}$  іммобілізованими групами за комплексоутворюючим механізмом і дозволяють визначити СОЕ адсорбентів, значення яких співпадають з даними ізотерм адсорбції. Встановлено, що СОЕ монофункціональних МСМ- $\text{NH}_2$  та ХМК- $\text{NH}_2$  вдвічі менша за концентрацію іммобілізованих груп (табл. 8). Це означає, що для амінокремнеземів, незалежно від природи матриці, при надлишку іонів  $\text{Cu}^{2+}$  у розчині, на поверхні таких ОК утворюються біс-комплекси. Доказом відсутності у функціональному шарі МСМ- $\text{NH}_2$  комплексів іншого складу є ЕСДВ зі смугою поглинання при  $14000\text{-}14100\text{ см}^{-1}$ , положення якої залишається постійним із зростанням вмісту металу в фазі сорбенту, на відміну від ХМК- $\text{NH}_2$ , для яких спостерігається її батохромний зсув. В ЕПР спектрах комплексів міді(II) з монофункціональними МСМ- $\text{NH}_2$ , навіть при  $C_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{adc}} = \max$  спостерігається чітка надтонка структура (НТС) з параметрами, що вказують на утворення комплексу з хромофором  $\text{CuN}_2\text{O}_4$  (табл. 8). Це суттєво відрізняє МСМ- $\text{NH}_2$  від ХМК- $\text{NH}_2$ , так як в ЕПР спектрах останніх НТС відсутня внаслідок існування суміші комплексів різного складу та геометрії.

Комплекси міді(II) на поверхні біфункціональних МСМ мають інші спектральні характеристики, ніж монофункціональні. В ЕПР-спектрах зразків МСМ з  $C_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{adc}}/C_L < 0,5$  спостерігається НТС з параметрами спін-спінового гамільтоніану, характерними для біс-комплексів, а для  $C_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{adc}}/C_L > 0,5$  – має місце додаткове розчеплення НТС, що свідчить про співіснування іммобілізованих комплексів  $\text{ML}_2$  та  $\text{ML}$  (табл. 8). Можливість утворення комплексів еквімолярного складу на поверхні МСМ- $\text{Me}/\text{NH}_2$  підтверджено також адсорбційними вимірюваннями та ЕСДВ. Це можна пояснити тим, що, на поверхні біфункціональних МСМ гідрофобні алкільні групи можуть розріджувати аміногрупи у функціональному шарі, сприяючи утворенню амінокомплексів міді(II) еквімолярного складу.

## ВИСНОВКИ

1. Показано, що метод кондуктометричного титрування може бути застосований, як альтернативний та, у ряді випадків, як доповнюючий до рН-метрії, при визначенні кількісного складу функціональних груп на поверхні ОК з іммобілізованими протолітично-активними групами. При дослідженні ОК методом кондуктометрії за своїми хіміко-аналітичними характеристиками не поступається рН-метрії, але має нижчу межу визначення (0,002 ммоль/г) та крашу експресність.

2. Показано, що при визначенні концентрації закріплених груп сильно-кислотної природи методи кондуктометричного та рН-метричного титрувань не мають метрологічних переваг один перед одним. Для поліфункціональних ОК із закріпленими групами середньої кислотності (піридинкарбоною, імінодиоцтовою, метиламінофосфоною кислотами) застосування методу конду-



ктометрії має переваги перед рН-метрією і дозволяє ідентифікувати всі наявні протолітично-активні групи на поверхні ОК. Зокрема, методом кондуктометричного титрування можна визначати склад поліфункціональної іммобілізованої фази, що містить кислотні та основні групи в діапазоні мольних відношень від 3:1 до 1:10.

3. Показано, що кондуктометричні дослідження монодентатних амінів, закріплених на поверхні ОК, є більш інформативними, ніж для бідентатних. Встановлено, що метод кондуктометричного титрування дозволяє визначити ступінь енергетичної неоднорідності функціонального шару амінокремнеземів. Зокрема показано, що, для всіх досліджених амінокремнеземів, близько 30 % аміногруп мають більшу основність, ніж решта. На біфункціональних МСМ енергетичної неоднорідності амінопропільних груп методом кондуктометричного титрування не виявлено.

4. Розрахунками термодинамічних параметрів ( $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) реакції протонування N-вмісних функціональних груп доведено, що для ХМК та МСМ ці процеси є самочинними, екзотермічними і перебігають зі зменшенням ентропії.

5. Встановлено, що функціональний шар досліджених ОК з іммобілізованими тіольними групами є біфункціональним, оскільки містить слабокислотні (-SH) та сильнокислотні (-SO<sub>3</sub>H) групи. Вміст останніх може досягати до 10 % від загальної кількості сірковмісних груп. Розроблена кондуктометрична методика диференційованого визначення концентрації цих груп на поверхні кремнеземних матриць.

6. Показано, що метод кондуктометричного титрування може ефективно застосовуватися, як альтернативний фотометричному, при вивченні адсорбції іонів Cu<sup>2+</sup> на амінокремнеземах. Порівнюючи результати кондуктометричних досліджень з даними ізотерм адсорбції, ЕСДВ та параметрів ЕПР спектрів встановлено, що на поверхні МСМ з монофункціональним поверхневим шаром утворюються комплекси виключно складу ML<sub>2</sub>, на відміну від біфункціональних, на поверхні яких, через значно більшу віддаленість груп одна від одної, утворюються комплекси як ML<sub>2</sub>, так і ML.

#### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Зайцев В.Н. Кондуктометрическое изучение свойств кремнеземов, химически модифицированных монодентатными аминами / В.Н. Зайцев, Н.Г. Кобылинская // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2005. – Т. 54, №8. – С. 1789-1794. *(Особистий внесок здобувача: розробка кондуктометричної методики визначення концентрації закріплених аміногруп, політермічне дослідження хемосорбції кислоти на ХМК-NH<sub>2</sub>, приймала участь в обговоренні результатів, написання статті).*

2. Герда В.И. Синтез и протолитические свойства периодически упорядоченных мезопористых органо кремнеземов типа МСМ-41 функционализированных алкиламинами / В.И. Герда, Н.Г. Кобылинская, В.Н. Зайцев, В.Г. Ильин // Укр. Хім. Журн. – 2005. – Т. 71, №10. – С. 112-119. *(Особистий внесок здобувача: приймала участь в одержанні МСМ з амінопропільними та етилендіа-*

мінними групами, дослідження їх протолітичних властивостей, обговорення результатів, написання статті).

3. Зайцев В.Н. Изучение протолитических свойств кремнезема модифицированного 8-метилхинолином / В.Н. Зайцев, Н.Г. Кобылинская // Труды Одесского политехнического университета. – 2006. – Выпуск 1(125). – С. 231-236. (Особистий внесок здобувача: дослідження методами рН- та кондуктометричного титрувань процесів протонування 8-метилхіноліну закріпленого на поверхні  $SiO_2$ , розрахунок термодинамічних параметрів реакції, написання статті).

4. Зайцев В.Н. Кондуктометрическое определение концентрации кислотных центров на функционализированных материалах / В.Н. Зайцев, Н.Г. Кобылинская, Л.С. Костенко, В.И. Герда // Журн. аналит. химии. – 2008. – Т. 63, № 8. – С. 852-859. (Особистий внесок здобувача: проведення експериментальних досліджень, що покладені в основу кондуктометричного визначення концентрації протолітично-активних груп на поверхні кремнеземів функціоналізованих кислотними групами, приймала участь в обговоренні результатів та написанні статті).

5. Судавцова В.С. Электрохимия / В.С. Судавцова, Н.О. Шаркіна, Н.Г. Кобылинська // Навч. посіб. Видавничо-поліграфічний центр «Київський університет», 2002. – 159 с. (Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз літератури, в тому числі і щодо методів потенціометрії та кондуктометрії, оформлення ілюстративного матеріалу, приймала участь в написанні посібника).

6. Зайцев В.Н. Исследование поверхности аминокремнеземов методом кондуктометрии / В.Н. Зайцев, Н.Г. Кобылинская // XV українська конференція з неорганічної хімії за міжнародною участю: програма та матеріали. - Київ, 2001. - С. 138.

7. Зайцев В.М. Дослідження комплексоутворення амінокремнеземів методом ЕРС / В.Н. Зайцев, Н.Г. Кобылинская // Международная конференция «Функционализированные материалы: синтез, свойства та использование»: програма та матеріали. - Київ, 2002. – С. 196-197.

8. Кобылинская Н.Г. Политермическое исследование процессов протонизации на поверхности аминокремнеземов / Н.Г. Кобылинская, В.Н. Зайцев // Международная конференция «Функционализированные материалы: синтез, свойства та использование»: програма та матеріали. - Київ, 2002. – С. 209-210.

9. Герда В.И. Влияние состава реакционной смеси и природы ПАВ на образование органофункционализированных мезопористых мезоструктурных кремнеземов / В.И. Герда, Н.Г. Кобылинская, З.В. Смелая, В.Г. Ильин // Международная конференция «Функционализированные материалы: синтез, свойства та использование»: програма та матеріали. - Київ, 2002. – С. 108-109.

10. Кобылинская Н.Г. Синтез и протолитические свойства органофункционализированных мезопористых мезоструктурных кремнеземов / Н.Г. Кобылинская, В.И. Герда, В.Г. Ильин, В.Н. Зайцев // IV Международная конференция Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии. – С-Петербург, 2004. – С.165.

11. Gerda V.I. Synthesis and protolytic properties of the periodically ordered mesoporous organosilicas with MCM-41-type architectures functionalized by alkylamines / V.I. Gerda, N.G. Kobylinska, V.N. Zaitsev, V.G. Ilyin // International conference "Analytical chemistry and chemical analysis" devoted to 100 anniversary of Anatoly Babko: програма та матеріали. – Kyiv, 2005. – P. 41.
12. Кобилінська Н.Г. Синтез та адсорбційні властивості біфункціональних впорядкованих мезопористих кремнеземів типу МСМ-41 / Н.Г. Кобилінська, В.І. Герда, В.М. Зайцев // XIV Український семінар «Мембранні та сорбційні процеси і технології»: програма та тези доповідей. – Київ, 2007. – С. 60.
13. Kobylinska N.G. Synthesis, characterization and properties of functionalized periodic mesoporous organosilicas by alkylamines / N.G. Kobylinska, V.I. Gerda, V.N. Zaitsev // XI Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications".- Krasnobrod, 2007.- P. 121.
14. Kobylinska N.G. Conductometric titration for simultaneous analysis of surface-bound thiol and sulphonic acid groups / N.G. Kobylinska, N.V. Shevchenko, V.N. Zaitsev // XI Polish-Ukrainian Symposium "Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications": book of abstracts.- Krasnobrod, 2007.- P. 57.
15. Kobylinskaya N.G. The influence of hydrophobization on properties of the mesoporous organosilicas with MCM-41 type architectures functionalised by alkylamines and alkyl groups / N.G. Kobylinskaya, V.I. Gerda, V.N. Zaitsev // 4<sup>th</sup> International chemistry conference Toulouse-Kiev. – Toulouse, 2007. – P. 6.
16. Кобылинская Н.Г. Получение и протолитические свойства бифункциональных упорядоченных мезопористых кремнеземов / Н.Г. Кобылинская, В.И. Герда, В.Н. Зайцев // Общероссийская с международным участием научная конференция, посвященная 75-летию химического факультета Томского государственного университета «Полифункциональные химические материалы и технологии». – Томск, 2007. – С. 118-120.
17. Кобилінська Н.Г. Кондуктометричне дослідження основних та кислотних центрів на функціоналізованих матеріалах / Н.Г. Кобилінська, В.М. Зайцев // Сесія Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія», 40 років з дня заснування кафедри хімічної метрології Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. – Харків, 2007. – С. 28.
18. Кобылинская Н.Г. Определение концентрации N-метиламинофосфоновой кислоты, адсорбционно и ковалентно закрепленной на поверхности SiO<sub>2</sub> / Н.Г. Кобылинская, Л.С. Костенко, В.Н. Зайцев // VIII Українська конференція з аналітичної хімії з міжнародною участю. – Одеса, 2008. – С. 47.
19. Кобилінська Н.Г. Метод кондуктометричного титрування у дослідженні адсорбційних властивостей і хемосорбційному зондуванні поверхні амінофункціоналізованих кремнеземів різного типу іонами міді(II) / Н.Г. Кобилінська, В.М. Зайцев, В.І. Герда // XVI Український семінар «Мембранні та сорбційні процеси і технології». – Київ, 2009. – С. 65.

### АНОТАЦІЯ

**Кобилінська Н.Г. Аналіз функціонального шару органокремнеземів із закріпленими кислотними та основними групами методом кондуктометрії. - Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія – Київський національний університет імені Тараса Шевченка. – Київ, 2009.

Дисертація присвячена застосуванню методу кондуктометрії для дослідження складу функціонального шару кремнеземів з ковалентно закріпленими протолітично-активними групами: основними - аміно- та етилендіамінними групами, а також кислотними - піридинкарбонowymi, імінодіоцтовими, метиламінофосфоновими та алкілсульфогрупами.

Показано, що метод кондуктометрії дає можливість визначати концентрацію закріплених груп, максимальну сорбційну ємність за іонами міді(II), а також розраховувати константи протонування. Представлено хіміко-аналітичні характеристики розроблених методик кондуктометричного визначення концентрації закріплених NH<sub>2</sub>-груп на поверхні органокремнеземів прямим та оберненим титруванням. Продемонстровано придатність підходу до вивчення розподілу функціональних груп на поверхні моно- та біфункціональних впорядкованих мезопористих органокремнеземів.

**Ключові слова:** аналіз, функціональний шар, концентрація закріплених груп, кондуктометрія, рН-метрія, кремнезем, константи протонування, адсорбція, адсорбент.

### АННОТАЦИЯ

**Кобылинская Н.Г. Анализ функционального слоя органокремнеземов с закрепленными кислотными и основными группами методом кондуктометрии. - Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченка. – Киев, 2009.

Диссертация посвящена применению метода кондуктометрии для исследования состава функционального слоя кремнеземов с ковалентно закрепленными протолитически-активными группами: основными – амино-, этилендиаминными группами, а также кислотными – тиольными, пиридинкарбонowymi, аминодиуксусными, метиламинофосфоновыми и этилсульфогруппами.

Показано, что метод кондуктометрии дает возможность определять концентрацию закрепленных групп, максимальную сорбционную емкость по ионам меди(II), а также рассчитывать константы протонирования. Представлено химико-аналитические характеристики разработанных методик кондуктометрического определения концентрации закрепленных NH<sub>2</sub>-групп на поверхности органокремнеземов прямым и обратным титрованием. Продемонстрирована пригодность подхода к изучению распределения функциональных групп на

поверхности моно- и бифункциональных упорядоченных мезопористых органо-кремнеземов.

Проведена интерпретация кривых кондуктометрического титрования изученных протолитически-активных ОК. Показано, что при определении концентрации закрепленных групп сильнокислой природы методы кондукто- и рН-метрического титрования не имеют метрологических преимуществ один перед другим и разрешают определять до 0,002 ммоль/г иммобилизованных групп. Для полифункциональных ОК с закрепленными группами средней кислотности (пиридинкарбоновой, иминодиуксусной, метиламинофосфоновой кислотами) применение метода кондуктометрии имеет преимущества перед рН-метрией и разрешает идентифицировать все имеющиеся протолитически-активные группы на поверхности ОК. В частности, метод кондуктометрического титрования разрешает определять состав полифункциональной иммобилизованной фазы, которая содержит кислотные и основные группы в диапазоне мольных отношений от 3:1 до 1:10.

Объединение методов прямого и обратного кондуктометрического титрования разрешает надежно идентифицировать и определять концентрацию тиольных и алкилсульфогрупп на поверхности МСМ-SH при их совместном присутствии.

Метод кондуктометрического титрования разрешает в ряде случаев определять не только концентрацию закрепленных протолитически-активных групп, а и оценить степень энергетической неоднородности функционального слоя. В частности показано, что для всех исследованных аминокремнеземов, около 30 % аминогрупп имеют большую основность, чем остальные. На бифункциональных адсорбентах МСМ/Me/-NH<sub>2</sub> и МСМ/Et/-NH<sub>2</sub> энергетической неоднородности аминопропильных групп методом кондуктометрического титрования не выявлено. Полученные результаты подтверждены расчетом соответствующих констант протолитического равновесия.

По результатам кондуктометрических исследований установлено, что для моно- и бифункциональных МСМ ступенчатого взаимодействия функциональных NH<sub>2</sub>-групп с зондами не наблюдается. Сравнивая эти результаты с данными изотерм адсорбции, сделан вывод, что при избытке ионов Cu<sup>2+</sup> на поверхности образуется смесь комплексов состава ML<sub>2</sub> и ML. Изучение состава и стойкости медных комплексов, положения полос поглощения и параметров ЭПР - спектров установлено, что для бифункциональных аминоксодержащих МСМ возможна статистическая топография иммобилизованного слоя.

**Ключевые слова:** анализ, функциональный слой, концентрация закрепленных групп, кондуктометрия, рН-метрия, кремнезем, адсорбция, адсорбент, константы протонирования.

**SUMMARY****Kobylinska N.G. Conductometry method for the analysis of functional layer of organosilicas with the immobilized groups of acid and basic nature – Manuskript.**

The thesis for Candidate of Science degree in speciality 02.00.02. – Analytical chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University. – Kyiv, 2009.

Dissertation is devoted application of method of conductometry for research of composition of functional layer of silicas with the covalently grafted protolytic-active groups: basic – amino-, and ethylenediamino groups, and also acid - pyridinecarboxylic, aminodiacetic, methylaminophosphonic and alkylsulfogroups. It was shown that conductometry enables to determine the energetic heterogeneity of the immobilized layer, the concentration of functional groups on the surface of organosilicas, the constants of protonation and maximum of sorption capacity to the ion of copper(II).

Chemical-analytical descriptions of the developed methods of conductometry determination of concentration of grafting  $\text{NH}_2$ -groups are presented direct and back titration of organosilica. The convenience of approach is shown to the study of distributing of functional groups on surface mono- and bifunctional ordered mesoporous organosilicas.

It was found that pH-metry was mainly applicable to the determination of strongly acid groups of organosilicas, whereas conductometric titration can be applied to the determination for all types of test materials.

**Key words:** analysis, functional layer, concentration of grafting groups, conductometry, pH-metry, silica, adsorption, adsorbent, protonation constants.