



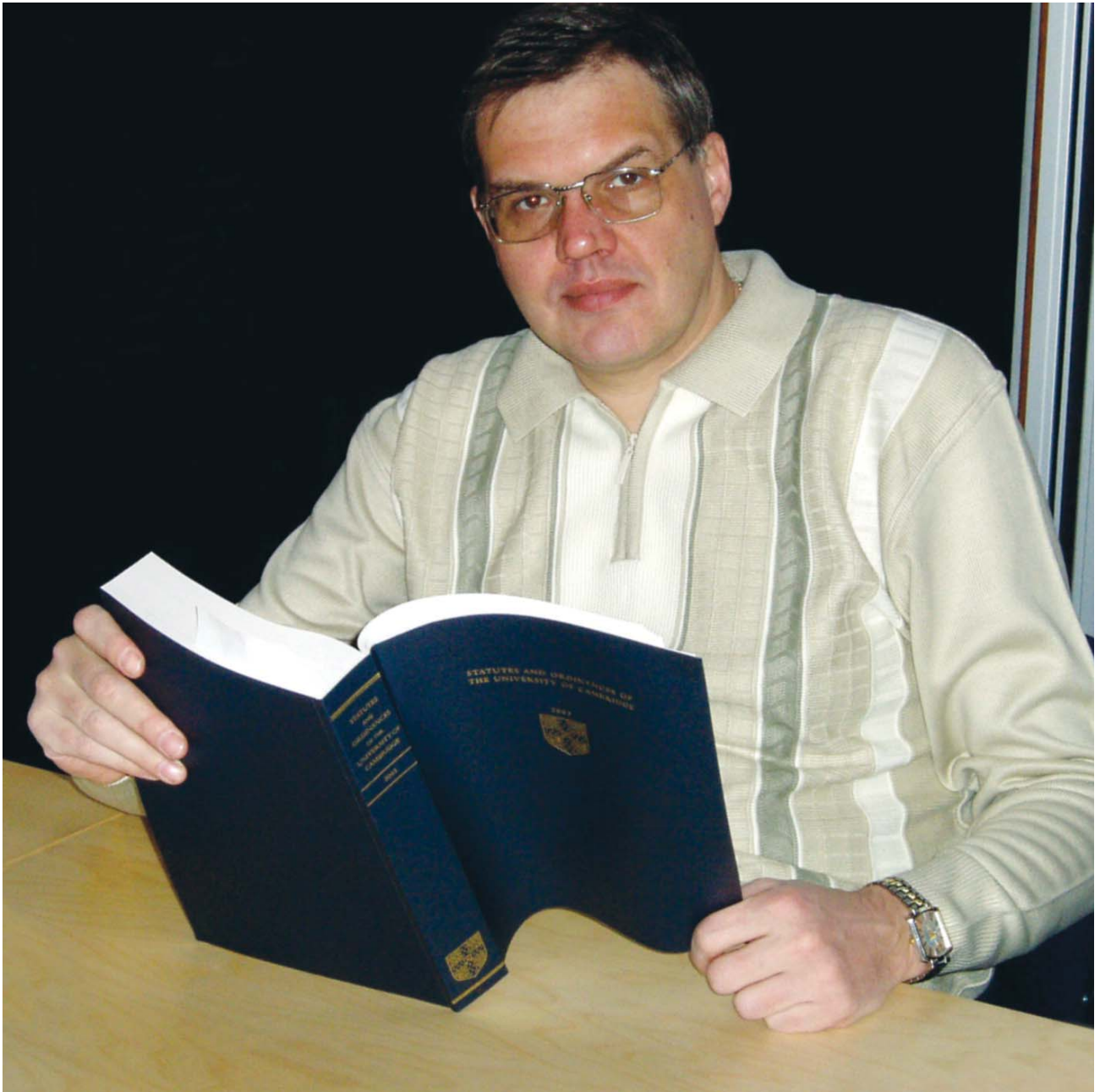
*Харківський
університет*



____**Ю. В. Холин**____

Нос Erat in Fatis

Так было суждено судьбой



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ УКРАИНЫ
ХАРЬКОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени В. Н. КАРАЗИНА

Ю. В. Холин
Nos Erat in Fatis
Так было суждено судьбой

Под общей редакцией В. С. Бакирова

Харьков – 2020

УДК 544:929Холин
Х 72

*Утверждено к печати решением Ученого совета
Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина
(протокол № 10 от 23.06.2020 г.)*

Ю. В. Холин. Нос erat in fatis = Так было суждено судьбой : [сборник] / Сост. А. И. Коробов, Л. П. Логинова, Н. О. Мчедлов-Петросян, А. В. Пантелеймонов; под общ. ред. В. С. Бакирова. – Харьков : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2020. – 176 с., 112 ил. – Библиогр. с. 151–166.

ISBN 978-966-285-663-7

Сборник посвящен памяти доктора химических наук, профессора Ю. В. Холина – проректора Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина с 2004 года, первого проректора с 2016 года. Издание включает в себя краткий обзор деятельности Ю. В. Холина, избранные статьи, воспоминания друзей и коллег, полный список публикаций.

Книга приурочена к 215-й годовщине университета и рассчитана на широкий круг читателей.

УДК 544:929Холин

ISBN 978-966-285-663-7

© Харьковский национальный университет
имени В. Н. Каразина, 2020
© Коробов А. И., Логинова Л. П., Мчедлов-Петросян Н. О.,
Пантелеймонов А. В., сост., 2020
© Черная А. Д., макет обложки, 2020

Содержание

| | |
|---|-----|
| СЛОВО О ДРУГЕ (В. Бакиров)..... | 4 |
| ЮРИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ ХОЛИН | 6 |
| ИЗБРАННЫЕ ПУБЛИКАЦИИ Ю. В. ХОЛИНА | 15 |
| Computer-aided determination of the composition and stability of complex compounds in solutions with complicated equilibria (A. A. Bugaevsky, Yu. V. Kholin) | 16 |
| Aggregation of Rhodamine B in Water (N. O. Mchedlov-Petrosyan, Yu. V. Kholin)..... | 29 |
| Synthesis and applications of functionalized silsesquioxane polymers attached to organic and inorganic matrices (Yoshitaka Gushikem, Edilson V. Benvenuti, Yuriy V. Kholin)..... | 38 |
| Quantitative physicochemical analysis of equilibria on chemically modified silica surfaces (Yuriy Kholin, Vladimir Zaitsev) | 57 |
| Некоторые методические и вычислительные проблемы количественного физико-химического анализа (Ю. В. Холин, С. А. Мерный, Д. С. Коняев, А. В. Пантелеймонов)..... | 89 |
| Погляд у майбутнє: якість вищої освіти і завдання університетів (Ю. В. Холин) | 102 |
| 200 лет кафедре химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (Ю. В. Холин)..... | 105 |
| Весенние заметки об осенних впечатлениях. Наука и образование в университете Кембриджа (А. И. Коробов, Ю. В. Холин) | 112 |
| ВОСПОМИНАНИЯ О Ю. В. ХОЛИНЕ | 125 |
| Уходят друзья..... (В. П. Антонович)..... | 126 |
| Памяти Юрия Валентиновича Холина (В. Н. Зайцев)..... | 128 |
| Юрій Холін – яскравий приклад служіння своїй справі до самозречення (О. А. Запорожець) | 132 |
| Пам'яті Юрія Валентиновича Холина – соратники по олімпіадному руху (К. С. Гавриленко, Г. І. Мальченко, С. В. Колотилов, М. А. Колосов)..... | 134 |
| О Ю. В. Холине (В. В. Еремин)..... | 139 |
| Друг, коллега, вчений... (Т. Є. Кагановська) | 141 |
| Памяти Учителя и Друга (А. В. Пантелеймонов)..... | 144 |
| Пунктиром о совместно прожитых годах (А. И. Коробов)..... | 145 |
| СПИСОК НАУЧНЫХ ТРУДОВ Ю. В. ХОЛИНА | 151 |
| КРАТКАЯ ИНФОРМАЦИЯ О СОАВТОРАХ, АВТОРАХ ВОСПОМИНАНИЙ И ЛЮДЯХ НА ФОТОГРАФИЯХ | 167 |

Слово о Друзе

В. Бакиров

Не хватает слов, чтобы выразить пронзительную душевную боль, все недоумение, всю растерянность, которые испытали все, кто знал Юрия Валентиновича, узнав о его внезапном, преждевременном уходе.

Трудно представить, как жить без его мудрости и человечности, его обаяния, его неутомимой огромной работы на благо и развитие университета.

Нам еще предстоит осознать, как много он значил для университета, как много в университетской жизни на нем держалось, как много он успел сделать.

Юрий Валентинович создал практически в одиночку огромный массив документов, регламентирующих организацию учебного процесса в свете новых законодательных требований.

Юрий Валентинович создал систему научно-методического обеспечения учебного процесса, организовал разработку и издание всей необходимой современной научно-методической литературы.

Юрий Валентинович разработал внутриуниверситетскую систему обеспечения качества образования.

Юрий Валентинович проделал поистине титаническую работу для того, чтобы университет вошел во все три авторитет-

ных международных университетских рейтинга и занял в них достойное место.

Юрий Валентинович помог студентам создать эффективную систему органов студенческого самоуправления, постоянно был в курсе их забот и проблем, вдохновлял их творческую энергию.

Юрий Валентинович много сделал для модернизации украинского высшего образования в общенациональном масштабе, участвовал в реализации больших проектов по развитию университетской автономии, по разработке стратегии реформирования высшей школы.

Огромную роль для университета играли не только его практические дела, но и сама его удивительная личность, его поразительные человеческие качества: высочайший интеллект, врожденная интеллигентность, деликатность, внимание к людям.

Юрий Валентинович был принципиальным человеком и требовательным руководителем. Он не переносил непорядочности, безответственности, человеческой нечистоплотности. Но не было хотя бы единого случая, когда он повысил на кого-то голос, с кем-то обошелся грубо или пренебрежительно. Его оружием была ирония, и если уж слишком допекало, то язвительный сарказм.



Юрий Валентинович был человеком невероятной эрудиции, обширнейших знаний не только в своей научной области, но и в истории, политике, литературе, искусстве.

Уход Юрия Валентиновича для меня огромная личная трагедия. Много лет нас связывали искренняя дружба и духовное родство. Мы общались почти каждый день, по многу раз. Я советовался с ним по самым сложным и трудным вопросам и всегда встречал мудрое слово и эмоциональную поддержку. Меня поражали его

удивительный интеллектуальный уровень и безупречная мораль, поразительная душевная теплота.

Он ушел на стремительном взлете своей научной, преподавательской, административной карьеры.

Мы не можем представить, сколько больших и добрых дел он смог бы сделать, каких жизненных высот смог бы достичь, как смог бы прославить Каразинский университет, любящим сыном которого он был до последнего мгновения своей короткой яркой и благородной жизни.

Юрий Валентинович Холин

Среди учёных Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина одной из наиболее ярких фигур последних десятилетий был, бесспорно, Юрий Валентинович Холин — доктор химических наук, профессор, Лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, Заслуженный деятель науки и техники Украины, заслуженный профессор университета.

Крупный специалист в области физической и аналитической химии, автор многочисленных публикаций в рейтинговых периодических изданиях, руководитель ряда научно-исследовательских проектов — Юрий Валентинович в течение многих лет вёл напряжённую организационную и административную работу. Заведующий кафедрой химического материаловедения, проректор, а в последние годы — первый проректор нашего университета, главный редактор журнала «UNIVERSITATES», член редколлегии Вестника Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина («Химия») и журнала «Методы и объекты химического анализа», Ю. В. был ещё и членом Научных советов НАН Украины по проблемам «Аналитическая химия» и «Неорганическая химия», Национальной команды экспертов по реформированию высшего образования, а также многолетним членом экспертного совета ВАК (ДАК) Украины, экспертной группы Научного совета Министерства образования и науки Украины (секция «Химия»), специализированного совета по защите докторских диссертаций, председателем жюри Всеукраинских школьных олимпиад по химии.

Юрий Валентинович Холин ушёл из жизни 1 мая 2017 года в возрасте 55 лет, в расцвете творческих сил, внезапно, можно даже сказать, трагически, до обидного нелепо.

* * *

Юрий Валентинович Холин родился в Харькове 4 апреля 1962 года. В 1979 году окончил среднюю школу № 136 и поступил на химический факультет Харьковского государственного университета имени А. М. Горького, будучи золотым медалистом международной олимпиады по химии. Университет Юра посещал ещё школьником, готовясь к всесоюзной и международной олимпиадам. Научную деятельность начал в студенческие годы на кафедре химической метрологии в группе доцента Александра Анатольевича Бугаевского. По окончании университета Ю. В. поступил в аспирантуру, а после защиты диссертации в 1987 г. работал в университете старшим научным сотрудником НИИ химии (1987–1991) и доцентом кафедры технической химии (1991–2001). В 2000 году защитил докторскую диссертацию, на следующий год возглавил эту кафедру, преобразованную в 2004 г. по инициативе Ю. В. в кафедру химического материаловедения. С 2004 по 2009 годы он, оставаясь заведующим кафедрой, — проректор по научно-методической работе, затем — проректор по научно-педагогической работе (2009–2016), а с 2016 года — первый проректор Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.



В 2003 году Ю. В. Холин получил звание профессора. Он – Лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники (2007), Заслуженный деятель науки и техники Украины (2009), «Отличник образования Украины» (1994, 1998, 2002), отмечен почетной грамотой Кабинета Министров Украины (2007), знаком отличия НАН Украины «За подготовку научной смены» (2010), кавалер ордена «За заслуги» III степени (2013).

Если рассмотреть в ретроспективе многостороннюю деятельность Юрия Валентиновича, то отчетливо видно, что она охватывала полный цикл просвещения, образования и научных исследований.

Большое внимание уделял Ю. В. подготовке школьников к Всеукраинской и Международной олимпиадам по химии. Одиннадцать лет организовывал подготовительный этап к Международной химической олимпиаде, активно привлекая преподавателей университета и бывших олимпиадников. Статистика результатов говорит сама за себя: за все эти годы ни один из участников не остался за чертой награжденных. В дальнейшем Ю. В. поддерживал контакты со многими из них, заботливо опекал тех, кто оставался учиться в Харьковском университете. В соавторстве с коллегами издал несколько сборников задач и учебных пособий по решению химических задач разного уровня сложности, адресованных разной аудитории (школьникам, студентам, учителям). Немало внимания уделял и организации студенческих олимпиад, особенно в те десять лет, когда их проводил Харьковский университет.

При его непосредственном участии были организованы конференции разного уровня и тематики: «Актуальные проблемы химического материаловедения» (2005), международная конференция «Modern Physical Chemistry for Advanced Materials» (2007), международная научно-методическая конференция «Химическое образование в XXI столетии: вызовы и перспективы» (2008), международная конференция «Динамика и структура в физике и химии» (2009), XVIII Украинская конференция по неорганической химии (2011).

Блестяще читал лекции на химическом факультете, легко соединял классические традиции высшей школы и новаторские методы обучения, был одним из пионеров внедрения

в учебный процесс информационных технологий, несмотря на большую занятость вел лабораторные занятия практически по всем дисциплинам, которые читал на кафедре. Издал с соавторами свыше 20 книг, статей и учебно-методических пособий, посвященных обучению химии в средней и высшей школе. Много работал с дипломниками, аспирантами и докторантами, подготовил шесть кандидатов химических наук, одного доктора философии (Бразилия) и одного доктора химических наук.

В административной же деятельности Юрия Валентиновича приоритетом было обеспечение качества высшего образования, научно-методическое обеспечение компетентностного подхода к организации образовательного процесса, достойное представление университета в авторитетных международных рейтингах (что вскоре принесло свои плоды), реформирование высшей школы. Важно отметить, что по проблемам образования перу Холина с соавторами принадлежит немало специальных публикаций в изданиях с широкой читательской аудиторией.

Но при этом профессор Холин, разумеется, всегда и прежде всего оставался пытливым учёным-исследователем. Его библиография включает более 250 наименований, многие статьи опубликованы в авторитетных международных журналах, в наукометрической базе Scopus представлены 72 статьи. И здесь опять-таки имелась прочная связь с образовательным процессом. Ю. В. неизменно подчеркивал, что без современных фундаментальных исследований аутентичное университетское образование невозможно. Результаты научных исследований закономерно воплощались в преподавательской деятельности, главным образом в курсах «Количественный физико-химический анализ комплексобразования, сорбции и ионного обмена», «Статистические и хемометрические методы в химии», «Хемометрические методы анализа данных». По инициативе и под руководством Ю. В. была организована новая учебная специализация «Дизайн материалов и химическая информатика». Он также разработал и одно время читал курс лекций «Основы химической экологии», а в последние годы много внимания уделял модернизации курса «Химия высокомолекулярных соединений».

Много сил отдал Ю. В. формированию коллектива кафедры химического материаловедения, развитию научных направлений и созданию творческой атмосферы и гармоничного сотрудничества преподавателей кафедры.

Новаторский подход профессора Холина, педагога, учёного и администратора, к широкому кругу проблем, его умение находить рациональные решения в реальном времени, не теряя при этом из виду стратегические перспективы, а также талант работы с коллегами и внимательное отношение к их мнению и проблемам снискали ему уважение не только в университете, но и далеко за его пределами. Он, безусловно, был достойным и уважаемым представителем университета на всех уровнях. Ю. В. обладал тонким пониманием людей и особым стилем общения. Его уход из жизни – личная трагедия и невосполнимая потеря для всех, кому довелось с ним дружить, работать, общаться.

Обучение в аспирантуре Ю. В. проходил под научным руководством доцента (впоследствии – профессора) А. А. Бугаевского. Основной тематикой его работы стали компьютерно-ориентированные методы обработки экспериментальных данных о равновесных системах. Уже тогда всем стало ясно, что на факультете появился очень талантливый и быстро растущий учёный. Надо ли говорить, что кандидатская диссертация «Расчёт равновесий, определение состава и устойчивости комплексов в растворах с реакциями произвольной стехиометрии» была представлена без опозданий, даже досрочно, а защита её по специальности «физическая химия» прошла 13 ноября 1987 года с большим успехом. Из 14 публикаций по теме диссертации существенную часть составили статьи в ведущих журналах: в Докладах АН УССР, Украинском химическом журнале, Журнале неорганической химии и Журнале прикладной химии, а также две статьи в журнале Радиохимия. Тогда и сформировался в значительной степени подход к исследованиям и стиль работы, характерный для научной деятельности Ю. В. в последующие годы.

Широкая эрудиция в области химии, свойственная Ю. В. еще с «олимпиадных» времен,

и прекрасное владение современными математическими приемами обработки данных составили основу для развития количественного физико-химического анализа (КФХА) как метода изучения химических равновесий по экспериментальным зависимостям «состав-свойство». Задача КФХА – получить адекватную и надежную модель равновесий в системе (стехиометрические коэффициенты, константы устойчивости, возможно, факторы интенсивности химических форм).

По выражению Е. С. Вентцель, решение научных проблем можно искать двумя противоположными путями: «*Делая то, что можно, так, как нужно, или то, что нужно, так, как можно*». В этом аспекте научное творчество Ю. В. было многолетним систематическим поиском баланса в той области, в которой он работал. Он явно был склонен к теоретическим и расчетным исследованиям. По его воспоминаниям, в начале студенческой жизни присматривался к специализации «квантовая химия», но в конце концов в силу различных обстоятельств выбрал кафедру химической метрологии. Его научный руководитель А. А. Бугаевский, ученик Н. П. Комаря, был, безусловно, адептом первого пути, так же, как и сам Николай Петрович. Однако применительно к появляющимся в химии новым материалам и системам, где равновесия существенно сложнее, чем в растворах, на этом пути возникали проблемы принципиального характера, а Ю. В., безусловно, был реалистом.

Ю. В. существенно расширил возможности КФХА, прежде всего по отношению к сложным системам, таким как реакции с неизвестной стехиометрией в растворах, равновесия в сорбционных или экстракционных системах. Для этого требовалось устранить помехи, связанные с математически некорректной природой задачи расчета параметров и с засорением массивов экспериментальных данных аномальными выбросами (промахами).

Разрабатываемый Ю. В. подход к моделированию равновесий на основе экспериментальных данных включал:

- применение робастных М-оценок Хьюбера, нечувствительных к засорению экспериментальных данных грубыми промахами;
- модифицированные алгоритмы методов Ньютона и Гаусса–Ньютона, обеспечивающие быструю глобальную сходимость итераций;



- оценку адекватности модели равновесий по локальным и глобальным критериям;
- кросс-оценивание достоверности параметров модели;
- диагностику плохо определенных избыточных химических моделей.

Развитие компьютерно-ориентированных методов исследования химических процессов в 90-е годы приобрело особую актуальность в связи с переходом от больших ЭВМ к персональным компьютерам (ПК), которые стали появляться и на химическом факультете Харьковского университета. Наверно, первыми на факультете, внедрившими ПК в свою научную работу, стали Ю. В. Холин и его аспиранты, друзья и, позже, сотрудники Д. С. Коняев и С. А. Мерный. Прекрасно ориентируясь в возможностях, операционных системах, приложениях и стандартных программах ПК, владея современными языками программирования, аспиранты Ю. В. вскоре стали известны не только на факультете, но и в городе, как авторитетные специалисты по программированию и использованию ПК. С использованием первых ПК в лаборатории Ю. В. получили программное воплощение новые идеи и алгоритмы (программы CAS (Constants Affinity Spectrum) и Sorbex+), а расчетные работы выполнялись не только по собственной тематике, но нередко и по просьбам других сотрудников факультета. Многие, кто работал на химическом факультете во времена появления ПК, благодарны Дмитрию Сергеевичу и Сергею Алексеевичу как постоянным помощникам в освоении, программном обеспечении ПК и устранении технических сбоев, порой выглядевших катастрофически.

Разработанная методология КФХА была реализована Ю. В. Холиным, Д. С. Коняевым и С. А. Мерным в программном пакете CLINP 2.1. Он получил международное признание и широко применяется в течение многих лет для анализа сложных многоступенчатых равновесий как в гомо-, так и в гетерогенных системах.

Эффективность новых приемов КФХА интересно было показать на примерах сложных систем, гомогенных и гетерогенных, с полифункциональными реагентами, многочисленными химическими формами. Уже после защиты кандидатской диссертации Ю. В. работал по тематике кафедры технической химии,

которой руководил другой ученик Николая Петровича, профессор В. Н. Толмачев, работавший в то время в области высокомолекулярных комплексных соединений, в которой возникали если не аналогичные, то близкие по характеру проблемы. Подходы и взгляды В. Н. Толмачева стали одной из отправных точек в поиске своего баланса «можно-нужно». И в дальнейшем этот поиск был для Ю. В. одним из ключевых стимулов к научному сотрудничеству.

Природные высокомолекулярные полидисперсные лиганды – гуминовые и фульвокислоты, химически модифицированные кремнеземы, полидентатные комплексоны и т. п. стали предметом сотрудничества Ю. В. с исследовательскими группами научных учреждений Киева и Москвы. В сотрудничестве с группой д. х. н., проф. Г. М. Варшал (ГЕОХИ им. В. И. Вернадского РАН, г. Москва) опубликованы работы о сорбции ионов ртути(II), серебра(I), золота(III), металлов платиновой группы и других катионов гуминовыми кислотами; о роли этого взаимодействия в геохимических процессах; получены модели протолитических равновесий фульвокислот в природных водах; выявлены особенности комплексообразования с участием гуминовых веществ. В сотрудничестве с д. х. н., проф. Н. А. Костроминой (ИОНХ им. В. И. Вернадского, НАН Украины, г. Киев) получены модели комплексообразования ионов щелочноземельных металлов с оксиэтилендифосфоновой кислотой, ионов редкоземельных металлов с глюконовой кислотой.

В работах с сотрудниками химического факультета развиваемый подход использован Ю. В. для изучения равновесий высокомолекулярных лигандов (кислотная диссоциация и комплексообразование полиакриламидоксима с ионами Cu(II), Ni(II), Co(II) в водных растворах, доц. Л. В. Мирошник); моделирования хемосорбции H⁺ на анилинпропилсиликагеле (доц. Ю. М. Хорошевский), изучения сложных протолитических и таутомерных равновесий ксантеновых красителей (проф., затем чл.-корр НАН Украины Н. О. Мчедлов-Петросян). В соавторстве с проф. В. В. Болотовым и его аспирантами (Харьковская фармацевтическая академия) исследованы протолитические равновесия и комплексообразование 4-мети-

ламино-5-N-метилкарбамоил-имидазол-2-азо-4'-бензолсульфокислоты с Cu(II) и Hg(II).

Многолетним и плодотворным было научное сотрудничество Ю. В. Холина и Л. П. Логиновой, этому способствовали и дружеские отношения, которые сложились между сотрудниками кафедр химической метрологии и химического материаловедения, и общие научные интересы. Научная деятельность в рамках выполнения фундаментальных научно-исследовательских работ и совместное руководство НИР отразилось в публикациях и монографии. Область научных интересов охватывала вопросы разработки теоретических основ и средств управления равновесиями в химически модифицированных гетерогенных и микрогетерогенных средах с целью получения материалов, перспективных для тестовых и гибридных методов анализа; создание алгоритмов для оценки метрологических характеристик визуального тестового анализа, аддитивности и селективности сигналов политестов.

В 90-е годы наиболее обширным и плодотворным стало творческое содружество Ю. В. Холина с В. Н. Зайцевым (впоследствии – доктором химических наук, профессором, членом-корреспондентом НАН Украины). Дружеские отношения продолжались со дня знакомства и до конца жизни Юрия Валентиновича, и он всегда сохранял признательность В. Н. Зайцеву, «первому, – по словам Ю. В., – познакомившему меня с миром химически модифицированных кремнеземов». Группа В. Н. Зайцева в Киевском университете под руководством акад. В. В. Скопенко занималась синтезом и исследованиями комплексобразующих химически модифицированных кремнеземов (КХМК), перспективных как сорбенты для концентрирования, разделения и обнаружения ионов металлов, неподвижные фазы для хроматографии и др. Участие Ю. В. в исследованиях вывело на новый уровень моделирование процессов на поверхности КХМК; были получены надежные оценки протолитических свойств поверхности КХМК и константы устойчивости закрепленных комплексов; предложены модели поверхностных процессов. Систематизация полученных данных и анализ их зависимостей от способа функционализации материала и условий сорбции позволили выявить факторы, влияющие на комплексобразующие и сорбцион-

ные свойства КХМК, и оптимизировать условия их получения и применения.

Важным разделом химии КХМК стали вопросы специфики комплексообразования на поверхности гибридных материалов по сравнению с комплексообразованием в растворах. Как отмечал Ю. В., это явления латерального взаимодействия привитых соединений, искажение координационной сферы закрепленных металлокомплексов, влияние электростатического потенциала поверхности, химической природы и концентрации электролитов в жидкой фазе на поверхностные реакции, образование нескольких типов поверхностных комплексов, а также проявления биографической энергетической неоднородности закрепленных реагентов и образования на поверхности КХМК соединений, не имеющих нативных аналогов.

Принципиальная проблема моделирования процессов на поверхности КХМК заключалась в том, что одну и ту же изотерму адсорбции можно было одинаково хорошо описать как с помощью представлений об энергетической неоднородности малого числа химических форм в адсорбционном слое, так и моделями, учитывающими множественность химических форм на поверхности КХМК. В работах Ю. В. на основе детального анализа применимости различных моделей создана единая иерархическая система моделей равновесий на поверхности КХМК. Для практического применения рекомендованы модель химических реакций (или фиксированных полидентатных центров) и модель непрерывного распределения констант равновесия. Показано, что множественность закрепленных комплексов на поверхности КХМК наиболее адекватно описывают модели фиксированных и статистических полидентатных центров, а также модель химических реакций. Для количественного учета двух видов энергетической неоднородности КХМК рекомендованы модель непрерывного распределения констант равновесия (биографическая неоднородность) и электростатическая модель (эволюционная неоднородность). Созданные Ю. В. Холиным и С. А. Мерным алгоритмы и программы численного оценивания энергетической неоднородности сорбентов (алгоритм CAS и алгоритм, модифицирующий метод максимума энтропии Джейниса) отли-



чаются скоростью, численной устойчивостью расчетов и эффективностью даже при обработке «зашумленных» экспериментальных данных.

Одно из отражений разнопланового сотрудничества харьковских и киевских ученых – выбор тематики кандидатских диссертаций, выполненных под руководством Ю. В. Вопросы обработки результатов исследований КХМК были посвящены кандидатские диссертации С. А. Мерного «Разработка, верификация и применение моделей, описывающих равновесия сорбции компонентов растворов комплексообразующими кремнеземами» (1997) и Д. С. Коняева «Методы анализа данных и химической информатики в исследовании комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов» (1999).

Начав с обработки «чужих» экспериментальных данных, Ю. В. постепенно развил свое направление экспериментальных исследований. В этом тоже был поиск баланса: начиная с определенного момента, он уже не мог ограничиться только тем, что предлагали коллеги. Нужны были взаимосвязанные экспериментальные, теоретические и расчетные исследования. В рамках экспериментальных исследований КХМК в лаборатории Ю. В. выполнены кандидатские диссертации И. В. Христенко «Характеристики реагентов в приповерхностном слое комплексообразующих кремнезёмов по данным зондирования поверхности», С. В. Корнеева «Гибридные кремнезем-органические материалы с иммобилизованными красителями трифенилметанового ряда: получение, физико-химические и комплексообразующие свойства».

Результаты сотрудничества научных групп Ю. В. Холина и В. Н. Зайцева в области КХМК обобщены в монографиях [1, 2]¹. Впоследствии, в 2007 г., В. Н. Зайцев и Ю. В. Холин в составе коллектива авторов были награждены Государственной премией Украины в области науки и техники за цикл работ «Супрамолекулярные координационные соединения», включающий работы по КХМК.

В 2000 г. Ю. В. Холин опубликовал монографию «Количественный физико-химический

анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения» [3]. В монографии была представлена новая методология моделирования сложных равновесных систем, основанная на внедрении методов теории анализа данных (робастное оценивание, перекрестная оценка достоверности и регуляризация некорректно поставленных задач) в обработку результатов измерений. Предложены решения методологических и вычислительных проблем при исследовании равновесий на поверхности КХМК, обоснованы способы количественного описания протолитических равновесий и равновесий комплексообразования на поверхности и получен обширный массив данных о константах равновесия реакций с участием привитых лигандов. Приведена созданная автором единая система моделей для интерпретации данных КФХА равновесий на поверхности гибридных материалов.

В том же году Ю. В. представил Учёному совету докторскую диссертацию (специальность «физическая химия») в виде вышеупомянутой монографии. В списке из 67 публикаций по теме диссертации, помимо трёх монографий – 43 статьи, в том числе в Журнале неорганической химии, Журнале физической химии, Журнале аналитической химии, Журнале прикладной химии и многих других периодических изданиях, а также и в международных изданиях – *Analytica Chimica Acta* и *Adsorption Science and Technology*. Защита диссертации 1 декабря 2000 года прошла блестяще, и факультет приобрёл широко эрудированного и глубоко мыслящего доктора химических наук.

И монография, и защита докторской диссертации свидетельствовали о том, что Ю. В. Холиным в конце 90-х годов создано новое научное направление: количественный физико-химический анализ комплексообразования на поверхности функционализированных гибридных материалов. После 2000-го года оно получило дальнейшее развитие в международном сотрудничестве. Плодотворные научные и теплые дружеские отношения связали Ю. В. с доктором Йошитакой Гушикемом, профессором Университета штата Сан-Пауло

¹ См. библиографию.

в Кампинасе (Федеративная Республика Бразилия), видным специалистом в области синтеза и изучения адсорбционного поведения гибридных органо-минеральных материалов.

Научная деятельность проф. Гушикема была направлена на получение новых материалов для электрокатализа, производства химических сенсоров, селективных мембран и ионообменников большой емкости. Разработка новых субстратов охватывала синтез и изучение свойств композитов целлюлоза/оксид металла; разработку золь-гель процессов со смешанными оксидами для ковалентной иммобилизации оксидов Al, Ti(IV), Nb(V), Sb(V), Zr(IV) в матрице кремнезема; исследование степени дисперсности частиц оксида, кислотных центров Льюиса и Бренстеда. Новые субстраты, наряду с аморфным кремнеземом, использовались как сорбенты или как матрица для ковалентного прививания на поверхность комплексообразующих органических реагентов.

Ю. В. Холин применил КФХА к исследованию свойств новых органоинеральных материалов, что включало определение констант протолитических равновесий поверхностно закрепленных органофункциональных реагентов и констант устойчивости их комплексов с ионами металлов, численный анализ энергетической неоднородности функционализированной поверхности, выявление специфических эффектов взаимодействия привитых реагентов с ионами металлов.

Исследованы ионообменные свойства фосфатов алюминия и циркония, диспергированных на волокнах ацетата целлюлозы, а также смешанного оксида $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ полученного методом золь-гель технологии. Определены константы равновесий ионного обмена ионов Li^+ , Na^+ , K^+ на этих сорбентах.

Ряд совместных публикаций посвящен исследованию органоинеральных материалов с привитыми азотсодержащими функциональными группами. Особенного внимания заслуживает публикация статьи Й. Гушикема, Э. Бенвенутти и Ю. В. Холина в журнале *Pure and Applied Chemistry* (2008) [130]. Статья посвящена получению органо-минеральных материалов нового поколения на основе силсесквиоксанов – кремнийорганических соединений, в которых одна из силоксановых связей при атоме кремния разор-

вана и присоединен органический радикал с образованием трехмерной клеткообразной или полимерной структуры. Методом золь-гель синтеза и поверхностной сборки в лаборатории профессора Гушикема получены силсесквиоксаны с привитыми радикалами, содержащими катионные функциональные группы пиридиния, 3-пиколиния, 4-пиколиния или 1,4-диазабицикло [2.2.2]-октана, 1-н-пропил-3-метилимидазолий хлорида. Водорастворимые формы функционализированных силсесквиоксанов использованы для покрытия различных подложек (SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, Al_2O_3 , целлюлоза/ Al_2O_3 и графит), нерастворимые использовались как сорбенты непосредственно. Методы КФХА использованы для изучения хемосорбции галогенидов металлов полученными материалами. Определены константы устойчивости продуктов хемосорбции, свидетельствующие о высоком сродстве испытуемых материалов к нескольким металлам. Выявлены и охарактеризованы эффекты отрицательной и положительной кооперативности, определяющие неидеальный характер адсорбции.

Установлено различие моделей хемосорбции для материалов на основе силсесквиоксанов и для ранее полученных органосиланов с привитыми азотсодержащими группами на разных подложках. В случае органосиланов на подложке целлюлоза/ Al_2O_3 взаимодействие привитых лигандов (аминогруппа, радикалы алифатических аминов или имидазола) с галогенидами металлов происходит по механизму монодентатного связывания. В случае же функционализированных силсесквиоксанов экспериментальные данные о связывании галогенидов металлов соответствуют модели фиксированных полидентатных центров, совокупность которых образована различными боковыми функциональными группами сорбента.

Полученные материалы эффективно используются для создания электрохимических сенсоров для аналитических приложений.

Сотрудничество научных групп профессора Йошитаки Гушикема и Ю. В. Холина включало совместное участие в научных конференциях, обмен стажерами и аспирантами. На кафедре химического материаловедения Харьковского университета проходили стажировку аспиранты Эрика Магоссо и Мириан Дос Сантос, для которых Ю. В. прочитал лекционный курс



«Количественный физико-химический анализ комплексообразования, сорбции и ионного обмена», познакомил с алгоритмами расчета констант ионизации и комплексообразования с помощью программы CLINP. При совместном руководстве Йошитаки Гушикема и Ю. В. выполнена диссертационная работа Эрики Магоссо (2008, Кампинас, Бразилия). В университете Кампинаса проходили стажировку А. В. Пантелеймонов и О. С. Ткаченко, которые и сегодня продолжают совместную исследовательскую работу с группой профессоров Гушикема и Бенвенутти.

Характеризуя область своих научных интересов, Ю. В., наряду с кремнийорганическими гибридными материалами и КФХА (термодинамика и кинетика хемосорбции, сложные равновесия в гомогенных и гетерогенных системах), называл также:

- качественный химический анализ;
- анализ данных в химии и хеометрии (робастное оценивание, проблема математически некорректных задач, кластерный анализ, теория нечетких множеств).

Эти два направления соединились в работах Ю. В. последнего десятилетия и определили тематику диссертационных исследований аспирантов А. В. Пантелеймонова «Новые хеометрические способы обработки данных аналитического эксперимента» (2009) и Я. Н. Краснянчин (Пушкаревой) «Решение задач качественного химического анализа с помощью искусственных нейронных сетей» (2013). Именно такой подход выводит качественный анализ на уровень современных методов обнаружения и многофакторной идентификации веществ и делает его полезным инструментом скрининга в массовом анализе однотипных проб. Систематизации терминологии, внедрению хеометрики и развитию метрологического обеспечения качественного анализа посвящена монография [4].


В обращении к проблемам качественного анализа, по-видимому, возобладал подход делать «то, что можно, так, как нужно». Понимая, что растущий интерес отечественных аналитиков к тест-методам анализа в какой-то мере вынужден, поскольку отсутствует современная инструментальная база, Ю. В. делал все, чтобы применение тест-средств в методиках обнаружения и скрининга имело современную и обоснованную метрологическую базу.

Методики обнаружения и скрининга Ю. В. рассматривал как методики с бинарным откликом (да/нет) и подчеркивал вероятностный характер ответов. Развивая представления Н. П. Комаря об области ненадежной реакции, Ю. В. предложил расчетным путем определять метрологические характеристики методик с бинарным откликом на основе кривых эффективности – зависимостей вероятности (частоты) обнаружения от концентрации аналита.

Расчетные процедуры подбора кривых эффективности разработаны А. В. Пантелеймоновым, а испытание процедур на эмпирических данных выполнено в сотрудничестве с доцентами кафедры химической метрологии Е. А. Решетняк и Н. А. Никитиной. Для достоверного выбора наиболее подходящих функций распределения в расчеты вводились статистические веса на основе дисперсий экспериментальных частот обнаружения. Установлено, что вид возможных кривых эффективности допустимо ограничить двумя функциями – логистического и экспоненциального распределений. На практике подгонные параметры этих функций рекомендовано рассчитывать нелинейным методом наименьших квадратов, приписывая всем наблюдениям одинаковые статистические веса.

В качестве метрологических характеристик методик с бинарным откликом предложено рассматривать две величины – интервал ненадежности тест-реакции и предел обнаружения. Границы интервала ненадежности вычисляются по уравнениям функций, описывающих кривые эффективности: нижняя граница – как концентрация аналита, обнаруживаемая с вероятностью 5 %; верхняя (предел обнаружения) – как концентрация, обнаруживаемая с вероятностью 99 %. Такое «несимметричное» установление предела обнаружения связано с тем, что при скрининге важнее избежать ошибки первого рода (ложное заключение об отсутствии аналита): при концентрациях выше предела обнаружения его вероятность $< 1\%$.

Предложенные приемы оценивания использованы для нахождения метрологических характеристик некоторых тест-средств обнаружения, описанных в последней главе монографии. Они разработаны на кафедре химической метрологии (асп. Н. В. Светлова, асп., впоследствии доц. Н. А. Никитина, доц. Е. А. Решетняк, проф. Л. П. Логинова).



В ряде случаев это методики с использованием индикаторных бумаг, разработанных д. х. н. В. М. Островской, в. н. с. ИОНХ им. Н. С. Курнакова РАН.

Всегда чуткий к новому в химии, Ю. В. обратился к той области современного химического анализа, в которой методы хемометрики используются для обработки совокупности признаков объекта и его идентификации. Вместе с аспиранткой Я. Н. Краснянчин (Пушкаревой) Ю. В. исследовал эффективность применения аппарата искусственных нейронных сетей для решения задач качественного анализа. Результаты работы последней аспирантки Ю. В. легли в основу монографии [6].

Работы, выполненные под руководством Юрия Валентиновича его учениками, лучше всего характеризуют эволюцию его взглядов и подходов. Сам он подвел некий итог в своем докладе «Развитие подходов к моделирова-

нию равновесий в работах харьковской школы химиков-аналитиков», сделанном в 2015 г. на Киевской конференции по аналитической химии. Конференция была посвящена 110-летию академика А. К. Бабко. Еще две даты этого года – 115-летие Н. П. Комаря и 100-летие В. Н. Толмачева. Многолетнюю дискуссию Н. П. Комаря и А. К. Бабко по поводу того, что нужно и что можно, очень живо описал Ю. А. Золотов в своей книге «Химики еще шутят». В этом контексте Ю. В. и изложил свои взгляды. Нужно добавить, что к этому времени он уже более 10 лет был проректором, точнее и острее многих коллег видел проблемы финансирования науки, изменение ее положения в обществе. Это тоже вносило свои коррективы в определение баланса можно/нужно, уточнение тематики, стиль работы, дальнейшие планы... которым, увы, не суждено было сбыться.

ИЗБРАННЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Ю. В. ХОЛИНА

Computer-aided determination of the composition and stability of complex compounds in solutions with complicated equilibria [36]

A.A. Bugaevsky * and Yu.V. Kholin

University of Kharkov, Dzerzhinskogo Square 4, Kharkov 310077 (USSR)

(Received 18th April 1990)

Abstract

Determination of the number of complexes and the stoichiometric indices in their chemical formulae is the most difficult problem in simulating chemical equilibria from data on composition/property relationships. In the interactive approach presented here, test models are modified by adding new species which should quickly increase the agreement of the model with experiment, and complexes are eliminated from redundant models. Modification of models is based on investigation of simple mathematical relationships between the variation of equilibrium composition and the changes in the concentrations of the predominant components caused by the formation of new species. The elimination of complexes is based on finding species with small equilibrium concentrations, which do not affect the measured property at all experimental points. Various programs are applied for the calculation of equilibrium constants; the algorithm used is described. The problems of verifying the adequacy of models and refining experiment design are discussed. Examples of simulation are presented.

Keywords. Multi-equilibria systems, Equilibrium constants, Algorithms

The models used to describe equilibria in solution are of two types: thermodynamic and complex formation. The parameters of the first type are coefficients that account for deviations of the system from ideality. In the second type, the stoichiometric composition and stability constants of the chemical products are determined.

In this paper, the building of models for complex formation is considered. The models are sought from the dependence of some property of the system on its initial composition (composition/property dependence). Examples of the usual properties investigated are the equilibrium concentration of one of the reagents, the distribution of components between the phases, the solubility of individual substances and light absorption.

Widespread availability of computers and the growing interest of chemists in systems with complicated equilibria have required revision of the

simulation techniques created in the pre-computer era. The trial-and-error method now seems to prevail. In such methods, many hypotheses on the number of different complexes and their stoichiometric composition are tested. The model ensuring the best agreement between the values of the property calculated from it and the measured values is considered to be perfect. Once the composition of the complexes present in the system is known, it is easy to calculate the equilibrium constants, given appropriate software [1,2]. However, there is an inherent drawback to the trial-and-error method: there is no guarantee that the correct hypothesis about the composition of the complex compounds was included among the models tested, especially if the correct hypothesis controverts conventional views about complex formation.

The limitations of the trial-and-error method

have stimulated the search for alternative methods of simulation. Meloun et al. [3] considered the stoichiometric indices in the formulae of complex compounds not as discrete variables but as continuous ones, and calculated them together with the stability constants; they adopt the model in which the indices are closest to integers. In this approach, the number of calculated variables and so the difficulties of calculation are sharply increased. Gamp et al. [4] determined the number of species and their compositions, organizing the experiment according to a special scheme and analyzing the eigenvalues of light absorption matrices. Interesting results were obtained but the method remains insufficiently tested. Bugaevsky and co-workers [5–10] also rejected the trial-and-error method and suggested a simulation method based on special interactive variation of the hypotheses on reactions in the system. Such dialogues can easily be conducted with most modern commercial software but we prefer to use our own software.

This paper contains a full description of the method.

BASIC IDEAS AND AIMS

Representation of reactions

The reactions in the system are written in the canonical form:

$$\sum_{j=1}^m \nu_{i,j} B_j = A_i \quad (i = 1, 2, \dots, s; j = 1, 2, \dots, m) \quad (1)$$

where $\nu_{i,j}$ are the stoichiometric coefficients forming the stoichiometric matrix, B_j are the independent components and A_i are the products. Hydrogen ions, metal ions and ligands are often used as reactants for complex formation in aqueous solutions. For example, when H^+ , Cu^{2+} and the lysine anion L^- are the components, the reaction for one complex formation is

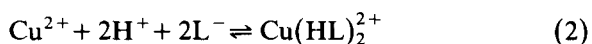


Table 1 gives an example of the stoichiometric matrix for this system. To simplify the form of the following equations, the reactions for obtaining the reactants from themselves are introduced. For hydroxide, the matrix row corresponds to the water autoprotolysis reaction in the canonical form, $H_2O - H^+ \rightleftharpoons OH^-$. The stoichiometric matrix does not include the coefficients connected with the H_2O , as the component is not taken into account in the mass-action law and material-balance relationships considered below.

The choice of independent components is not critical, but the set must fulfil two conditions [13]: (1) completeness, i.e., any species A_i must be obtainable by the reaction (Eqn. 1) from the components; and (2) independence, i.e., there are no reactions by which any component can be obtained from other components.

Quantitative relationships

The equilibrium conditions of reactions 1 are specified by the mass-action law:

$$[A_i] = \exp\left(\log_e \beta_i + \sum_{l=1}^m \nu_{i,l} b_l\right) \quad (i = 1, 2, \dots, s) \quad (3)$$

where the symbols in square brackets are the equilibrium concentrations, β_i are the concentration equilibrium constants and $b_l = \log_e [B_l]$. The condition of independence means that the compo-

TABLE 1

Stoichiometric matrix and logarithmic equilibrium constants (β) for the test model of complexes in the copper(II)–lysine system (ionic strength 0.1 mol l⁻¹)

| A_i | Stoichiometric coefficient | | | $\log_{10} \beta_i$ | |
|-------------|----------------------------|-----------|-------|---------------------|--------------------|
| | H^+ | Cu^{2+} | L^- | 20 °C ^a | 25 °C ^b |
| H^+ | 1 | 0 | 0 | – | – |
| Cu^{2+} | 0 | 1 | 0 | – | – |
| L^- | 0 | 0 | 1 | – | – |
| OH^- | -1 | 0 | 0 | -13.95 | -13.78 |
| HL | 1 | 0 | 1 | 10.72 | 10.69 |
| H_2L^+ | 2 | 0 | 1 | 19.90 | 19.69 |
| H_3L^{2+} | 3 | 0 | 1 | 22.08 | 21.81 |
| CuL^+ | 0 | 1 | 1 | | |

^a Albert [11]. ^b Martell and Smith [12].

nents cannot turn into each other, hence the material balance equations are valid:

$$t_j = \sum_{i=1}^s \nu_{i,j} c(A_i) = \sum_{i=1}^s \nu_{i,j} [A_i] \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad (4)$$

where t_j is the total (analytical) concentration of component B_j and $c(A_i)$ is the initial concentration of species A_i , known from the solution preparation.

Substituting Eqn. 3 into Eqn. 4 gives the set of m equations:

$$t_j = \sum_{i=1}^s \nu_{i,j} \exp\left(\log_e \beta_i + \sum_{l=1}^m \nu_{i,l} b_l\right) \quad (j = 1, 2, \dots, m) \quad (5)$$

This set of equations represents the relationships used for simulation of the equilibria. The derivations of the formulae are presented in the Appendices.

Function minimized for calculation of equilibrium constants and criteria for model validity

The equilibrium constants for the tested hypothesis are calculated by minimizing the residual variance,

$$s_0^2 = (n - p)^{-1} \sum_{k=1}^n w_k \Delta_k^2 \quad (6)$$

where n is the number of composition/property points, p is the number of calculated constants, w_k is the statistical weight of the k th measurement, and $\Delta_k = y_k - y_{k,\text{meas}}$ is the discrepancy, i.e., the difference between the value of property y calculated from the model and the measured value. The statistical weights are equal to $w_k = 1/\sigma_k^2$, where σ_k^2 is the variance of discrepancy Δ_k evaluated from the model of initial data errors (Appendix 2).

If $w_k \Delta_k$ are independent normally-distributed random values with zero average and unit variance, the residual variance (Eqn. 6) is distributed for χ^2/f with $f = n - p$ degrees of freedom, and its mean is equal to 1. The model is invalid if the residual variance is too high or low, i.e., falls outside the confidence limits at a confidence level

(probability) of 0.90. A local validity criterion [14], the absence of points with large $|\Delta_k|$, is also used here.

ALGORITHM FOR SIMULATION OF EQUILIBRIA FROM THE COMPOSITION/PROPERTY DEPENDENCE

The algorithm used to build and verify the model comprises the following steps.

(1) The test (simple) hypothesis on reactions in the system is specified, information on earlier investigated and new (assumed) reactions being included therein.

(2) For the model being tested, the unknown equilibrium constants are calculated by minimizing Eqn. 6. At this stage, any model redundancy is eliminated, i.e., the kinds of species which are not present (see below) at any experimental point identified and excluded.

(3) The adequacy of the model is verified. If the model is invalid, the hypothesis about the reactions in the system is changed by introducing new species as described at the start of the next section and step 2 is repeated.

(4) If several adequate models are found, discriminating experiments are designed and conducted. The experimental design is chosen by simulation.

In the algorithm formulation, a species is called "present" if its equilibrium concentration can be evaluated in the experiment considered, with due account of errors [15]. This is possible if the equilibrium concentration directly affects the measured property (e.g., the potentiometric e.m.f.) or is included in those terms of the material-balance equations (Eqn. 4) which exceed the level of errors for the total component concentrations. Those species which are not present at any point of the experimental design can be omitted from the model. For example, Table 1 does not include copper(II) hydroxo complexes because their equilibrium concentrations are everywhere much less than the errors for the total component concentrations and do not affect the measured property, i.e., the pH value.

The separate steps of the algorithm are described in detail below.



ADJUSTMENT OF THE MODEL WITH NEW SPECIES

The influence of a new reaction on the equilibrium concentration of one of the species

The basis of the approach and the most difficult step of simulation is step 3. To achieve this step, it must be possible to predict the influence of the composition of the new species on the equilibrium concentrations and on the discrepancies. As an example, when the method of investigating the equilibrium involves measuring the equilibrium concentration of species A_r , on the basis of some logarithmic relationship, then

$$\Delta_k = \log_e [A_r]_k - \log_e [A_r]_{k, \text{meas}} \quad (7)$$

In order to reduce discrepancies exceeding the experimental error, the old model must be amended by adding some new species A_h which will decrease the discrepancies towards $\Delta_k = 0$. It is desirable to determine the stoichiometric composition of A_h without a new equilibria calculation by investigating only the calculated equilibrium composition for the old model. On this basis, the reactants with the largest equilibrium concentrations are chosen as components. Here, these are called predominant components and are denoted with asterisks, as are related values. At different experimental points, the predominant components may vary. The reactions producing A_r from the predominant components are

$$\sum_{j=1}^m \nu_{r,j}^* B_j^* = A_r \quad (8)$$

To determine the influence of the new reaction

$$\sum_{j=1}^m \nu_{h,j}^* B_j^* = A_h \quad (9)$$

on the discrepancy, the first differential (see Appendix 3) is used:

$$d\Delta = d(\log_e [A_r]) = d[A_h] \sum_{j=1}^m \nu_{r,j}^* \nu_{h,j}^* / [B_j^*] \quad (10)$$

Because no new product of reaction 9 existed in the old model, only $d[A_h] > 0$ are permissible.

Thus, including A_h in the model will compensate the discrepancy Δ if the sign of the sum

$$Q = \sum_{j=1}^m \nu_{r,j}^* \nu_{h,j}^* / [B_j^*] \quad (11)$$

coincides with the sign of the discrepancy corrected.

We select the regions of experiment design with the same predominant components and with big discrepancies (regions of bad approximation). To amend an invalid model by adding a new species, the intersection of such regions must be studied. The composition of the new complex A_h must be chosen such that the signs of the sum Q (Eqn. 11) coincide with the signs of Δ at all points of the region considered.

Amendment of the model by adding species A_h should not substantially affect the description of the experiment in other regions of the design. This requirement is met if the region of bad approximation coincides with the maximum formation of the new species in the amended model. The equilibrium concentrations of the predominant components included in reaction 9 are decreased outside the region considered. In this case, in order to decrease $[A_r]$, the stoichiometric coefficients in reaction 9 must be positive. This requirement is softened by the influence of other predominant components; sometimes, the effect required is achieved even when one of the coefficients is negative and the others are positive.

Thus, two steps are involved in changing the model: (1) once the equilibrium concentrations have been calculated for the old model, the regions with the same set of predominant components and of bad approximation are selected; then (2) where the two types of region intersect, a search is made for reactions 9 with stoichiometric coefficients (positive, if possible) which give signs of Q (Eqn. 11) coinciding with the signs of the discrepancies.

Choice of the initial constant approximation

The iterative refinement of equilibrium constants begins from their initial approximation. The initial value of the equilibrium constant β_h^* of the formation reaction of the new species A_h must

COMPUTER-AIDED DETERMINATION OF COMPOSITION AND STABILITY OF COMPLEX COMPOUNDS

ensure its significant appearance in the region of bad approximation. In practice, it is sufficient to assume that the concentration of a new complex at these points is close to the smallest equilibrium concentration of the predominant component. To estimate the constant, this value is substituted into the mass-action law.

Examples of changing the model

The complex formation of copper(II) with DL-lysine has been studied by pH titrations [11]. This example is not typical because the data from pH measurements may lead to different, though adequate, models. Here, the building of one model will be considered in detail. In the later section on model discrimination, the different models will be considered.

The test model is given in Table 1. Standard deviations of 0.03 for pH and 0.025 ml for titrant volume were included in the model of errors for estimation of the statistical weights. For the test model, the values obtained were: $s_0^2 = 311$, $\log_{10}(\text{Cu}^{2+} + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{CuL}^+) = \log_{10}\beta_1 = 12.58$. The model thus proves to be invalid. There are four regions with different predominant components (Figs. 1 and 2). In regions 1–3, the absolute values of discrepancies are greater than the experimental errors. To improve the model, it is necessary to investigate these regions. In the first region, hy-

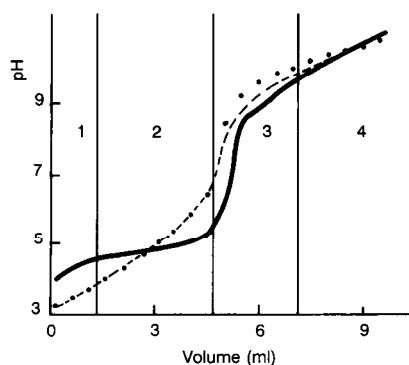


Fig. 1. Titration of 45 ml of lysine ($0.011 \text{ mol l}^{-1} \text{ HL}^+$) and copper(II) ($0.00556 \text{ mol l}^{-1}$) with 0.1 mol l^{-1} sodium hydroxide. (●) Experimental data [11]; (—) computed with model 1 (from Table 1); (---) computed with model 2. The vertical lines show the ranges of the areas (1–4) with the same predominant components

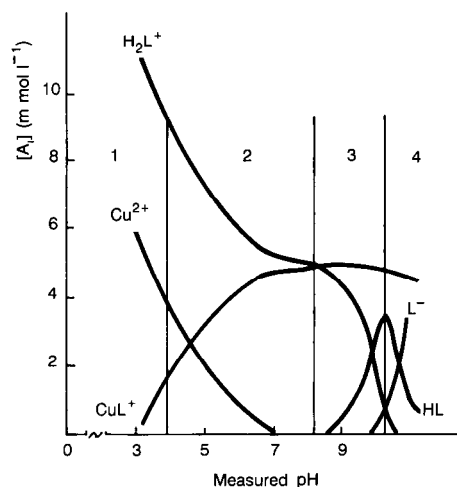


Fig. 2. Plots of the equilibrium concentrations of species, computed with model 1 vs. measured pH

drogen ion is a predominant component, thus the pH measurements in this region do not give enough information about the reactions.

In region 3, species A_r (hydrogen ion) is formed from the predominant components by the reaction $\text{H}_2\text{L}^+ - \text{HL} = \text{H}^+$

The value of Q must be made positive to compensate for the positive $\Delta = \log_{10}[\text{H}^+] - \log_{10}[\text{H}^+]_{\text{meas}}$. Among the reactions satisfying this condition, the simplest is

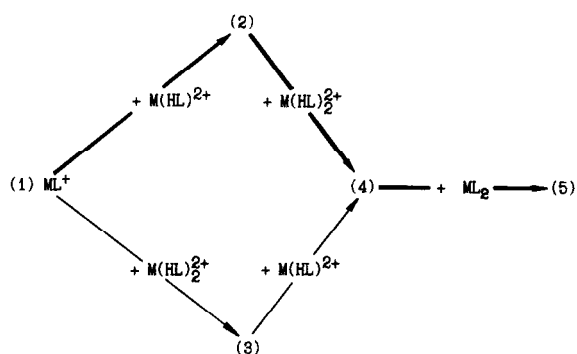
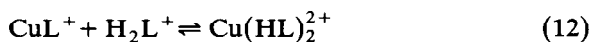


Fig. 3. Routes for stepwise change of the initial model. The numbers in parentheses refer to the models. See text for explanation.

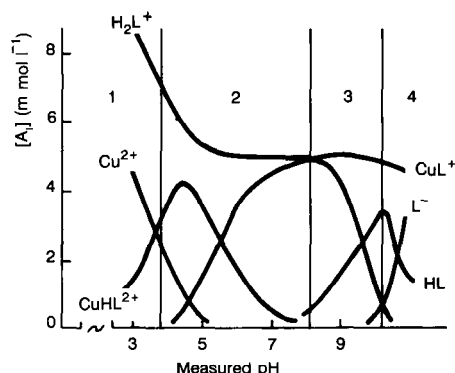


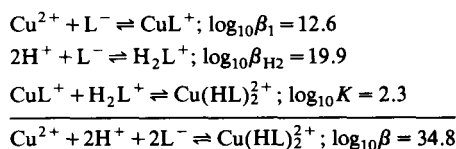
Fig. 4. Plots of the equilibrium concentrations of species, computed with model 2, vs. measured pH.

In this reaction, the stoichiometric coefficients are positive. The sum

$$Q = 1 \cdot 1/[H_2L^+] + (-1) \cdot 0/[HL^-] + 0 \cdot 1/[CuL^+] = 1/[H_2L^+]$$

is always positive.

The initial approximation for the logarithm of the stability constant of the new species must be chosen. The discrepancy is large for the first point in region 3 (Fig. 1). If the equilibrium concentrations of the product and the predominant components are close, then for reaction 12, $\log_{10} K = \log_{10} (0.005/0.005^2) = 2.3$. Reaction 2 is the sum of three reactions with known estimates of the logarithmic constants:



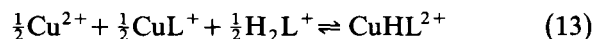
This final value is close to the exact value of 35.06 (see below).

In region 2, hydrogen ion is formed by the reaction $1/2Cu^{2+} + 1/2H_2L^+ - 1/2CuL^{2+} \rightleftharpoons H^+$. In this region, $\Delta_k < 0$ for the first points and $\Delta_k > 0$ for the next points. The signs of the discrepancies should coincide with the signs of

$$Q = \nu_{H,H_2L} \nu_{h,H_2L} / [H_2L^+] + \nu_{H,Cu} \nu_{h,Cu} / [Cu^{2+}] + \nu_{H,CuL} \nu_{h,CuL} / [CuL^+]$$

$$= \frac{1}{2} (\nu_{h,H_2L} / [H_2L^+] + \nu_{H,Cu} / [Cu^{2+}] - \nu_{h,CuL} / [CuL^+]).$$

During the titration, the equilibrium concentrations in the denominators of the first and second terms increase and the concentration in the denominator of the last term decreases (Fig. 2). Therefore, the required change in the sign of Q is ensured if all coefficients of the new reaction are non-negative. The simplest reaction is reaction 12, for which $Q = 1/2(1/[H_2L^+] - 1/[CuL^+])$. But everywhere in region 2, $[CuL^+] < [H_2L^+]$ and Q is negative. For another reaction with a new complex,



calculations based on data from Fig. 2 confirm that the signs of $Q = -\frac{1}{4}/[CuL^+] + \frac{1}{4}/[Cu^{2+}] + \frac{1}{4}/[H_2L^+]$ satisfy the requirements.

The calculations can be repeated after including both complexes, $CuHL^+$ and $Cu(HL)_2^{2+}$ in the model or the model can be changed stepwise. Usually the sequence of including a new complex has no effect on the result. The possible sequences for altering the initial model from Table 1 are presented in Fig. 3. The way marked by the thick arrows will be considered first. For model 2, with complexes CuL^+ and $CuHL^{2+}$, the values obtained were: $s_0^2 = 116$, $\log_{10}K(Cu^{2+} + L^- \rightleftharpoons CuL^+) = 12.67$, and $\log_{10}K(Cu^{2+} + HL \rightleftharpoons CuHL^{2+}) = 7.58$. The model remains invalid but in regions 1 and 2 the quality of the approximation to the experiment is much better than for the primary model (Fig. 1). As was expected, the second region is the region of maximum output of $CuHL^{2+}$ (Fig. 4).

In region 3, the discrepancies (Fig. 1) and the concentrations of the species (Figs. 2 and 4) are not changed sufficiently compared with the values for the primary model. Therefore, all the arguments for amending the model by including $Cu(HL)_2^{2+}$ can be repeated. This route leads to model 4 (Fig. 3) with three complexes. Testing this model gave the values $s_0^2 = 13.3$, $\log_{10}K(Cu^{2+} + L^- \rightleftharpoons CuL^+) = 11.83$, $\log_{10}K(Cu^{2+} + HL \rightleftharpoons CuHL^{2+}) = 7.50$, and $\log_{10}K(Cu^{2+} + 2 HL \rightleftharpoons$

COMPUTER-AIDED DETERMINATION OF COMPOSITION AND STABILITY OF COMPLEX COMPOUNDS

$\text{Cu}(\text{HL})_2^{2+} = 13.53$. The negative discrepancies which require some compensation now appear only in the region with the predominant components CuL^+ , L^- and HL (Fig. 5A). The necessary correction is achieved if the model is changed by adding CuL_2 (model 5 in Fig. 3). The calculated concentrations of the species are presented in Fig. 5B. The model is adequate because the value $s_0^2 = 1.55$ is inside the confidence limits

$$\frac{\chi^2(0.05)}{n-v} = \frac{7.962}{20-4} = 0.498 < s_0^2 < \frac{\chi^2(0.95)}{n-v}$$

$$= \frac{26.296}{20-4} = 1.64$$

where $\chi^2(0.05)$ and $\chi^2(0.95)$ are the limits of χ^2 -distribution for the probabilities given in parentheses. The calculated stability constants for model 5 are presented in Table 2.

Measurement of the linear combination of equilibrium concentrations

Information on the linear combination of equilibrium concentrations is obtained by measuring the distribution coefficients of the components between two phases, or solubility, light absorption, etc. As an example, the distribution equilibrium of component B_x between two liquid

phases will be considered [5]. The total concentrations of B_x in phases 1 (e.g., water) and 2 (e.g., an organic solvent) are, respectively,

$$c_w = \sum_{[i] A_i(w)} \alpha_i [A_i], \quad (14)$$

$$c_{\text{org}} = \sum_{[i] A_i(\text{org})} \alpha_i [A_i], \quad (15)$$

where non-negative values α_i are determined by the stoichiometric composition of the species. In these equations, both the total and equilibrium concentrations are related to the volume of the first phase. Accordingly, the molar concentrations in the second phase are multiplied by the ratio of the volume of phase 2 to that of phase 1. Usually either c_{org} or c_w is measured, preferably the smaller one, and the other is determined from the difference $c_w = t_x - c_{\text{org}}$ or $c_{\text{org}} = t_x - c_w$, where t_x is the total concentration of the component in the system. Discrepancies Δ are equal to

$$\Delta = c_{\text{org}} - c_{\text{org,meas}} = c_{w,\text{meas}} - c_w \quad (16)$$

When an inadequate model is adjusted by adding a new complex A_h , the points with the same predominant components and large Δ_k must be examined. This examination is based on the dif-

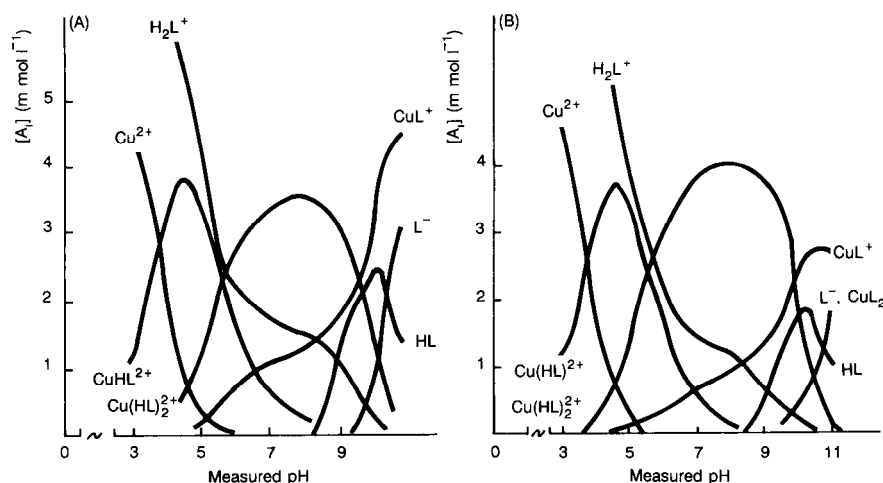


Fig. 5 Plots of the equilibrium concentrations of species vs measured pH: (A) computed for model 4; (B) computed for model 5

TABLE 2

Logarithmic stability constants for complexes of copper(II) with lysine ions, L⁻

| Reaction ^a | L-Lysine ^b | DL-Lysine ^c | |
|---|-----------------------|------------------------|----------------|
| | | pH | pCu |
| Cu ²⁺ + L ⁻ ⇌ CuL ⁺ | 11.58 ± 0.07 | 10.7 ± 0.2 | 10.95 ± 0.15 |
| Cu ²⁺ + 2L ⁻ ⇌ CuL ₂ | 14.57 ± 0.07 | 15.28 ± 0.10 | - ^d |
| Cu ²⁺ + HL ⇌ CuHL ²⁺ | 7.47 ± 0.05 | 7.71 ± 0.04 | - ^d |
| Cu ²⁺ + 2HL ⇌ Cu(HL) ₂ ²⁺ | 13.70 ± 0.05 | 14.02 ± 0.06 | - ^d |
| Cu ²⁺ + L ⁻ + HL ⇌ CuL(HL) ⁺ | 14.38 ± 0.08 | 14.89 ± 0.06 | 15.0 ± 0.2 |

^a The first four reactions are included in model 5 and the second–fifth reactions in model 6 ^b From Albert [11], obtained by pH titrations. ^c From Bugaevsky et al. [7], obtained by potentiometric measurements of pH and pCu ^d Values taken from pH measurements.

ferential of the smaller of the two values c_{org} or c_w . If c_{org} is smaller, then

$$d\Delta = dc_{\text{org}} = \sum_{[i|A_i(w)]} \alpha_i [A_i] d(\log_e [A_i])$$

where $d(\log_e [A_i])$ are obtained from Eqn. 10. In the approximation where all products $\alpha_i [A_i]$ are neglected except the largest one (with subscript r),

$$d\Delta = dc_{\text{org}} = -\alpha_r [A_r] d[A_r] \sum_{j=1}^m \nu_{r,j}^* \nu_{h,j}^* / [B_j^*] \quad (17)$$

Because the multiplier in front of the sum is always negative, the former rule for selecting coefficients $\nu_{h,j}^*$ remains valid; the sign of Q (Eqn. 11) should be the same as the sign of the discrepancy. If $c_{\text{org}} > c_w$, A_r is sought in phase 1. Then the requirement for the sign of Eqn. 17 is reversed.

Example of changing the model according to extraction experiments

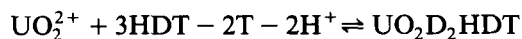
Dyrssen and Kuča [16] studied the distribution of uranium(VI) between aqueous 0.1 mol l⁻¹ sulphuric acid (phase 1) and solutions of dibutyl phosphate (HD) and tributyl phosphate (T) in tetrachloromethane (phase 2). The initial hypotheses included the previously studied transformations of HD and T in the organic phase and the formation reactions of the complexes UO₂D₂(HD)₂ and UO₂D₂HDT, also in the organic phase (Table 3). In the work reported here, no new species at all were included in the initial hypothesis. Thus $c_{\text{org}} = [\text{UO}_2\text{D}_2(\text{HD})_2]_{\text{org}} + [\text{UO}_2\text{D}_2\text{HDT}]_{\text{org}}$ and $c_w = [\text{UO}_2^{2+}]$. The test model proved to be invalid. In particular, the positive discrepancies were large in the region where $c_{\text{org}} < c_w$ and $[\text{UO}_2\text{D}_2\text{HDT}]_{\text{org}} > [\text{UO}_2\text{D}_2(\text{HD})_2]_{\text{org}}$. There-

TABLE 3

Stoichiometric matrix and logarithmic equilibrium constants for the first model of complex formation in the system uranyl–dibutyl phosphate (HD)–tributyl phosphate (T)–0.1 mol l⁻¹ sulphuric acid–tetrachloromethane

| A _i | Stoichiometric coefficient | | | | log ₁₀ β _i |
|--|-------------------------------|-------------------|------------------|----------------|----------------------------------|
| | UO ₂ ²⁺ | HD _{org} | T _{org} | H ⁺ | |
| (UO ₂ ²⁺) _w | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| (HD) _{org} | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| (T) _{org} | 0 | 0 | 1 | 0 | 0 |
| (HDT) _{org} | 0 | 1 | 1 | 0 | 1.25 |
| (HD) _{org} | 0 | 1 | 0 | 0 | -1.59 |
| (H ₂ D ₂) _{org} | 0 | 2 | 0 | 0 | 3.31 |
| D _w ⁻ | 0 | 1 | 0 | -1 | -1 |
| (UO ₂ D ₂ (HD) ₂) _{org} | 1 | 4 | 0 | -2 | 10.23 |
| (UO ₂ D ₂ HDT) _{org} | 1 | 3 | 1 | -2 | 9.46 |

fore, $\text{UO}_2\text{D}_2\text{HDT}$ in the organic phase, obtained from the predominant components (with HDT and T in the organic phase), was chosen as A_r :



For changing the model, it is necessary that

$$Q = \nu_{h,\text{UO}_2}/[\text{UO}_2^{2+}] + 3\nu_{h,\text{HDT}}/[\text{HDT}]_{\text{org}} - 2\nu_{h,\text{T}}/[\text{T}]_{\text{org}} - \nu_{h,\text{H}}/[\text{H}^+] \quad (18)$$

be positive. It is readily seen that the reactions $\text{UO}_2^{2+} + \text{HDT} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{HDT}^{2+}$ and $2\text{HDT} - \text{T} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{D}_2\text{T}$ always satisfy this requirement. To compensate for large discrepancies in other regions, the complex $\text{UO}_2\text{D}_2(\text{HD})_2\text{T}$ in the organic phase was also included. For this new model, the residual variance decreased sixfold.

CALCULATION OF THE EQUILIBRIUM CONSTANT FOR THE HYPOTHESIS TAKEN

Calculation of constants by the Gauss-Newton method

The properties expressed by Eqn. 7 or 15 depend non-linearly on the calculated $\log \beta_h$. The values of the constants ensuring minimization of Eqn. 6 are calculated by non-linear optimization. The procedure used here was the Gauss-Newton method [17], in which the non-linear equations are replaced by the approximate linear equations with respect to $\Delta \log_e \beta_h$,

$$\sum_{h=1}^p \partial y_k / \partial \log_e \beta_h \Big|_{\text{init } \log \beta} \Delta \log_e \beta_h = y_k \Big|_{\text{init } \log \beta} - y_{k,\text{meas}} \quad (19)$$

The usual (linear) weighted least-squares method is applied to these equations. The corrections are added to refine the values:

$$\log_e \beta_{h,\text{new}} = \log_e \beta_{h,\text{init}} - \Delta \log_e \beta_h$$

The value $\beta_{h,\text{new}}$ is used in Eqn. 19 instead of $\beta_{h,\text{init}}$ and the calculation is repeated. After iterations, convergence gives the solution. To avoid taking the search for the constants beyond the convergence region, it is sufficient to limit the

largest of the corrections to a value of 3 and to decrease the others proportionally.

The solution of Eqns. 19 can be numerically unstable or even impossible if one or several of the parameters determined do not influence y_k at all points within the errors, or if variation of the linear combination of the parameters can ensure practically the same adequacy of the description of the experiment. Then the values of these parameters are linearly dependent.

The difficulties of the calculation can be reduced by using special techniques, e.g., the Marquardt [18,19] or singular value decomposition (SVD) [20,21] methods, but it is more convenient to eliminate model redundancy by using the information obtained during calculations. A model is redundant when the reactions studied include species not present in any of the experiment points.

Singular value decomposition method

Redundancy is estimated here by utilizing the properties of a modern least-squares algorithm based on SVD [22,23]. The SVD algorithm replaces the variables to be found by their linear combination:

$$\Delta x_q = \sum_{h=1}^p v_{hq} \Delta \log_e \beta_h \quad (20)$$

Variables v_{hq} at equal h are normalized, i.e.,

$$\sum_{h=1}^p v_{hq}^2 = 1 \quad (21)$$

The new values Δx_q are already uncorrelated. Their random errors are inversely proportional to singular numbers λ_q of the matrix (Eqns. 19), the rows of which are preliminarily multiplied by weighting factors (the square roots of the proper statistical weight).

An optimistic estimate of the best random errors for $\log_e \beta$ is about 0.001. The random error for constants determined with an accuracy of an order of magnitude is about 1. For unestimated values, it is about 10 or 100. The ratio of the smallest errors to the error of unestimated values is $\epsilon = 10^{-4}$ or 10^{-5} . The most accurately determined increment (Eqn. 20) corresponds to the



largest of the singular numbers λ_{\max} . Then the ratios λ_q/λ_{\max} are computed and, for those which do not exceed ϵ , the increments are set to zero.

Elimination of model redundancy

After the iterations have converged, the coefficients v_{hq} of those linear combinations, the increments of which were set zero, and the equilibrium concentrations are investigated. The cause of the model redundancy is established and the model is eliminated by rejection of those species not present in the system.

The elimination of redundancy may be illustrated for the example of the uranium(VI) extraction system mentioned above. At one stage of amending the model, the formation constants of five complexes were calculated. At the end of the iteration, the program sets to zero the increment corresponding to v_{hq} (-1.0000 -0.0000 0.0000 0.0000 0.0001) in which the deviations from the conditions set by Eqn. 21 are caused by rounding. The equilibrium constant of the reaction $2\text{HDT} - \text{T} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{D}_2\text{T}$ corresponding to coefficient -1.0000 cannot be calculated from the available experimental data. The calculated equilibrium concentrations indicate the cause of this redundancy: the species $\text{H}_2\text{D}_2\text{T}$ is present in the organic phase at only a low level; its fraction at all points of the experiment design does not exceed 0.5% of the total concentration of components HD and T.

The need to revise the initial approximation

If at the first Gauss-Newton iteration the program sets some increments to zero, it is simply possible that the initial approximation has been chosen unfortunately. At all points of the design, the reaction is completely shifted to one side. Once the direction of this shift to off-scale has been established, the initial estimate is revised and the calculation is repeated.

MODEL DISCRIMINATION ON THE DATA OF REFINING EXPERIMENTS

If several models differing in the number and/or composition of complexes are found to be appropriate to the experiment, these models must

be distinguished in order to select the true model. The additional experiments required can involve the measurement of a new property or an old one for another concentration region.

It is useful to investigate any approach by simulation [7,8]. One of the models (model I) is chosen and y values are calculated for the composition region to be taken as y_{meas} for model II. Then, for these values, the residual variance s_0^2 is evaluated for the second model. If it is sufficiently high (see the above section on the function minimized for calculation of equilibrium constants) and the discrepancies are large, the measurement of y can form the basis for discrimination of the models.

Simulation of the Cu(II)-HL system according to the data from pH titrations considered above leads to two models. This example requires further discussion. If the initial simple model is taken as one complex CuHL^{2+} (instead of CuL^+), then another adequate model, with four complexes CuL_2 , CuHL^{2+} , $\text{Cu}(\text{HL})_2^{2+}$ and $\text{CuL}(\text{HL})^+$, is obtained. For this model (model 6), the residual variance $s_0^2 = 0.79$; the calculated constants are presented in Table 2. The union of models 5 and 6 with all five complexes is redundant. It simplifies to one of the models 5 or 6 depending on the initial approximation of constants (see the paragraph on the need to revise initial approximations). To discriminate between models 5 and 6, new experiments are needed.

Simulations for a wide range of reagent concentrations showed that pH measurements are not effective for model discrimination. However, pCu values calculated for models 5 and 6 differed considerably in the alkaline region [7] (Fig. 6). Therefore, potentiometric titration with a copper(II)-selective electrode is promising for model discrimination. The experiment showed that pCu is much higher than the values calculated for both models (Fig. 6). It is impossible to build a new model based only on the results of pCu measurements, because these measurements are insensitive to the stability constants of the complexes common to models 5 and 6. But it is for these complexes that the constants for both models practically coincide. These constants were introduced as known ones in the interpretation of the pCu mea-

COMPUTER-AIDED DETERMINATION OF COMPOSITION AND STABILITY OF COMPLEX COMPOUNDS

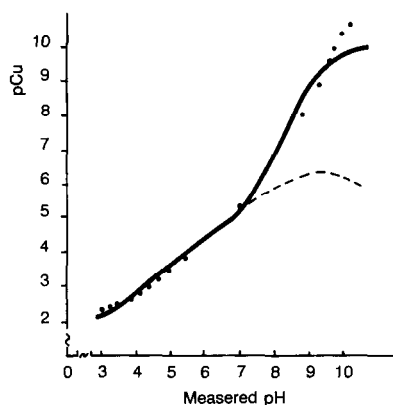


Fig. 6. Plot of pCu vs. pH for the titration of 20 ml of DL-lysine ($0.0184 \text{ mol l}^{-1}$) and copper(II) ($0.00941 \text{ mol l}^{-1}$) with $0.0902 \text{ mol l}^{-1}$ sodium hydroxide. (●) Experimental data [7]; (—) computed with model 5; (---) computed with model 6.

surements. The new model includes five complexes and is a combination of the parameter sets for models 5 and 6 [7]. The results are given in Table 2. For the conditions used for Fig. 1, all complex concentrations were calculated (Fig. 7). The regions of the maximum output for CuL^+ and CuL(HL)^+ overlap. This feature of the system explains the difficulties of applying pH measurements in model search and discrimination.

In a series of papers [6,7,9,10,24], examples of model selection have been given for various cases which differ in the choice of information that directly or indirectly confirms the model.

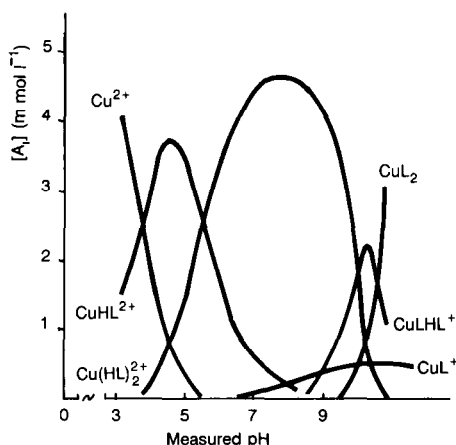


Fig. 7. Plots of the equilibrium concentrations of species, computed with model 7, vs. measured pH.

APPENDIX 1

Derivatives of equilibrium concentration logarithms with respect to total concentrations

Differentiating Eqns. 5 with respect to b_k gives

$$\partial t_j / \partial b_k = \sum_{i=1}^s v_{i,j} v_{i,k} \exp \left(\log_e \beta_i + \sum_{l=1}^m v_{i,l} b_l \right) \quad (\text{A1})$$

The set of these partial derivatives forms the Jacobi matrix for m functions (Eqn. 5) of m independent variables b_k . The derivatives of the inverse functions build up the inverse matrix [13],

$$\mathbf{P}_{k,j} = \|\partial b_k / \partial t_j\| = \|\partial t_j / \partial b_k\|^{-1} \quad (\text{A2})$$

The algorithms for calculating the equilibrium composition by varieties of the Newton method [13,25], which are part of the simulation algorithms, include the calculation of numerical values of the Jacobi matrix elements (both Eqns. A1 and A2).

If the predominant components are considered and all items except the largest one in Eqn. A1 are neglected, then with the equilibrium concentration of the predominant component, the approximate equations are obtained:

$$(dt_j^* / db_k^*) = \delta_{j,k} [B_k^*] \quad (\text{A3})$$

where $\delta_{j,k}$ is the Kroneker delta. The solution is

$$\mathbf{P}_{k,j}^* = \delta_{k,j} / [B_k^*]. \quad (\text{A4})$$

Matrix A2 connected with the generalized buffer properties of the system [13,26] and its approximation (Eqn. A4) makes it possible to calculate the sensitivity of the equilibrium composition to variations of initial composition. Differentiating Eqn. 3 as a composite function gives

$$\begin{aligned} \frac{\partial \log_e [A_i]}{\partial c(A_h)} &= \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m \frac{\partial \log_e [A_i]}{\partial b_j} \frac{\partial b_j}{\partial t_k} \frac{\partial t_k}{\partial c(A_h)} \\ &= \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^m v_{i,j} \mathbf{P}_{j,k} v_{h,k} \end{aligned} \quad (\text{A5})$$

On the basis of approximation A4, the latter formula is simplified.

APPENDIX 2

Evaluation of statistical weights [19]

The measured property $y = \log_e[A_r]$ and the method of titration for the transition from one experimental point to another are considered. In the mutual dilution of solutions, the volume of the mixture is assumed to be equal to the sum of the volumes of the solutions mixed. Then the total component concentrations in the mixture are

$$t_j = (t_{j0}v_0 + t_{jx}v_x)/(v_0 + v_x)$$

subscript 0 indicates the solution titrated and x the titrant.

Two sources are included in the model of random errors: y with variance σ_y^2 and in volume v_x with variance σ_x^2 . These errors are assumed to be independent between themselves and at different points of the titration. More complex models lead to dependence of errors at different experimental points and to complication of Eqn. 6.

The differentiation of Eqn. 3 for $i = r$ as a composite function leads to

$$u = \frac{d \log_e[A_r]}{dv_x} = \sum_{j=1}^m \frac{\partial \log_e[A_r]}{\partial t_j} \frac{dt_j}{dv_x} \quad (\text{A6})$$

where the first factor after the summation sign is determined by Eqn. A5, and the second one follows from Eqn. A2:

$$dt_j/dv_x = (t_{jx} - t_{j0})v_0/(v_0 + v_x)^2 \quad (\text{A7})$$

According to the error propagation rule, the variance of the discrepancy (Eqn. 7) is $\sigma^2 = \sigma_y^2 + u^2\sigma_v^2$, and then the general rule $w_k = 1/\sigma_k^2$ is applied.

For the liquid-liquid distribution method, the relative errors of measurements of the component concentrations in the phases are assumed to be equal and sufficiently exceed the errors in the total component concentrations.

APPENDIX 3

Derivation of the formula for the influence of a new reaction

When the equilibrium composition for a new model is substituted into the material-balance

equations for the old model, the item with $[A_h]$ is lost, so that

$$t_{j,\text{old}} = t_{j,\text{act}} - \nu_{h,j}[A_h]$$

Here the value computed for the old model and the actual value are denoted by appropriate subscripts. If this dependence is considered when Eqn. 3 is differentiated for $i = r$ as a composite function, then

$$d \log_e[A_r] = -d[A_h] \sum_{j=1}^m \sum_{l=1}^m \nu_{r,j} (\partial b_j / \partial t_l) \nu_{h,j} \quad (\text{A8})$$

This formula containing a double summation is inconvenient for calculations. If approximate solution A1 is substituted into Eqn. A2 and the properties of the Kroneker delta are utilized, the simple and convenient Eqn. 10 is obtained.

APPENDIX 4

Derivatives used in Gauss-Newton method

Let $y_k = \log_e[A_r]_k$ with the discrepancy defined by Eqn. 7. The partial derivatives included in Eqn. 19 are obtained by differentiation of the logarithmic part of Eqn. 3 at $i = r$ as a composite function:

$$\frac{\partial \log_e[A_r]}{\partial \log_e \beta_h} = \delta_{hr} + \sum_{l=1}^m \nu_{rl} \frac{\partial b_l}{\partial \log_e \beta_h} \quad (\text{A9})$$

The derivative after the summation sign is obtained by differentiating the set of equations (Eqn. 5) at constant t_j :

$$\sum_{i=1}^s \nu_{ij} \left(\delta_{ih} + \sum_{l=1}^m \nu_{il} \frac{\partial b_l}{\partial \log_e \beta_h} \right) [A_i] = 0 \quad (\text{A10})$$

By changing the order of summation and grouping the terms, this set of equations is transformed with respect to derivatives to give

$$\sum_{l=1}^m \left(\sum_{i=1}^s \nu_{ij} \nu_{il} [A_i] \right) (\partial b_l / \partial \log_e \beta_h) = -\nu_{hj} [A_h] \quad (\text{A11})$$

COMPUTER-AIDED DETERMINATION OF COMPOSITION AND STABILITY OF COMPLEX COMPOUNDS

The first expression in parentheses coincides with Eqn. A1. Therefore the solution is connected with the inverse matrix (Eqn. A2):

$$\partial b_l / \partial \log_e \beta_h = -[A_h] \sum_{j=1}^m v_{hj} p_{jl}$$

Substituting this expression in Eqn. A9 gives the coefficients of Eqn. 19 in the Gauss-Newton method:

$$\partial \log_e [A_r] / \partial \log_e \beta_h = \delta_{hr} = \sum_{l=1}^m \sum_{j=1}^m v_{rl} p_{lj} v_{hj}$$

REFERENCES

- 1 D. Dyrssen, N. Ingri and L.G. Sillén, *Acta. Chem. Scand.*, 15 (1961) 641.
- 2 D. Leggett (Ed.), *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, Plenum, New York, 1985.
- 3 M. Meloun, J Havel and E. Höhfeld. *Computation of Solution Equilibria: A Guide to Methods in Potentiometry, Extraction and Spectrophotometry*, Horwood, Chichester, 1988.
- 4 H. Gampp, M Maeder, C.J. Meyer and A.D Zuberbühler, *Talanta*, 32 (1985) 1133, *Comments Inorg. Chem*, 6 (1987) 41.
- 5 A.A. Bugaevsky and Yu.V. Kholin, *Radiokhimiya*, 27 (1985) 594; *Zh. Neorg. Khim.*, 31 (1986) 3011; *Radiokhimiya*, 29 (1987) 29; *Ukr. Khim. Zh.*, 53 (1987) 571; in: ISEC'88. International Solvent Extraction Conference, Moscow, July, 1988. Conference Papers, Vol. II, p. 299.
- 6 A.A. Bugaevsky, S.A. Mernyj and Yu.V Kholin, *Izvestiya Vyssh. Uch. Zav. Khimiya i Khim. Tekhnol.*, 30 (1987) No. 11, 28.
- 7 A.A. Bugaevsky, S.A. Mernyj, N.L. Khimenko and Yu.V. Kholin, *Ukr. Khim Zh.*, 53 (1987) 1073.
- 8 A.A. Bugaevsky, S.A. Mernyj and Yu.V. Kholin, *Vestnik Khar'kovsk Gos. Univers.*, No. 319 (1988) 38
- 9 A.A. Bugaevsky and Yu.V Kholin, in *The Problems of Modern Coordination Compound Chemistry*, No. 9, Leningrad Gos. Univers., Leningrad, 1989, p. 52 (in Russian).
- 10 A.A. Bugaevsky, E. Dilaveraki, L.P. Lognova, Yu.V Kholin and V.L. Vajs, *Zh. Phys. Khim.*, 63 (1989) 2881.
- 11 A. Albert, *Biochem. J.*, 50 (1952) 690.
- 12 A.E. Martell and R.M. Smith, *Critical Stability Constants*, Vol. 1, Amino-acids, Plenum, New York, 1974.
- 13 A.A Bugaevsky and B.A. Dunaj, *Zh. Anal Khim.*, 26 (1971) 205.
- 14 N.P. Klepikov and S.N. Sokolov, *Analysis and Design of Experiments by Maximal Likelihood Methods*, Nauka, Moscow, 1964 (in Russian).
- 15 I. Nagypal and A. Gergely, *Magyar Kémiai Folyóirat*, 78 (1972) 18.
- 16 D. Dyrssen and L. Kuča, *Acta Chem. Scand.*, 14 (1960) 1945.
- 17 P.E. Gill, W. Murray and M.H. Wright, *Practical Optimization*, Academic Press, London, 1981.
- 18 A. Sabatini, A. Vacca and P. Gans, *Talanta*, 21 (1974) 53.
- 19 A.A. Bugaevsky and L.E. Rudnaja, *Zh. Neorg. Chim.*, 21 (1976) 2827.
- 20 V.P. Novikov and O.A. Raevsky, *Izv. Acad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1983) 1336.
- 21 H. Gampp, M Maeder, C.J. Meyer and A.D Zuberbühler, *Talanta*, 32 (1985) 95.
- 22 C.L. Lawson and R.J. Hanson, *Solving Least-Squares Problems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1974.
- 23 G.E. Forsyte, M.A. Malcolm and C.B. Moler, *Computer Methods for Mathematical Computations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1977.
- 24 Yu.V. Kholin, A.A. Bugaevsky, L.V. Miroshnik and A.V. Krasovitsky, *Coord. Khim.*, 15 (1989) 39.
- 25 A.A. Bugaevsky, *Dokl. Acad. Nauk SSSR*, 274 (1984) 94.
- 26 A.A. Bugaevsky, in *The Mathematical Problems of Chemical Thermodynamics*, Nauka, Novosibirsk, 1985, p. 42 (in Russian).

**ORGANIC SYNTHESIS
AND INDUSTRIAL ORGANIC CHEMISTRY**

Aggregation of Rhodamine B in Water [105]

N. O. Mchedlov-Petrosyan and Yu. V. Kholin

Karazin Kharkov National University, Kharkov, Ukraine

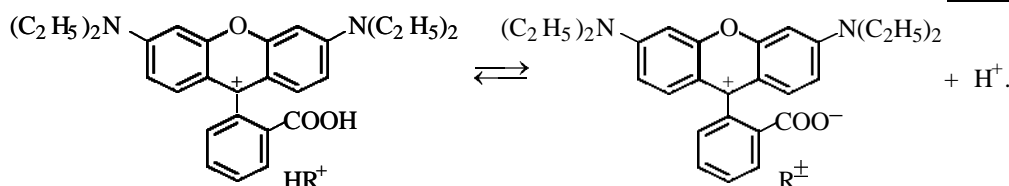
Received March 4, 2003

Abstract—Protolytic and associative equilibria in aqueous solutions of rhodamine B were studied. The curves of potentiometric titration with NaOH solution of the dye hydrochloride within the 5×10^{-4} – 3×10^{-2} M range and at an ionic strength of 0.1 M (NaCl or KCl) were treated by chemometric methods of successive modification of the equilibrium system models with regard to spectrophotometric data. The most probable value of the equilibrium constants of the reaction $i\text{H}^+ + j\text{R} \rightleftharpoons \text{H}_i\text{R}_j^{i+}$ were determined.

Thanks to the unique spectral-luminescence properties, rhodamine dyes are widely used as markers and probes in studies of various objects including biological systems [1], in sensors [2], including those based on Langmuir–Blodgett films [3], in supramolecular chemistry [4], and in studies of nanoobjects prepared by the sol–gel method [5]. The most part of rhodamines in aqueous solutions show deviations from Bouguer–Beer’s law even at concentrations of 10^{-4} M. Spectrophotometry and the other methods show dye association [6–8]. Nevertheless, in many cases, e.g., in laser beam technology, concentrated solutions of rhodamines are required. As a rule, dyes are characterized by step (but not cooperative) association [6, 7], i.e., by successive formation of dimers, trimers, etc. Therefore, the state of dyes in solutions in the concentration range between the infinitely dilute and concentrated solutions is of interest.

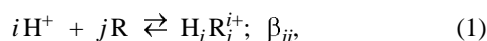
In this work, the state of rhodamine B in water within the 2×10^{-6} – 3×10^{-3} M concentration range was studied spectrophotometrically and potentiometrically. In water, HRCl salt dissociates with formation of the HR^+ cation.

In contrast to many other rhodamines, such as rhodamines 6Zh and 3B, rhodamine B participates in acid–base reaction not only at $\text{pH} < 1.7$ but also in less acidic medium because of the presence of a carboxy group. Its dissociation produces zwitterion R^{\pm} , which is the main form of the neutral species R in aqueous solution:



1070-4272/04/7703-0414 © 2004 MAIK “Nauka/Interperiodica”

The fraction of molecules R converting in water into a colorless, low-polarity lactone R^0 amounts to 0.5–1% [10]. In general, rhodamine B transformations in the solution, depending on the acidity and dye concentration c_d , can be expressed by the equation



where β_{ji} is the equilibrium constant.

Although in aqueous solution the absorption bands of HR^+ and R^{\pm} are ill-resolved ($\lambda_{\text{max}} = 556$ – 557 and 553 – 554 nm, respectively, at virtually the same extinction coefficient), it is possible to determine $\log \beta_{11}(\text{R} + \text{H}^+ = \text{RH}^+)$ spectrophotometrically at $c_d \leq 10^{-5}$ M ($\log \beta_{11} = 3.22$ [9]; thermodynamic value at the ionic strength $I \rightarrow 0$). The $\log \beta_{11}$ values obtained potentiometrically are necessarily determined at substantially greater c_d . Because of association (dimerization), the standard method gives substantial difference in $\log \beta_{11}$ values measured at different rhodamine concentrations (from 3.2 to 4.1) [11–13] and drift of the calculated $\log \beta_{11}$ along the titration curve [14].

Dimerization of rhodamines was studied spectrophotometrically in [9, 11, 15–17]. Structural features of rhodamine B allow complete conversion of the HR^+ cation into the readily soluble in water zwitterion R^{\pm} , which prevents precipitation of HR^+X^- on adding salts and allows complete transformation of the dye

AGGREGATION OF RHODAMINE B IN WATER

into the dimer even at $c_d \sim 10^{-4}$ M [15]. The dimerization constants β_{20} at high I produced by inert salts¹ are listed in Table 1:



A typical spectrum of the dimer R_2 is shown in Fig. 1a. In accordance with [9, 11, 18], the HR^+ cation can also dimerize in water. Variation of the dye concentration at pH 1.8–2.0 reveals a typical dimer band in the spectrum; however, in this case, λ_{\max} is 526–527 nm, against 524 nm for R_2 [9, 15] (Fig. 1b). In dilute solutions, in which HR^+ species prevails (the fraction of H_2R^{2+} species is less than 3%), the band maximum lies at 556–557 nm as compared to 553–554 nm for R . The equilibrium constant of the $2HR^+ \rightleftharpoons H_2R_2^{2+}$ equilibrium is calculated by standard procedure [15], $(1.6 \pm 1.1) \times 10^3$ [19], which agrees with the known value of 1.4×10^3 [18]. The band maximum at 526 nm was observed at pH 1.3 and $I = 1.0$ (KCl) [11].

We suggested previously [14, 19] that HR_2^+ species are formed along with cation dimers. Such complexes between the base and its protonated form, similarly to those between the acid and its anion, are usually formed in bipolar aprotic solvents, e.g., acetonitrile [20]. However, formation of $C_6H_5COOH \cdots ^-OOC C_6H_5$ and $FH \cdots F^-$ species in water is also known [21]. We suggested that systematic deviations in calculations of $\log \beta_{11}$ made by simplified methods from the results of the pH-metric titration in water can be used as a source of information on association processes (dimerization in the simplest case). In this work, we studied rhodamine B association using data of HRCI titration with alkali and simulated the equilibria by the methods of quantitative physicochemical analysis (QPCA) [22].

EXPERIMENTAL

Chromatographically pure grade rhodamine B (as HRCI) [9, 10, 23, 24] was used. Chemically pure grade salts were additionally purified by recrystallization. An NaOH reference solution prepared from carbonate-free alkali solution and standardized by titration with double-recrystallized adipic acid was protected from atmospheric CO_2 . β -Cyclodextrin (β -CD) produced by the Chinoin Company (Hungary) was used; in calculation of its concentration, it was assumed that this preparation contained 9 water mole-

¹ Here and hereinafter, dimensions of the constants are not indicated; the M concentration scale was used.

Table 1. Dimerization constant of rhodamine B zwitterions [15] at 20°C

| I, M | $\lambda_{\max} (R),^*$ nm | Isobestic point | $\log \beta_{20} (\pm 0.05)$ |
|---------------------------|-------------------------------|--------------------|------------------------------|
| NaOH** | 553–554 | 532 | 3.31 (25°C) |
| 1.0 (KCl) | 555 | 533 | 3.36 |
| 3.9 (LiCl) | 557 | 535 | 4.00 |
| 4.6 (NaClO ₄) | 556 | 533 | 4.40 |
| 9.7 (LiCl) | 559 | 539 | 5.17 |

* Molar absorption coefficient of monomer in absorption maximum, $\epsilon(R) = (106-108) \times 10^3 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

** NaOH added to obtain pH 10–12 in all the systems.

cules per macrocycle molecule. The absorption spectra of solutions were measured previously [9, 23]; additional measurements were performed on an SF-46 spectrometer. The pH values were measured with a glass electrode in an electric circuit with transfer vs. AgCl or calomel electrode; the bridge (contacting through a ground-glass joint) was filled with a KCl saturated solution (in special experiments, 1 M KCl solution was used). The electric circuit was standard-

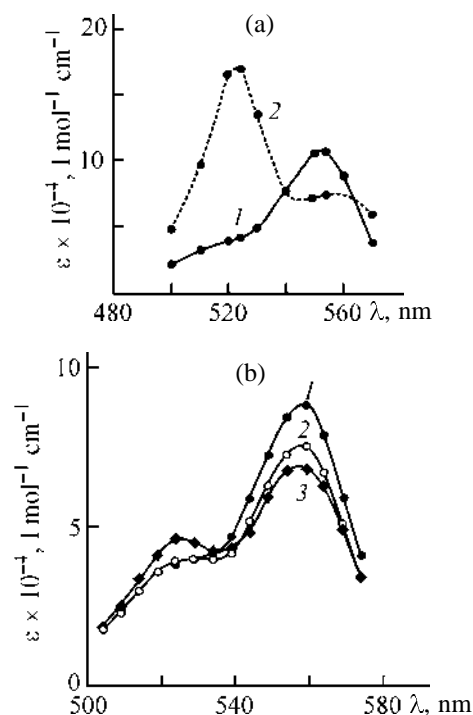


Fig. 1. (a) Absorption spectra of rhodamine B (1) monomer R and (2) dimer R_2 in 4.6 M $NaClO_4$ solution at pH 10–11, and (b) rhodamine B spectra at pH 2 (HCl) at various dye concentrations, M: (1) 1×10^{-4} , (2) 3×10^{-4} , and (3) 7×10^{-4} . (ϵ) Molar extinction coefficient and (λ) wavelength.



ized using reference buffer solutions with pH 1.68, 4.01, and 6.86. The hydrogen function of ESL-63-07 and ESL-43-07 glass electrode corresponded to the calculated function. In some cases, titration was performed in the presence of salts (NaCl, KCl), total I values were 0.05, 0.08, or 0.1 M; higher Cl^- concentrations can precipitate the dye as HRCI . The results were well reproduced; equilibria were reached virtually instantly. Prolonged contact of the solutions with glass surfaces causes adsorption of up to 5% of dye within 3 h under unfavorable conditions. A total of 55 titrations were performed at various dye (from 5×10^{-4} to 3×10^{-2} M) and alkali (from 1×10^{-3} to 3×10^{-2} M) concentrations, excluding preliminary experiments.

The number of species, stoichiometry, and stability constants of complexes are calculated from the dependence of any property (light absorption, concentration or activity of a system component) of the equilibrium system on its composition (composition–property dependences) [22]:

$$A_{lk} = \zeta(\lambda_l, n_{*k}), \quad (3)$$

where A is a property of the equilibrium system; k , the number of the mixture measured, $1 \leq k \leq N$; N , the number of mixtures measured; λ , analytical position (e.g., wavelength of the light absorbed in the method of multiwave spectrophotometry); l , the number of the analytical position, $1 \leq l \leq A$; A , the total number of analytical positions (channels of the simultaneous measurement of the properties of the equilibrium system); n_{*k} , vector of the initial (known from the conditions of mixing) reagent amounts in k th mixture studied; and ζ , any function whose form is determined by the features of the system studied and experimental method taken.

In studying equilibria in the solutions by pH-metry or spectrophotometry, the model structure is set by three groups of equations: connection of a measured property A with equilibrium composition, material balance, and law of mass action. Mixed equilibrium constants are calculated when estimations of hydrogen ion activities $h = 10^{-\text{pH}}$ are used as approximated property A , and concentration constants, when the equilibrium concentration $[\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} f_{\text{H}}^{-1}$ (where f_{H} is the hydrogen ion activity coefficient) is approximated by the model.

In this work, to find the number of species and stoichiometric composition of reaction products in rhodamine B solutions, we used the method of “successive correction of trial models” [25] for the case

when experimentally measured quantities are the equilibrium concentrations of one of reagents $[\text{M}]$. In modeling, we formulated a trial hypothesis on reactions proceeding in the system, calculated for it the unknown equilibrium constants and reactant concentrations in all the experimental points, found weighted discrepancies $\xi_k = w_k^{1/2} \{ \text{where } k \text{ is the number of the experimental point, } \Delta_k = [\text{M}]_k^{\text{cal}} - [\text{M}]_k^{\text{exp}}; w_k + \sigma^{-2}(\Delta_k), \text{ statistic weight of } k\text{th measurement; and } \sigma^2(\Delta_k), \text{ variance of } \Delta_k \}$, and checked the model adequacy. When the statistic criteria showed lack of fit of the trial model to the experiment, parts of the experimental plan with higher absolute values of discrepancies $|\xi_k|$ were considered.

To compensate large discrepancies ξ_k , the model was supplemented with a new chemical species L_{new} , whose inclusion *a fortiori* improves the experiment description. Rules of the selection of L_{new} stoichiometric composition are described in [25, 26] in detail. Then, the calculation procedure was repeated.

It should be noted that the composition–property dependences are preset in the tabulated form, the arguments and responses contain errors, with information on only “typical” errors of the experimental values being accessible, and in this case the calculation of the parameters becomes a mathematically incorrect task. As a result, inclusion of excess chemical species in the models, wrong choice of the criterion of the mismatching between the model and experiment, erroneous estimation of the confidence intervals of parameters, uncritical estimation of the model adequacy, and other defects substantially decreasing reliability of the proposed models of the equilibrium systems are possible.

The work with fairly concentrated rhodamine B solutions caused the choice of pH-metric titration as the method of investigation, although the above disadvantages are characteristic of it in full measure. To make maximally reliable the information obtained from titration curves, in the stages of calculation of unknown stability constant, check of the model adequacy, and estimation of parameter significance, we used the methods of the data analysis theory. The traditional least-squares techniques was supplemented by Huber’s robust M-assessments of the model validity (cross validation), singular analysis, and combining of local and global criteria of the model adequacy. Detailed description of the calculation methods used and CLINP 2.1 computer software is presented in [26–28].

To assess the adequacy of the models, we used the global criterion χ^2 (after preliminarily introducing the

AGGREGATION OF RHODAMINE B IN WATER

necessary corrections when M-assessments were used [29]. The model was considered to be adequate if

$$\chi_{\text{exp}}^2 = s_0^2 f < \chi_f^2(\alpha), \quad (4)$$

where $f = N - z$ is the number of degrees of freedom; z , the number of unknown parameters of the model;

$$s_0^2 = f_k^{-1} \sum_{k=1}^N z_k^2, \quad (5)$$

residual variance; $\chi_f^2(\alpha)$, 100 α % point of the distribution of χ^2 for f degrees of freedom at the preset significance level $\alpha = 0.05$ [30].

Additionally, we used cross validation [31]. For this purpose, we eliminated the g th dimension from N experimental points, calculated from the remaining data the fitting parameters, and found A_k^{cal} and weighted discrepancy of cross validation $d_g = w_k (A_k^{\text{cal}} - A_k^{\text{exp}})$. Calculations were performed for all N possible subdivisions of the set of experimental points, and cross-validation variance was found:

$$\bar{s}_0^2 = (N - z)^{-1} \sum_{g=1}^N d_g^2. \quad (6)$$

Cross validation reveals the presence in the model of “risk parameters” found using measurements only in one or in a few experimental points (“out-of-balance”).

After our publication [15], along with monomers and dimers, the existence of rhodamine B trimers in concentrated ethanolic solutions was reported [32]. We additionally treated previously published spectrophotometric measurements [15] by the method of equilibrium model. It was found that, at c_d within the 4×10^{-4} – 9×10^{-4} M range, pH 10–11, and the absence of the supporting electrolyte $\log \beta_{20} = 3.275(0.08)^2$ and $\varepsilon(R_2) \times 10^{-3} = 93(4)$ and $225(6)$ l cm $^{-1}$ mol $^{-1}$ for 524 and 554 nm, respectively. For the monomer, the $\varepsilon(R) \times 10^{-3}$ values are equal to 108 and 40 l cm $^{-1}$ mol $^{-1}$, respectively. Thus, the result obtained previously was confirmed (Table 1). The model including only monomers and dimers well describes the experiment. At c_d within the 6×10^{-5} – 6×10^{-4} M range, pH 10–11, and $I = 1.0$ M (KCl), similar procedure gave $\log \beta_{20} = 3.25(0.08)$, also without including more complex species.

In simulating the equilibria in more concentrated

² Here and hereinafter, the rms deviations of parameters are given in parentheses.

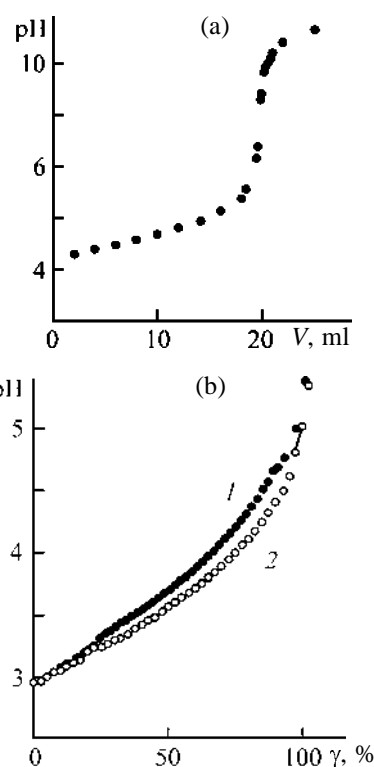


Fig. 2. Curves of titration of 20 ml of (a) 1.958×10^{-2} M rhodamine B (HRCl) solution with NaOH solution of the same concentration and of (b) 3.9×10^{-3} M rhodamine B solution with NaOH solution of the same concentration (1) in the presence of β -cyclodextrin and (2) without it. (V) Volume of NaOH solution added and (γ) degree of titration.

solutions (Fig. 2), the thermodynamic values of $\log \beta_{11} = 3.22$ and $\log \beta_{20} = 3.25$ (at $I = 0.1$ M, 3.30 and 3.30, respectively) found earlier from spectrophotometric data [9, 15] were considered to be known precisely. Variation of $\log \beta_{11}$ and $\log \beta_{20}$ within ± 0.3 had virtually no effect on the results of simulating the equilibria in the concentrated solutions because of low yield of HR^+ and R_2 species.

The estimated equilibrium hydrogen ion concentration $[H^+]$ was taken as a property approximated by the models. The experimental pH and f_H taken from the monograph [33] (for 0.1 M solutions of the supporting electrolytes NaCl and KCl, f_H is equal to 0.85 and 0.83, respectively) were used in calculation of $[H^+] = 10^{-\text{pH}} f_H^{-1}$. Prescribing the statistic weights w_k , we assumed the relative standard deviations $\sigma_r([H^+]) = 0.069$. This corresponds to the standard deviations in measuring pH $\sigma(\text{pH}) = 0.03$. In calculations, unless otherwise stated, unknown parameters were calculated by the nonlinear least-squares method.

**Table 2.** Calculation of logarithms of the concentration equilibrium constants in solutions of rhodamine B. Supporting electrolyte concentration 0.1 M

| $c^0(\text{R}), \text{ M}$ | Supporting electrolyte | $\log \beta_{21}$ | $\log \beta_{22}$ | $\log \beta_{30}$ | $\log \beta_{31}$ | χ_{exp}^2 | f | $\chi_f^2(\alpha = 0.05)$ |
|----------------------------|------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------------|-----|---------------------------|
| 5×10^{-4} | NaCl | 7.40(0.01) | – | – | – | 9.4 | 5* | 9.5* |
| 1.6×10^{-3} | KCl | 7.27(0.01) | – | – | – | 13.5 | 16 | 26.3 |
| 4.0×10^{-3} | – | 7.25(0.01) | 10.32(0.01) | – | – | 9.2 | 35 | 49.8 |
| 5.0×10^{-3} | KCl | 7.22(0.02)** | 10.35(0.05)** | – | – | 1.8 | 15 | 25.0 |
| 2.0×10^{-2} | NaCl | 7.27*** | 10.4(0.4) | 6.5(0.5) | 11.0(0.6) | 13.5 | 7 | 14.1 |
| 3.0×10^{-2} | NaCl | 7.27*** | 10.1(0.15) | 6.40(0.18) | 9.9(0.5) | 11.5 | 8 | 5.5 |

* Values obtained using Huber parameters of M-assessment.

** Logarithms of mixed equilibrium constants.

*** Values were not refined.

For the equilibrium in the solution with the initial HRCI concentration of 5×10^{-4} M (supporting electrolyte 0.1 M NaCl), a set of the permissible chemical species in the initial model was restricted to H^+ , HR^+ , R , and R_2 , and a single parameter $-\log \beta_{11}$ ($\text{H}^+ + \text{R} = \text{HR}^+$) was calculated. Testing of the trial model gave $\log \beta_{11} = 3.50$, $\chi_{\text{exp}}^2 = 42.3 > \chi_{f=10}^2(\alpha = 0.05) = 18.3$, i.e., the model is inadequate to the experiment. The local adequacy criteria, weighted discrepancies ξ_k , are large and systematic (Fig. 3, curve 2). In Fig. 3, the vertical straight line divides the titration curve in two parts: In part A, the prevailing species are H^+ and R , while in part B, where ζ_k values are maximal, H^+ and R_2 . To compensate the largest discrepancies, we supplemented the model by the HR_2^+ species, which is a product of the reaction between H^+ and R_2 . After parametric identification of the supplemented model, we obtained the following results. $\log \beta_{11}$ cannot be determined from the data obtained (the yield of HR^+ in any point of the titration curve does not exceed 0.01% of the total rhodamine B concentration); $\log \beta_{21} = 7.37$; $\chi_{\text{exp}}^2 = 16.7 < \chi_{f=9}^2(\alpha = 0.05) = 16.9$, i.e., the model is adequate to the experiment with respect to χ^2 test. The local adequacy criteria ξ_k also

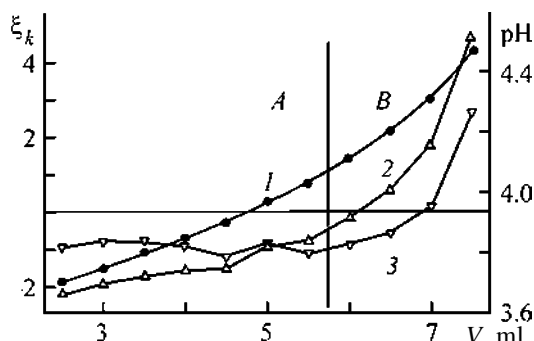


Fig. 3. Weighted discrepancies ξ_k for the initial model of equilibria. (V) Volume of NaOH solution added. (1) experimental titration curve; (2), (3) ξ_k .

substantially decreased (Fig. 3, curve 3); only in the last point, the discrepancy ξ_k was still abnormally high. This result can be interpreted in two ways: either measurement in the last point of the titration curve is erroneous, or, with increase in pH, along with HR_2^+ , other rhodamine B associates are formed.

In the end of the titration curve, the chemical species R and HR_2^+ prevail; the large positive discrepancy in the last experimental point is compensated by inclusion in the model of the product of reaction between them, HR_3^+ . Testing of the model with a set of H^+ , HR^+ , R , R_2 , HR_2^+ , and HR_3^+ showed that the quality of the experiment approximation increased: $\chi_{\text{exp}}^2 = 14.5 < \chi_{f=9}^2(\alpha = 0.05) = 16.9$, and the HR_3^+ species is a significant component of the model; its yield exceeds 10% of total c_d . However, cross validation showed that $\log \beta_{31}$ ($\text{H}^+ + 3\text{R} \rightleftharpoons \text{HR}_3^+$) is a risk parameter, since elimination of only one (last) point from the set of data treated drastically changes its value. Thus, it is impossible to make any reliable conclusion on formation of the HR_3^+ species under these conditions. The use of M-assessment gave the robust estimation of $\log \beta_{21} = 7.40$ (Table 2).

Spectrophotometric measurements performed at pH 1.8–2.0 for solutions within the $c_d = 1.0 \times 10^{-4}$ – $1.0 \times$

Table 3. Molar extinction coefficients ε of rhodamine B species

| Species | $\varepsilon, \text{ l cm}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, at indicated λ , nm | |
|---------------|---|----------------------|
| | 554 | 524 |
| R | 1.08×10^5 | 4.03×10^4 |
| R_2 | 1.0×10^5 | 2.24×10^5 |
| HR^+ | 1.1×10^5 * | 4.0×10^4 ** |

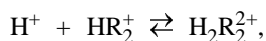
* At 559 nm. ** At 529 nm.

AGGREGATION OF RHODAMINE B IN WATER

10^{-3} M range at λ 559 and 529 nm (0.013 cm cell length) allowed verification of the above model. The previously found [9, 15] values of ε for various rhodamine B species are listed in Table 3.

Considering that $\log\beta_{20}$, $\log\beta_{21}$, and molar extinction coefficients of the above chemical species are known precisely, we calculated $\log\beta_{11}(\text{H}^+ + \text{R} = \text{HR}^+)$ and the extinction coefficient of HR_2^+ from the spectrophotometric data. The value found, $\log\beta_{11} = 3.5(0.05)$, coincides within the determination error with the value published in [9]; the model is adequate to the experiment: estimation of the relative standard deviation of the light absorption gave $s_r(A) = 0.05\chi_{\text{exp}}^2 = 18.25 < \chi_{f=10}^2 (\alpha = 0.05) = 18.31$. The equilibrium model proposed is also applicable to describing the potentiometric titration curve of rhodamine B solution with $c_d = 1.6 \times 10^{-3}$ M (supporting electrolyte 0.1 M KCl) (Table 2).

For the initial HRCl concentrations of 0.004 M (without supporting electrolyte) and 0.005 M (supporting electrolyte 0.1 M KCl), the simplest model with R, R_2 , and HR_2^+ species fails to describe the experimental results. For instance, for the system with $c_d = 0.005$ M, $\chi_{\text{exp}}^2 = 43.3 > \chi_{f=10}^2 (\alpha = 0.05) = 18.3$, with substantial positive discrepancies ξ_k being concentrated in the region of the experiment plan with the prevailing species H^+ and HR_2^+ . After supplementing the model with the reaction



we obtained an adequate model (Table 2). Similar results were obtained for the titration curve at the initial HRCl concentration of 4.0×10^{-3} M (Table 2).

Let us consider equilibria with the initial HRCl concentrations of 2×10^{-2} and 3×10^{-2} M (supporting electrolyte 0.1 M NaCl). Using the method of "successive correction of trial models," we reached in several steps the model adequate to the experiment (Table 4). Nevertheless, for this model, the weighted discrepancies ξ_k in the region with the prevailing species R and HR_3^+ are also systematic. At $[\text{R}] < [\text{HR}_3^+]$, $\xi_k < 0$, and vice versa, at $[\text{R}] > [\text{HR}_3^+]$, $\xi_k > 0$. This means that associates consisting of more than three rhodamine B molecules probably occur in the solutions. We tested the corresponding hypotheses (Table 4) and found that inclusion of these species, indeed, improves the agreement between the model and experiment; however, differences in the values of the criterial function χ_{exp}^2 for different models are not so large to prefer one model to the others. Under these

Table 4. Procedure for construction of the model of equilibria in solutions with $c_d = 2 \times 10^{-2}$ M

| Step of modeling* | Species | $\log\beta$ | χ_{exp}^2 | f | χ_f^2 ($\alpha = 0.05$) |
|--------------------|-----------------------------|-------------|-----------------------|-----|-----------------------------------|
| 1 | R | — | 46.5 | 9 | 16.9 |
| | HR | 3.22** | | | |
| | R_2 | 3.25** | | | |
| | HR_2^+ | 7.27** | | | |
| | $\text{H}_2\text{R}_2^{2+}$ | 9.70(0.15) | | | |
| 2 | R | — | 23.4 | 8 | 15.5 |
| | R_2 | 3.25** | | | |
| | HR_2^+ | 7.27** | | | |
| | $\text{H}_2\text{R}_2^{2+}$ | 9.62(0.12) | | | |
| | R_3 | 4.9(0.4) | | | |
| 3 (accepted model) | R | — | 13.5 | 7 | 14.1 |
| | HR | 3.22** | | | |
| | R_2 | 3.25** | | | |
| | HR_2^+ | 7.27** | | | |
| | $\text{H}_2\text{R}_2^{2+}$ | 10.4(0.4) | | | |
| | R_3 | 6.8(0.5) | | | |
| 4 | R | — | 10.8 | 7 | 14.1 |
| | HR | 3.22** | | | |
| | R_2 | 3.25** | | | |
| | HR_2^+ | 7.27** | | | |
| | $\text{H}_2\text{R}_2^{2+}$ | 10.12(0.15) | | | |
| | R_4 | 9.31(0.20) | | | |
| 5 | R | — | 7.9 | 7 | 14.1 |
| | HR | 3.22** | | | |
| | R_2 | 3.25** | | | |
| | HR_2^+ | 7.27** | | | |
| | $\text{H}_2\text{R}_2^{2+}$ | 10.01(0.10) | | | |
| | R_5 | 12.15(0.14) | | | |
| 6 | R | — | 5.7 | 7 | 14.1 |
| | HR | 3.22** | | | |
| | R_2 | 3.25** | | | |
| | HR_2^+ | 7.27** | | | |
| | $\text{H}_2\text{R}_2^{2+}$ | 9.96(0.08) | | | |
| | R_6 | 15.05(0.14) | | | |
| | HR_6^+ | 19.17(0.15) | | | |

* It was suggested to supplement the model with the reactions between the prevailing components, which improves the quality of the experiment description in the region of the experiment plan with maximal discrepancies ξ_k : $3\text{R} = \text{R}_3$ (step 1), $\text{H}^+ + \text{R}_3 = \text{HR}_3^+$ (step 2).

** Parameter was not refined.



Table 5. Parameters of equilibria in 3.9×10^{-3} M rhodamine B solutions with additions of 0.01 M β -CD at 25°C

| Reaction | $\log \beta$ | χ_{exp}^2 | f | χ_f^2 ($\alpha=0.05$) |
|---|---|-----------------------|-----|---------------------------------|
| $\text{H}^+ + \text{R} \rightleftharpoons \text{HR}^+$ | 3.45(0.005) | 18.3 | 45 | 59.3 |
| $2\text{R} \rightleftharpoons \text{R}_2$ | Parameter is insignificant: R_2 is absent | | | |
| $\text{H}^+ + 2\text{R} \rightleftharpoons \text{HR}_2^+$ | 6.03(0.02) | | | |

conditions, we prefer the simplest hypothesis on the composition of the reaction products, though understanding that this hypothesis is approximate and partially conventional. Figure 4 shows the degrees of formation $\alpha_c(\%)$ of rhodamine B chemical species H_iR_j (charges are omitted), calculated in the points of the titration curve.

$$\alpha_c = \frac{j[\text{H}_i\text{R}_j]}{\sum_j j[\text{H}_i\text{R}_j]} \times 100.$$

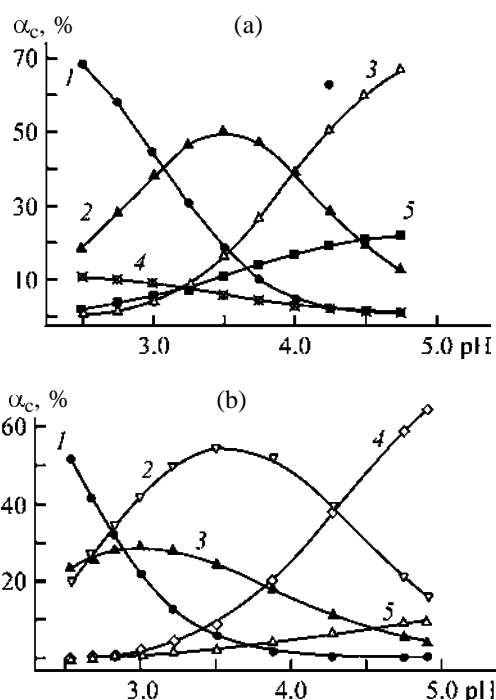


Fig. 4. pH dependence of the degree of formation α_c of various rhodamine B species. c_d (M): (a) 4×10^{-3} and (b) 2×10^{-2} . (a) (1) $\text{H}_2\text{R}_2^{2+}$, (2) HR_2^+ , (3) R_2 , (4) HR^+ , and (5) R . (b) (1) $\text{H}_2\text{R}_2^{2+}$, (2) HR_3^+ , (3) HR_2^+ , (4) R_3 , and (5) R_2 ; the degree of formation of HR^+ does not exceed 3.9%, and that of R , 6.7% (not shown in Fig. 4b).

It is interesting to determine how the presence of β -CD in the highest possible concentration of 0.01 M will affect the equilibria in HRCI solutions. It is known that β -CD forms complexes with rhodamine B monomers, decomposing the dimers [16].

Using the same scheme, we studied equilibria in the solutions with $c_d = 3.9 \times 10^{-3}$ M by titration with an NaOH solution of the same concentration (Fig. 2b). The simulation results (Table 5) convincingly show that, indeed, the association processes are sharply suppressed: R_2 fully disappears, and the HR_2^+ stability constant decreases by a factor of more than 10.

On the whole, the simulation results prove the fact that association of rhodamine B molecules in aqueous solutions is not limited to formation of the dimers R_2 , HR_2^+ , and $\text{H}_2\text{R}_2^{2+}$. With increasing c_d , the composition of the prevailing species changes: from monomers and dimers in dilute solutions to at least trimers in concentrated solutions. Additions of β -CD do not completely decompose the HR_2^+ species, but substantially suppress rhodamine B association.

The steric structure of rhodamine B dimers was considered in [17, 32, 34]; in all the cases, the mutual orientation of the chromophoric systems is close to parallel. Such an orientation does not exclude the interaction of carboxyphenyl fragments with each other. Probably, this causes association of R with HR^+ with the highest constant of 1.2×10^4 exceeding the constant of R dimerization (2×10^3). It is likely that, along with hydrophobic and π - π electronic interaction of the chromophoric systems, the $-\text{C}_6\text{H}_5-\text{COOH} \cdots \text{OOC}-\text{C}_6\text{H}_5-$ coupling, similar to that occurring between benzoic acid molecule and benzoate ion, makes a significant contribution.

However, stronger, as compared to R dimerization, association of HR^+ with HR^+ (equilibrium constant 5×10^3) is still difficult to explain (and this is in conflict with certain spectrophotometric data [11, 18, 34]). In this case, participation of Cl^- in formation of more complex associates can be assumed. However, experiments performed with a membrane ion-selective electrode in the absence of supporting electrolyte do not allow reliable conclusion because of insufficient reproducibility of pCl measurements under these conditions. As to the steric structure of R_3 or HR_3^+ , we cannot make any definite assumptions. As a whole, within the concentration range studied, rhodamine B solutions can be considered as systems intermediate between solutions of monomers and of aggregates with less ordered structures and size approaching that of colloid particles.

AGGREGATION OF RHODAMINE B IN WATER

CONCLUSIONS

(1) In 5×10^{-4} M solutions of rhodamine B (R), the pH-metric study revealed, along with neutral molecules R and cations HR^+ , also the dimeric species R_2 and HR_2^+ .

(2) Within the intermediate concentration range (~ 0.004 – 0.005 M), the dimeric species R_2 , HR_2^+ , and $H_2R_2^{2+}$ prevail in the solution, while the content of the monomeric species does not exceed 25%.

(3) In concentrated solutions of rhodamine B, associates consisting of at least three dye molecules exist, with the content of monomeric species being less than 10%.

(4) Using chemometric methods, the most probable values of the equilibrium constants of reaction (1) were determined: $\log \beta_{21} = 7.25$ – 7.4 , $\log \beta_{22} = 10.1$ – 10.4 , $\log \beta_{30} \approx 6.4$ – 6.8 , and $\log \beta_{31} \geq 10$.

(5) β -Cyclodextrin introduced into the dye solution decomposes the dimers R_2 and decreases the stability constant of HR_2^+ by more than an order of magnitude.

(6) On the whole, solutions of rhodamine B in the concentration interval studied can be considered as transition systems between solutions of monomers and aggregates with less ordered structure and the size approaching that of colloid particles.

REFERENCES

- Krasovitskii, B.M. and Bolotina, B.M., *Organicheskie lyuminofory* (Organic Luminophores), Moscow: Khimiya, 1984.
- Preininger, C., Mohr, G.J., Klimant, I., and Wolfbeins, O.S., *Anal. Chim. Acta*, 1996, vol. 334, pp. 113–123.
- Shtykov, S.N., Klimov, B.N., Naumenko, G.Yu., et al., *Zh. Fiz. Khim.*, 1999, vol. 73, no. 9, pp. 1689–1691.
- Zhang, Y.-Z., Cao, W.-X., and Xu, J., *Chin. J. Chem.*, 2002, vol. 20, no. 4, pp. 322–326.
- Geddes, C.D., *J. Fluorescence*, 2002, vol. 12, no. 3/4, pp. 343–367.
- Burgett, B.C., in *Aggregation Processes in Solution*, 1983, pp. 241–270.
- Kessler, Yu.M. and Zaitsev, A.L., *Sol'vofobnye efekty* (Solvophobic Effects), Leningrad: Khimiya, 1989.
- Murakami, K., *Dyes Pigm.*, 2002, vol. 53, no. 1, pp. 31–43.
- Adamovich, L.P., Mel'nik, V.V., and Mchedlov-Petrosyan, N.O., *Zh. Fiz. Khim.*, 1979, vol. 53, no. 2, pp. 356–359.
- Mchedlov-Petrosyan, N.O., Kukhtik, V.I., and Bezugliy, V.D., *J. Phys. Org. Chem.*, 2003, vol. 16, pp. 380–397.
- Ramette, R.W. and Sandell, E.B., *J. Am. Chem. Soc.*, 1956, vol. 78, no. 19, pp. 4872–4878.
- Kalousek, I., Jandarova, D., and Vodrazka, Z., *Int. J. Biol. Macromol.*, 1980, vol. 2, no. 4–6, pp. 284–288.
- Woislowski, S., *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, vol. 75, no. 21, pp. 5201–5203.
- Mchedlov-Petrosyan, N.O. and Mel'nik, V.V., *Sopostavlenie razlichnykh metodov issledovaniya kislotno-osnovnykh svoistv rodamina B* (Comparison of Methods for Studying Rhodamine B Acid–Base Properties), Available from ONIITEKhim, Cherkassy, February 20, 1979, no. 2395-79.
- Mchedlov-Petrosyan, N.O., *Zh. Fiz. Khim.*, 1982, vol. 56, no. 1, pp. 94–98.
- Degani, Y., Willner, I., and Haas, Y., *Chem. Phys. Lett.*, 1984, vol. 104, no. 5, pp. 496–499.
- Gal, M.E., Kelly, G.R., and Kurucsev, T., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1972, vol. 69, pp. 395–402.
- Lopez Arbeloa, I. and Ojeda, P.R., *Chem. Phys. Lett.*, 1981, vol. 79, no. 2, pp. 347–350.
- Mchedlov-Petrosyan, N.O., A Study of Ionic Equilibria of Xanthene Series Analytical Reagents, *Cand. Sci. (Chem.) Dissertation*, Kharkov, 1979.
- Kolthoff, I.M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, vol. 87, no. 20, pp. 4428–4436.
- Martell, A. and Smith, R., *Critical Stability Constants*, New York: Plenum, 1982, vol. 5.
- Anosov, V.Ya., Ozerova, N.I., and Fialkov, Yu.Ya., *Osnovy fiziko-khimicheskogo analiza* (Foundations of Physicochemical Analysis), Moscow: Nauka, 1976.
- Mchedlov-Petrosyan, N.O., Chemical Equilibria of Multifunctional Compounds of Xanthene and Triphenylmethane Series in Nonaqueous Media, *Doctoral (Chem.) Dissertation*, Ivanovo, 1992.
- Mchedlov-Petrosyan, N.O., Vodolazkaya, N.A., and Doroshenko, A.O., *J. Fluorescence*, 2003, vol. 13, no. 3, pp. 235–248.
- Bugaevsky, A.A. and Kholin, Yu.V., *Anal. Chim. Acta*, 1991, vol. 249, pp. 353–365.
- Kholin, Yu.V., *Kolichestvennyi fiziko-khimicheskii analiz kompleksobrazovaniya v rastvorakh i na poverkhnosti khimicheskii modifitsirovannykh kremnezemov: sodержatel'nye modeli, matematicheskie metody i ikh prilozheniya* (Quantitative Physicochemical Analysis of Complex Formation in Solutions and on the Surface of Modified Silicas: Substantial Models, Mathematical Methods, and Their Applications), Kharkov: Folio, 2000.
- Mernyi, S.A., Konyaev, D.S., and Kholin, Yu.V., *Vestn. Khar'k. Univ., Khim.*, 1998, pp. 112–120.



MCHEDLOV-PETROSYAN, KHOLIN

28. Kholin, Yu.V., Konyaev, D.S., and Mernyi, S.A., *Vestn. Khar'k. Univ., Khimiya*, 1999, pp. 17–35.
29. Vuchkov, I., Boyadzhieva, L., and Solakov, E., *Pri-lozhen lineen regresonen analiz* (Applied Linear Regression Analysis), Sofia: Tekhnika, 1984.
30. Bol'shov, Kh.N. and Smirnov, N.V., *Tablitsy matematicheskoi statistiki* (Tables of Mathematical Statistics), Moscow, Nauka, 1983.
31. Osten, D.W., *J. Chemometrics*, 1988, vol. 2, pp. 39–48.
32. Lopez Arbeloa, F., Ruiz Ojeda, P., and Lopez Arbeloa, I., *Chem. Phys. Lett.*, 1988, vol. 148, nos. 2–3, pp. 253–258.
33. Komar', N.P., *Khimicheskaya metrologiya* (Chemical Metrology), vol. 1: *Gomogennye ionnye ravnovesiya* (Homogeneous Ionic Equilibria), Kharkov: Vishcha Shkola, 1983.
34. Lopez Arbeloa, F., Rodriguez Liebana, Y., Cordero Fernandez, E., and Lopez Arbeloa, I., *Spectrochim. Acta, Part A*, 1989, vol. 45, no. 12, pp. 1201–1206.

Pure Appl. Chem., Vol. 80, No. 7, pp. 1593–1611, 2008.

doi:10.1351/pac200880071593

© 2008 IUPAC

Synthesis and applications of functionalized silsesquioxane polymers attached to organic and inorganic matrices* [130]

Yoshitaka Gushikem[‡], Edilson V. Benvenutti, and Yuriy V. Kholin

Institute of Chemistry, Campinas State University, CP 6154, 13084-971, Campinas, SP, Brazil; Institute of Chemistry, Rio Grande do Sul National University, 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil; V. N. Karazin Kharkiv National University, 4 Svoboda Square, Kharkiv, 61077, Ukraine

Abstract: Organofunctionalized silsesquioxane polymers obtained in a water-soluble form can be used to coat various substrates such as SiO₂, SiO₂/Al₂O₃, Al₂O₃, cellulose/Al₂O₃, and graphite or, when obtained in a water-insoluble form, can be used directly. These organofunctionalized silsesquioxanes can also be attached to poly(dimethylsiloxane) (PDMS) polymers. The functional groups constituted by neutral amine groups or cationic groups (pyridinium, 3- and 4-picolinium, or 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), mono- or -dicationic) have relatively high affinity for metal ion in ethanol solutions, as shown by their stability constants. Materials containing attached cationic functional groups have also been efficiently used to immobilize various electroactive species and to construct electrochemical sensors for analytical applications. This work discusses the preparation of silsesquioxane derivatives, their characterization as prepared and when dispersed on several substrates, and comments on some applications of these materials, with an emphasis on the metal adsorption process and manufacture of electrochemical sensors.

Keywords: silsesquioxane polymers; organofunctionalized silsesquioxane polymers; sol-gel; adsorption; electrochemical sensors; chemically modified surfaces.

INTRODUCTION

Many organofunctional groups, such as alkylammonium, imidazolium, or pyridinium groups, have been bonded to silica matrix in recent years for applications in ion-exchange processes. Most of these organofunctional silica materials have been prepared by the sol-gel processing method. Materials incorporating these organic substituent groups, covalently linked to the silica matrix, combine the physical properties of a glass, such as thermal stability and rigidity with the exchange properties of the organofunctional groups [1–5].

Covalently attaching organofunctional groups onto substrates of porous materials such as silica is another procedure to obtain pressure-resistant materials for use as silica-based phases for anion-exchange chromatography [6,7], as adsorbent for biological materials, and for disinfection of drinking water [8,9].

*Paper based on a presentation at the International Conference on Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC '07), 26–30 June 2007, Kharkiv, Ukraine. Other presentations are published in this issue, pp. 1365–1630.

[‡]Corresponding author



Y. GUSHIKEM et al.

In recent years, attention has also been devoted to development of new sensing electrodes for detection of ionic compounds in water. Silica modified by grafting reactions with glycidyltrimethylammonium chloride has been prepared to study anion-exchange affinity for different anions by impedance measurements [10]. Films of quaternary amines or pyridinium anion organofunctional groups have been dispersed on electrode surfaces to investigate anion-exchange property by electroanalytical techniques [11,12]. Films dispersed on mesoporous silica surfaces presenting long-range order porosity, have been prepared by viewing applications such as membranes and sensors where powdered samples cannot be used and the thin film geometry is essential [13].

Other classes of materials-denominated, organic-inorganic hybrid mesoporous anion-exchange resins have been prepared using mesoporous silica and organosilica materials as support for specific applications for perrhenate adsorption [14]. Belonging to this class of materials, nanocomposites of SiO₂/poly(methylacrylate) for applications in chemical separation, electrochemical sensing, and water treatment have been described [15].

Adsorption on substrates modified with organofunctionalized silica from nonaqueous solvents has been the subject of investigation aimed at development of materials presenting high capacity and selective adsorption of several metal ions. Tests carried out with these materials have shown high affinity in removing Cu(II), Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), and Hg(II) from ethanol solutions [16–20]

Considering the high potential use of these chemically modified substrates in adsorption processes, in fabricating electrochemical sensors, for high-performance liquid chromatography (HPLC) packing materials, in catalysis, and for many other uses, in this paper we describe the preparation, characterization, and use of some organofunctionalized silane groups attached on several substrates. A particular emphasis is given to adsorption of metal ions from ethanol solutions, which coincides with present discussions on the use of ethanol as fuel. As ethanol is widely used in Brazil as a fuel and, considering the limits of metal content allowed according to the Brazilian National Petroleum Agency norms [21], development of a membrane to efficiently retain trace amounts of metals is of fundamental importance.

SYNTHESES OF THE MATERIALS AND THEIR CHARACTERISTICS

The silsesquioxane derivatives are prepared mainly by the sol-gel processing method, considering that this procedure allows the obtainment of products with high purity and with reproducibility [22]. A general and schematic procedure to prepare derivatives containing pyridinium, picolinium, and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO) cationic group is shown in Scheme 1:

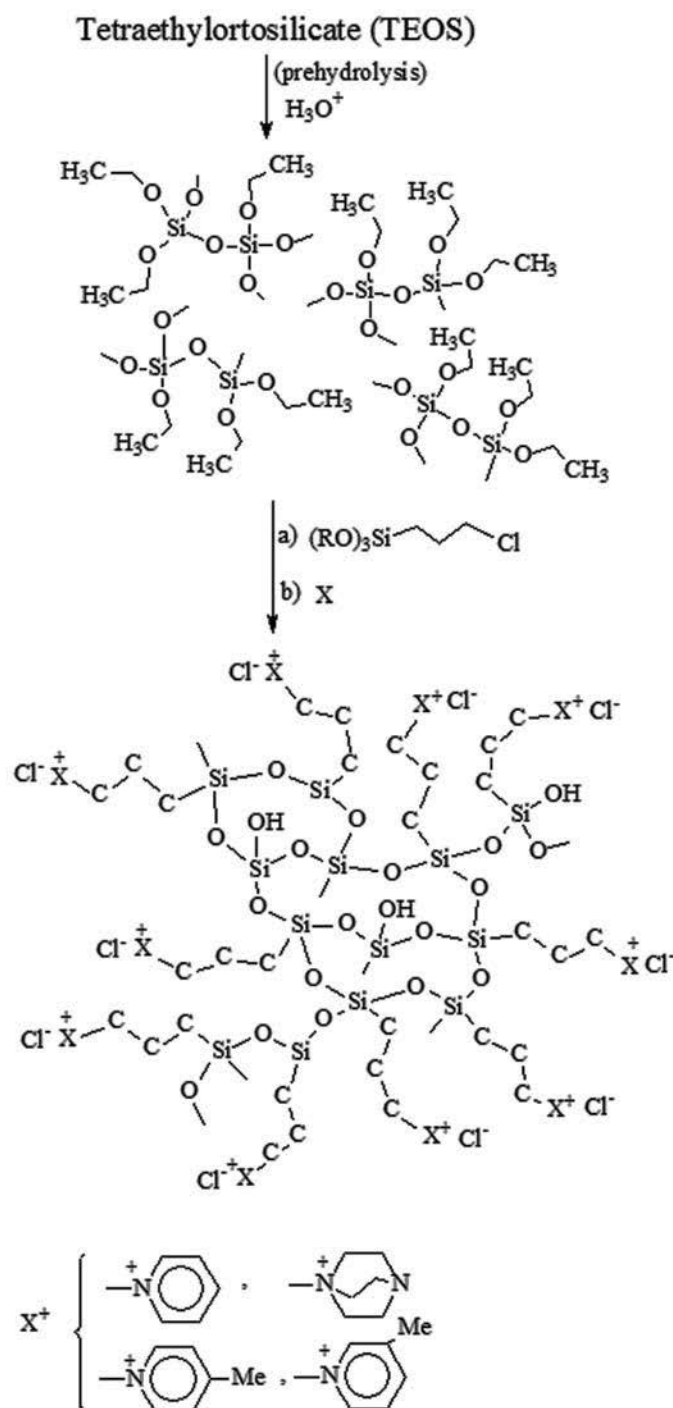
The procedures to obtain all materials are very simple and consist basically in acid prehydrolysis of tetraethyl orthosilicate (TEOS), in ethanol solution, in water presence, followed by the addition of the organic group of interest: pyridine, 3-picoline, 4-picoline, or 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane.

The polymers 3-*n*-propylpyridinium chloride silsesquioxane, designated as SiPy⁺Cl⁻, and 3-*n*-propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octane chloride silsesquioxane, designated as SiDb⁺Cl⁻, are soluble in water and thus, they are more conveniently used by supporting them on several surfaces, such as SiO₂, SiO₂/Al₂O₃ [23–25], Al₂O₃ [26], graphite [27], cellulose/Al₂O₃ (cellulose coated with thin film of hydrated aluminum oxide) [28], and a mesoporous aluminum phosphate surface [29].

In the particular case of SiDb⁺Cl⁻, the material prepared with a lower content of the functional organic cationic groups (i.e., when the DABCO content is <25 mol % in the material prepared) can lead to formation of a water-insoluble polymer [30]. In this case, SiDb⁺Cl⁻ can be used as prepared. Si3Pic⁺Cl⁻ and Si4Pic⁺Cl⁻ were always obtained as water-insoluble products and then used directly.

Structural information on these materials was obtained by several techniques. In particular, due to the amorphous nature of the solids, solid-state NMR technique has been of fundamental importance.

Functionalized silsesquioxane polymers



Scheme 1 Representation of silsesquioxane derivative preparation by the sol-gel processing method.

The results of chemical analyses obtained for SiPy⁺Cl⁻ and SiDb⁺Cl⁻ are summarized in Table 1.

Table 1 shows that SiPy⁺Cl⁻ and SiDb⁺Cl⁻ present high amounts of ionized chloride per unit mass, and an important characteristic is that they are soluble in water. The amount of ionized chloride, determined by the potentiometric method, is 3.0 and 2.0 mmol of Cl⁻ per gram or dry solid material for SiPy⁺Cl⁻ and SiDb⁺Cl⁻, respectively.



Y. GUSHIKEM et al.

Table 1 Chemical analysis results (CHN), ionized chloride content and solubility in water for SiPy⁺Cl⁻ and SiDb⁺Cl⁻.

| Materials | C, wt % | H, wt % | N, wt % | SiO ₂ , wt % | Cl ⁻ , mmol g ⁻¹ | Solubility, g/100 ml |
|--|---------|---------|---------|-------------------------|--|----------------------|
| SiPy ⁺ Cl ⁻ ^a | 29.9 | 4.9 | 4.0 | 57.5 | 3.0 | ~20 |
| SiDb ⁺ Cl ⁻ ^b | 21.1 | 4.6 | 4.9 | 62.2 | 2.0 | 1.2 |

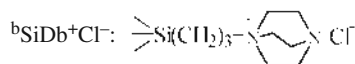
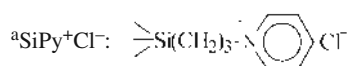
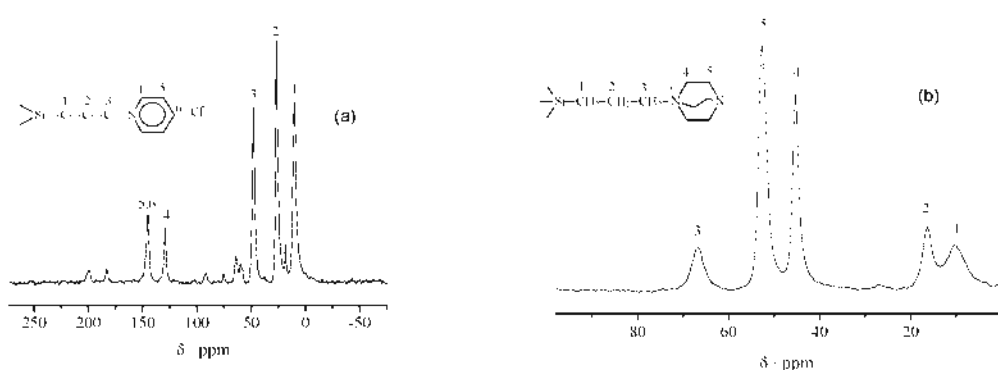


Figure 1 shows the ¹³C solid-state NMR spectra for both polymers, SiPy⁺Cl⁻ (2a) [28] and SiDb⁺Cl⁻ (2b) [31].

**Fig. 1** Solid-state ¹³C NMR spectra of: (a) SiPy⁺Cl⁻, (b) SiDb⁺Cl⁻.

The soluble polymers can be directly dispersed on a surface of SiO₂, graphite and a surface previously coated with thin a film of Al₂O₃. The good adherence of the substrates coated onto Al₂O₃ is due to the high affinity of the AlOH group on the alumina surface by the silanol group, SiOH, forming the stable Al–O–Si bond.

Figure 2 shows a typical ²⁷Al NMR spectrum obtained upon coating the SiO₂/Al₂O₃ surface with the polymer SiPy⁺Cl⁻. The relative intensity of the peak at 2 ppm (Fig. 2a) due to Al_O (hexacoordinated) in comparison with Al_T (tetra coordinated) decreases after reacting with SiPy⁺Cl⁻ (Fig. 2b) [25]. The observed change is suggested to be due to the changing of coordination from six- to four-fold upon contact with SiPy⁺Cl⁻ and formation of a Si–O–Al bonding [32–34]. However, the exact mechanism on how such reaction occurs on the surface was not investigated in detail.

The adherence occurs on a graphite surface, but the interaction presumably is of an electrostatic nature. In this case, the procedure is very simple and consists in immersing graphite (as a disk or rod) into a dilute solution of the polymer SiPy⁺Cl⁻, and after 30 min of this contact, removing the graphite and allowing the water to evaporate, at room temperature from the modified graphite surface. The resulting material is designated as C/SiPy⁺Cl⁻.

Functionalized silsesquioxane polymers

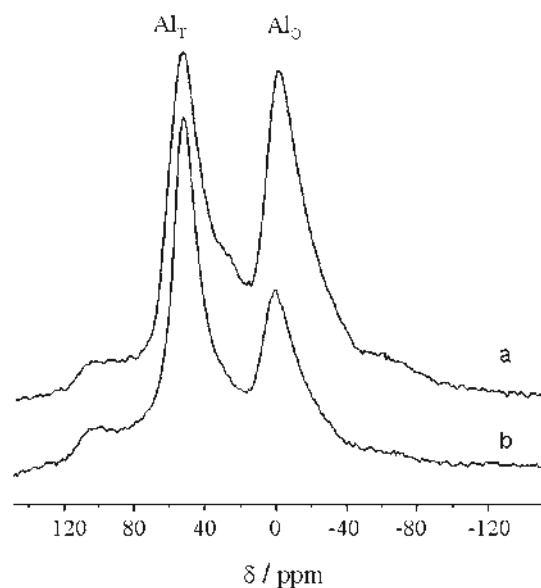


Fig. 2 MAS ^{27}Al NMR spectra of: (a) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$.

Polymers containing the 3- and 4-picolinium group are obtained as water-insoluble materials, and, thus, they are used as prepared [35]. Table 2 presents the chemical analyses results for 3-*n*-propyl-3-picolinium chloride silsesquioxane and 3-*n*-propyl-4-picolinium chloride silsesquioxane, designated as $\text{Si3Pic}^+\text{Cl}^-$ and $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$, respectively. Figure 3 shows the solid-state ^{13}C NMR of $\text{Si3Pic}^+\text{Cl}^-$ and $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$.

Table 2 Chemical analysis results (CHN) and ionized chloride for $\text{Si3Pic}^+\text{Cl}^-$ and $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$.

| Materials | C, wt % | H, wt % | N, wt % | SiO_2 , wt % | Cl^- , mmol g^{-1} |
|------------------------------|---------|---------|---------|-----------------------|--------------------------------------|
| $\text{Si3Pic}^+\text{Cl}^-$ | 23.0 | 4.5 | 6.8 | 63.0 | 1.91 |
| $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$ | 21.0 | 4.2 | 2.2 | 66.0 | 1.46 |

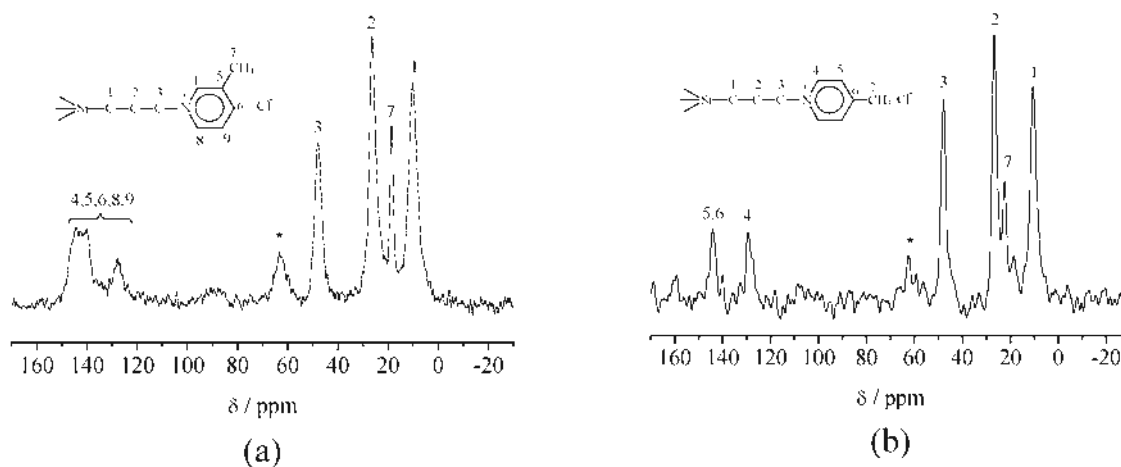
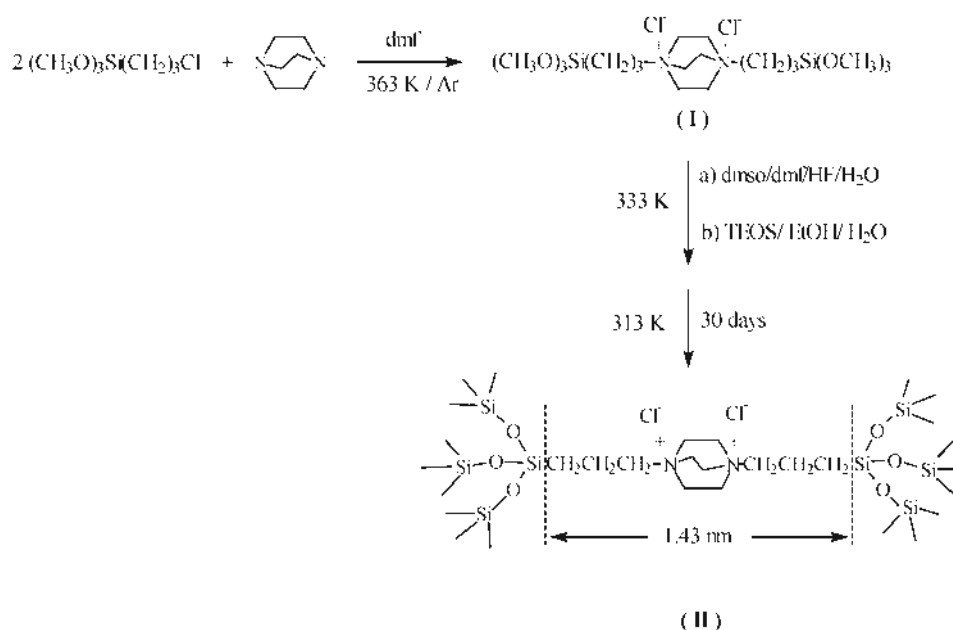


Fig. 3 Solid-state ^{13}C NMR spectra of (a) $\text{Si3Pic}^+\text{Cl}^-$, (b) $\text{Si4Pic}^+\text{Cl}^-$. (*) unreacted chloropropyl group, $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$.



Y. GUSHIKEM et al.

The synthesis of material containing the bridged functional group $-\overset{+}{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\overset{+}{N}-$, is carried out in two steps (see Scheme 2): (a) DABCO is reacted with 3-chloropropyltrimethoxysilane in dimethylformamide (DMF) under an argon atmosphere at a temperature of 363 K. The white solid is 1,4-bis-(3-trimethoxysilylpropyl)diazoniabicyclo [2.2.2]octane chloride (I). (b) The precursor (I) is now reacted with TEOS in a mixture of solvents dimethyl sulfoxide (DMSO)/DMF/HF/H₂O. The mixture is allowed to rest for 30 days at controlled temperature of 313 K for gelation [36].



Scheme 2 Preparation of $\text{SiO}_2/\text{DABCO}/\text{SiO}_2$ by the sol-gel processing method.

The inorganic/organic hybrid (II) prepared with different contents of DABCO group was submitted to elemental analyses, and the results are reported in Table 3.

Table 3 C,N analyses for hybrid material (II).

| Samples | C, wt % | N, wt % | N/C mole ratios |
|---------|-------------|-------------|-----------------|
| D1 | 3.89 (3.24) | 0.66 (0.47) | 0.15 |
| D2 | 4.06 (3.38) | 0.76 (0.54) | 0.16 |
| D3 | 4.61 (3.84) | 1.00 (0.71) | 0.18 |

In parenthesis: mmol g^{-1} ; expected N/C mole ratio = 0.17

The specific surface areas and the pore diameters determined by small-angle X-ray scattering (SAXS) measurements revealed interesting results which deserve some comments.

The specific surface areas, S_{BET} , and the pore diameters values are summarized in Table 4.

Functionalized silsesquioxane polymers

Table 4 N₂ adsorption isotherms and SAXS results.

| Samples | S _{BET} , m ² g ⁻¹ | Pore diameter, nm |
|---------|---|-------------------|
| D1 | 570 ± 25 | 1.6 ± 0.1 |
| D2 | 290 ± 26 | 1.4 ± 0.1 |
| D3 | 390 ± 27 | 1.7 ± 0.01 |

The surface areas obtained for the three samples reveal that D₁, D₂, and D₃ are very porous, while the diameters of the pores obtained by SAXS technique are very close. It has been proposed that the pore structure of the hybrid material is imposed by the bridged organic group, which has an estimated length of 1.43 nm, as illustrated in Scheme 2. It has already been reported that the length of the bridge chain is related to the average pore size of the hybrid material [37]. Preparation of crystal-like silica-based hybrid materials with control of the anisotropic organization of the nanostructure, by using a neutral bridged organic group, has also been reported [38–40].

While the polymer SiDb⁺Cl⁻ is amorphous, [(SiO₂)₂Db²⁺]Cl₂ is structurally ordered with pore diameters close to 1.5 nm. The high specific surface area is clearly related to the existence of pores whose average diameters are determined by the length of the -(CH₂)₃⁺N(CH₂)₂N⁺(CH₂)₃- chain. Due to this porous character of the material, the anionic complex [Fe(CN)₆]⁴⁻ is adsorbed and confined in these pores. Cyclic voltammetry experiments carried out by changing the potential between -0.2 and 0.8 V are shown in Fig. 4 [36]. The experiments were carried out in 1 M KCl supporting electrolyte solution at a scan rate of 1 mV s⁻¹.

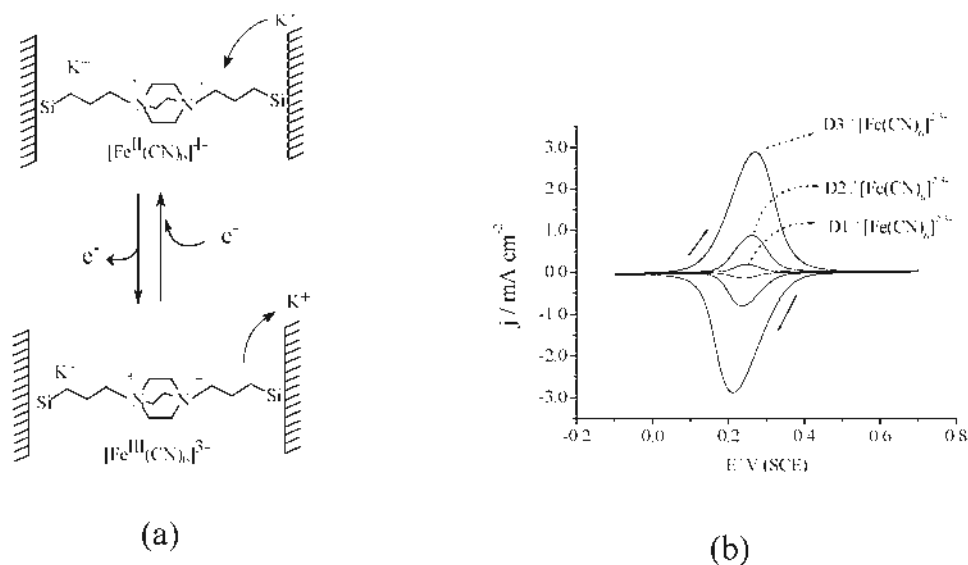


Fig. 4 (a) Redox process of [Fe(CN)₆]^{4-/3-} confined in the pores of the matrix, (b) cyclic voltammetric curves obtained for D1, D2, and D3 matrices.

During the redox process, diffusion of K⁺ ions into and out of the cavity is not affected because the pore size is very large compared to the hydrated ionic radius of the cation (i.e., 0.24 nm). The interaction of the hexacyanoferrate complex through an electrostatic interaction with the fixed doubly charged cationic DABCO ion is sufficiently strong to keep the electroactive species confined in the pores. Experiments consisting of cycling the potential for long times and measuring the cathodic and



Y. GUSHIKEM et al.

anodic peak current densities (j_{pc} and j_{pa}) show that they remain practically unchanged after 50 cycles (Fig. 5).

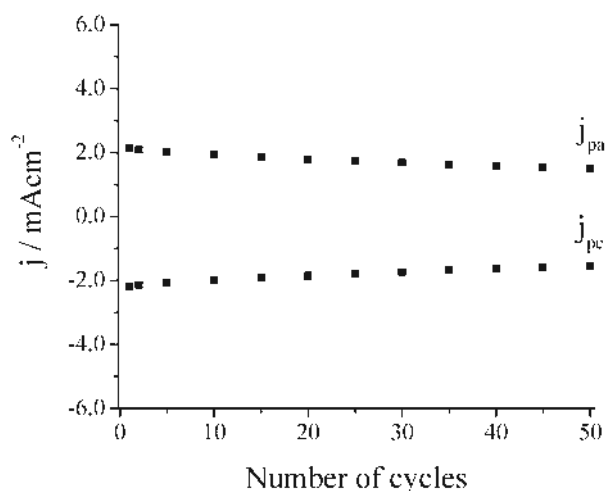
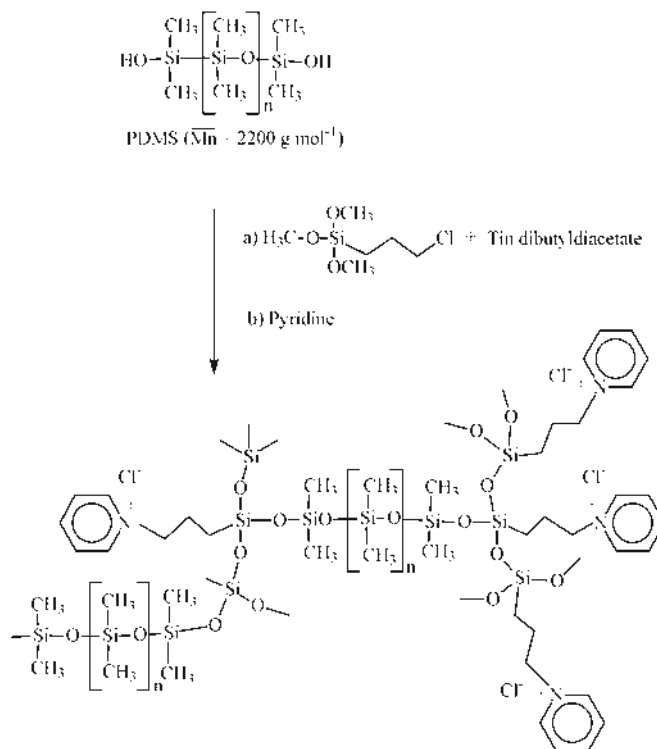


Fig. 5 Current densities plotted against number of redox cycles, in 1 mol L⁻¹ KCl supporting solution at a scan rate of 10 mV s⁻¹ at 298 K.

The poly(dimethylsiloxane) (PDMS) elastomeric network modified polymer is prepared in two steps (Scheme 3): (a) *n*-propylpyridinium trimethoxysilane chloride is mixed into PDMS containing -Si(CH₃)₂OH end-groups ($\overline{M}_n \sim 2200$ g mol⁻¹, Dow Corning), in ethanol as solvent using tin dibutyl



Scheme 3 Preparation of 3-*n*-propylpyridinio chloride silsesquioxane modified PDMS preparation.

Functionalized silsesquioxane polymers

diacetate as catalyst; (b): a fine powder of the product obtained is immersed in a dry ethanol solution of pyridine resulting in a translucent yellowish elastomeric material.

According to Scheme 3, the ending $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ groups of PDMS react with the $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{Py}^+\text{Cl}^-$, forming a cluster of propylpyridinium silsesquioxane groups, while reactions of two or more ending $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ groups lengthen the PDMS chain.

Figure 6 shows the ^{13}C NMR spectrum of the material $\text{PDMS}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$. The peaks assigned to C_1 (10 ppm), C_2 (26 ppm), C_3 (46 ppm), C_α (130 ppm) and $\text{C}_{\beta,\gamma}$ (146 ppm) clearly show that the $-(\text{CH}_2)_3\text{Py}^+\text{Cl}^-$ is formed on the surface. The most intense peak C_4 (1 ppm) is due to the $-\text{CH}_3$ groups of the PDMS chain [41].

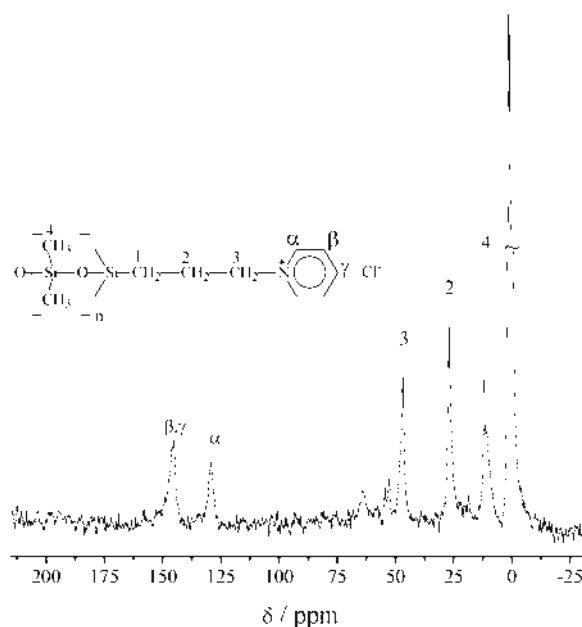


Fig. 6 Solid-state ^{13}C NMR spectrum of $\text{PDMS}/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$.

A typical ^{29}Si NMR spectrum of $\text{PDMS}/\text{Py}^+\text{Cl}^-$, presented in Fig. 7, shows the signal at -68 ppm associated to the **Si** environment in $(\text{SiO})_3\text{Si}-\text{C}$ (T^3) unit of silsesquioxane cluster, present at the nodes of the PDMS network, and a signal at -59 ppm associated with **Si** in $\text{CSi}(\text{OH})(\text{OSi})_2$ (T^2) environment unit, which increases the length of the linear chains between nodes of the polymeric network [25,42].



Y. GUSHIKEM et al.

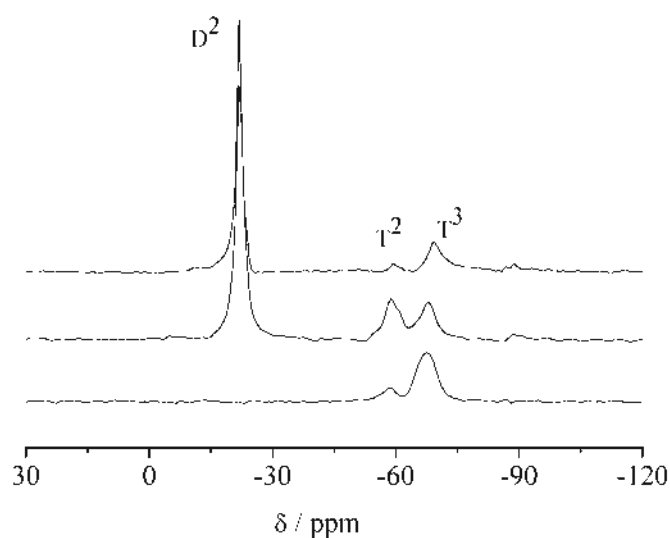


Fig. 7 HPDEC ^{29}Si NMR of (a) Py^+Cl^- , (b) PDMS/Cl, and (c) PDMS/ Py^+Cl^- .

Similarly, the elastomeric PDMS network modified with 3-*n*-propylethylenediamine groups is made reacting $(\text{MeO})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ with PDMS in tetrahydrofuran as solvent and using tin dibutyldiacetate as catalyst [43]. Figure 8 presents its solid-state ^{13}C NMR spectrum.

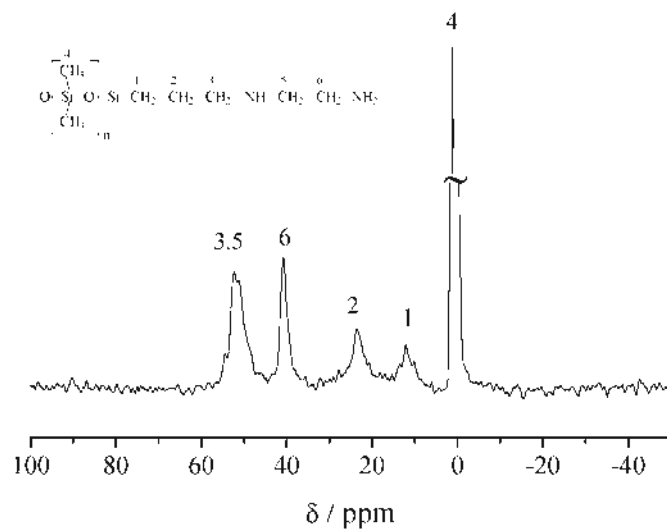
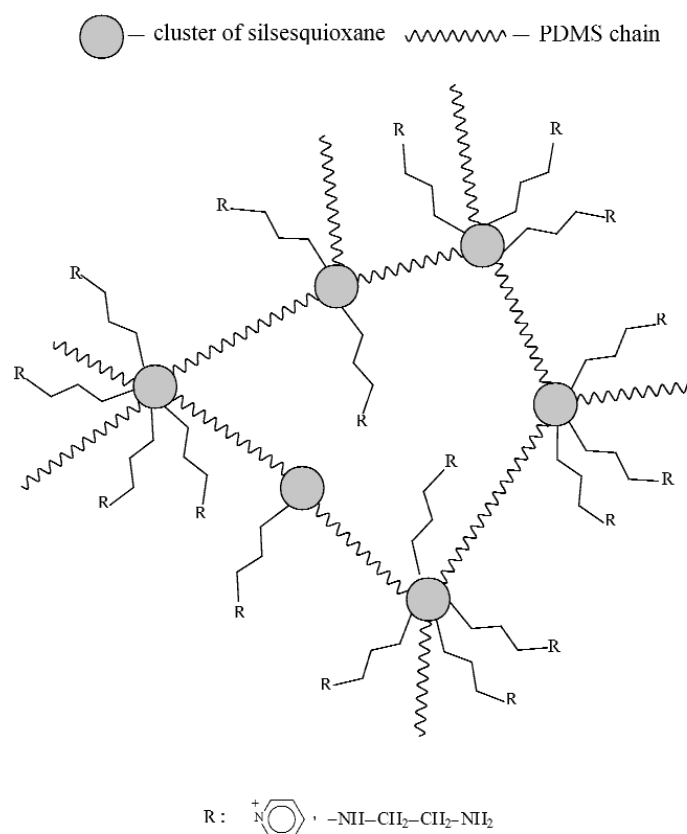


Fig. 8 Solid-state ^{13}C NMR spectrum of PDMS/ethylenediamine.

Scheme 4 shows the idealized structure of chemically modified PDMS with pyridinium ion and ethylenediamine groups.

Functionalized silsesquioxane polymers



Scheme 4 Idealized structure of modified PDMS matrix.

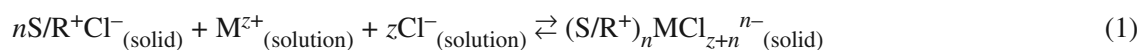
APPLICATION OF THE MATERIALS

Use for anion exchange

The usefulness of thin films of cationic organic groups grafted onto a porous silica surface has been reported for metal complex adsorption [44] and for the anion-exchange process [45,46]. Organofunctionalized silicas containing pyridinium ions, Py^+Cl^- , obtained by the grafting reaction, showed high affinity to ClO_4^- ions. The experimental affinities, in decreasing order for Py^+Cl^- , were: $\text{ClO}_4^- \gg \text{SCN}^- \gg \text{I}^- \gg \text{IO}_4^- \gg \text{Br}^- \gg \text{ClO}_3^- \gg \text{BrO}_3^- \gg \text{IO}_3^-$ [46]. This group dispersed on a silica surface was also used as stationary phase for anion-exchange chromatographic separations [6,7]. More recently, hybrid materials obtained from sol-gel synthesis containing imidazolium derivative species have shown selectivity for perrhenate adsorption [3,14], and 3-*n*-propyl-1-azonia-4-azabicyclo[2.2.2]octane chloride silsesquioxane, SiDb^+Cl^- , or 1,4-bis-(3-trimethoxysilylpropyl)diazoniabicyclo[2.2.2]octane chloride silsesquioxane $(\text{SiO}_2)_2\text{Db}^{2+}\text{Cl}_2^-$ sol-gel materials, as thin films dispersed on $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ surfaces have shown high affinity for Cr(VI) adsorption. The comparison with other adsorbents shows that the SiDb^+Cl^- and $(\text{SiO}_2)_2\text{Db}^{2+}\text{Cl}_2^-$ materials can be successfully employed for removal of Cr(VI) species from aqueous solutions [47,48].

Affinity of the materials coated with cationic functional groups for metal halides

Metal halides, MCl_z , in nonaqueous solutions are adsorbed by the materials by using adsorption isotherms and batch technique, according to the following reaction:





Y. GUSHIKEM et al.

It has been observed that the metal ions M^{z+} diffuse into the solid–solution interface, followed by the anion, i.e., the metal halide is adsorbed on the solid surface as a neutral species, MCl_z , from ethanol solution and adsorbed as MCl_{z+n}^{n-} by reacting with Cl^- at the surface (eq. 1). Experimental evidence is given by the Raman scattering spectra of MCl_z adsorbed on $(SiO_2/SiPy^+)_n MCl_{z+n}^{n-}$, $M = Zn^{2+}$ or Fe^{3+} , as shown in Fig. 9 [49].

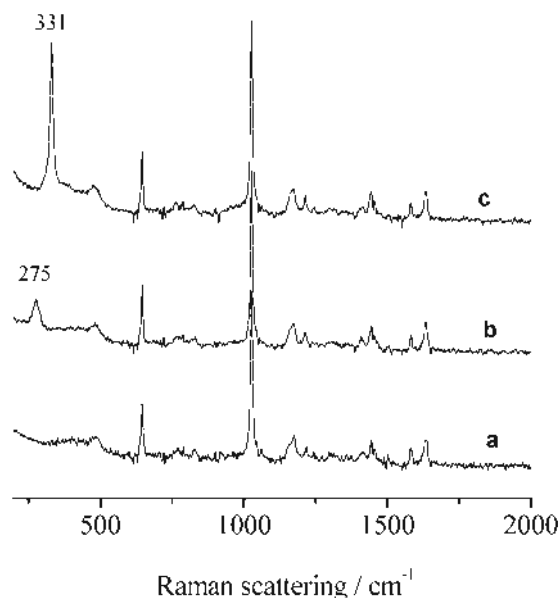


Fig. 9 Raman spectra of: (a) $SiO_2/Al_2O_3/SiPy^+Cl^-$, (b) $[SiO_2/Al_2O_3/SiPy^+]_2ZnCl_4^{2-}$, and (c) $[SiO_2/Al_2O_3/SiPy^+]FeCl_4^-$.

The Raman scattering peaks in Fig. 9b at 275 cm^{-1} and in Fig. 9c at 331 cm^{-1} , are due to the well-known $MCl A_1$ stretching modes of $ZnCl_4^{2-}$ and $FeCl_4^-$ under T_d symmetry [50,51].

The adsorption of a metal halide by the solid phase depends on how MCl_z is associated in the solution phase and on the affinity for this species for the sorbent. In order to have a better understanding of the mechanism of adsorption, equilibrium constants have been determined for the above reaction for some metal halides in ethanol solutions.

The adsorption of MCl_z complex by a solid matrix can be described formally as a reaction between a sorbate entity S and an active sorption center \bar{Q} , where the bar means the solid phase:



where S is MCl_z , \bar{SQ} is the fixed complex, and β is the heterogeneous stability constant. One center may contain several attached groups $-R^+Cl^-$. When complexes of \bar{SQ} of only one type are formed, all sorption centers \bar{Q} are energetically homogeneous and lateral interactions are negligible. The adsorption is of an ideal character and may be described by the Langmuir equation [52]

$$[\bar{SQ}] = t_Q \frac{\beta[S]}{1 + \beta[S]} \quad (3)$$

where $[\bar{SQ}]$ and $[S]$ are the specific concentrations of the adsorbed species and in the solution phase, respectively. From the linearized equation

Functionalized silsesquioxane polymers

$$\frac{[S]}{[SQ]} = \frac{1}{\beta t_Q} + \frac{1}{t_Q} [S] \quad (4)$$

by plotting $\frac{[S]}{[SQ]}$ against $[S]$, β , and t_Q are determined.

Deviations from linearity of the plot indicate the non-applicability of the Langmuir equation, normally observed because of the non-ideal character of the adsorption. Among several possible models, one which considers the various pendant functional groups as an assemblage of fixed polydentate centers has been used, since it fits the experimental data properly [53–55]. Calculations of stability constants for several metal halides, for the reaction of eq. 1, have been carried out. The results are summarized in Table 5.

Table 5 Stability constants for metal chlorides chemisorption, from ethanol solutions by cationic functional groups at 298 K.

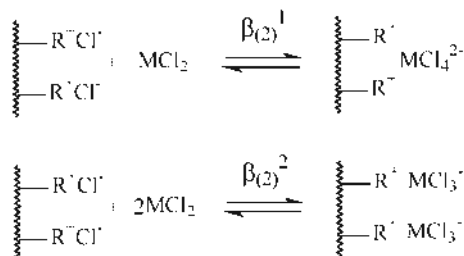
| SiPy ⁺ Cl ⁻ [56] | t_Q , mmol g ⁻¹ | $\log \beta_{(2)}^1$ | $\log \beta_{(2)}^2$ | | |
|---|---------------------------------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|
| CuCl ₂ | 0.27 | 3.14 (0.03) | 5.20 (0.07) | | |
| | | $\log \beta_4^1$ | $\log \beta_4^2$ | $\log \beta_4^3$ | $\log \beta_4^4$ |
| FeCl ₃ | 0.83 | 3.66 (0.13) | 6.69 (0.10) | a | 12.81 (0.10) |
| ZnCl ₂ | 0.53 | 2.63 (0.02) | a | a | 10.23 (0.06) |
| CdCl ₂ | 0.74 | 2.41 (0.03) | a | a | 10.39 (0.06) |
| HgCl ₂ | 0.77 | 2.79 (0.13) | 5.35 (0.32) | a | 10.96 (0.20) |
| SiO ₂ /SiPy ⁺ Cl ⁻ [49] | t_Q , mmol g ⁻¹ | $\log \beta_{(1)}^1$ | | | |
| FeCl ₃ | 0.60 (0.02) | 3.30 (0.06) | | | |
| | | $\log \beta_{(2)}^1$ | | | |
| CuCl ₂ | 0.27 (0.02) | 3.19 (0.08) | | | |
| ZnCl ₂ | 0.23 (0.01) | 3.58 (0.04) | | | |
| PDMS/SiPy ⁺ Cl ⁻ [57] | t_Q , mmol g ⁻¹ | $\log \beta_{(1)}$ | | | |
| CoCl ₂ | 0.29 (0.01) | 3.48 (0.03) | | | |
| CuCl ₂ | 0.31(0.01) | 3.98 (0.01) | | | |
| | | $\log \beta_{(2)}^1$ | $\log \beta_{(2)}^2$ | | |
| FeCl ₃ | 0.46 (0.08) | 2.69 (0.18) | 7.12 (0.02) | | |
| CeI/Al/SiDb ⁺ Cl ⁻ [31] | t_Q , mmol g ⁻¹ | $\log \beta_{(1)}^1$ | | | |
| FeCl ₃ | 1.42 (0.11) | 3.14 (0.14) | | | |
| | | $\log \beta_{(2)}^1$ | | | |
| CoCl ₂ | 0.20 (0.01) | 4.08 (0.25) | | | |
| CuCl ₂ | 0.115 (0.005) | 3.3 (0.3) | | | |

The values in parentheses are the standard deviations.

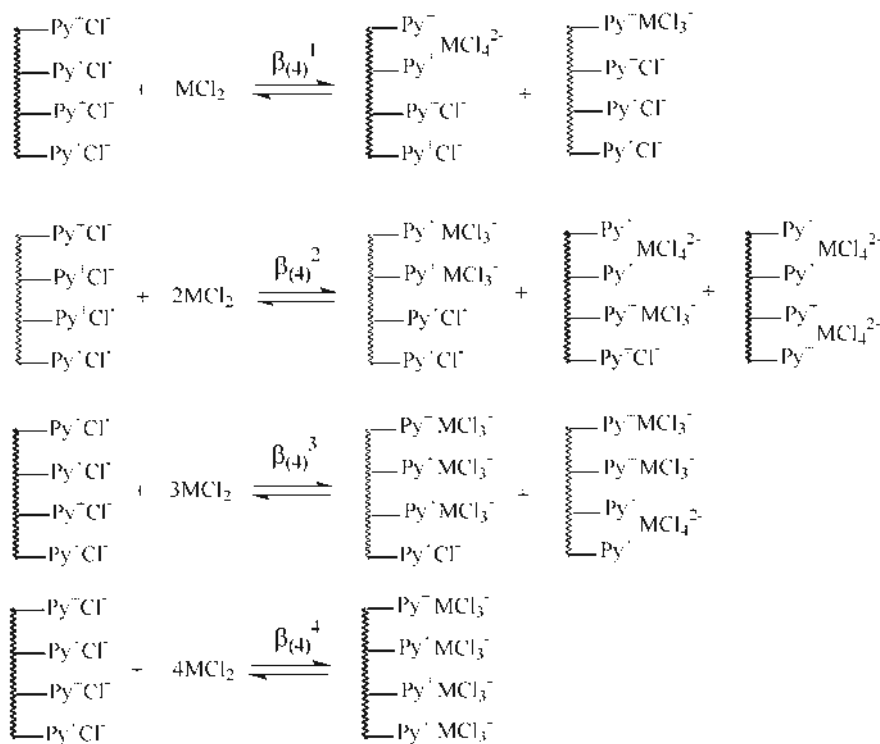
^aNot determinable.



In Table 5, the constants $\beta_{(n)}^i$ are the stability constant of the reaction described in eq. 1, where n is the assemblage of attached ligands on the surface which act as a mono-, bi-, ... , multidentate fixed center, and t_Q is the specific concentration of active sorption centers. Taking as a particular case of adsorption of MCl_2 by the solid sorbent $SiPy^+Cl^-$, the equilibrium constants can be written as shown in Scheme 5 [56]:



bidentate centers

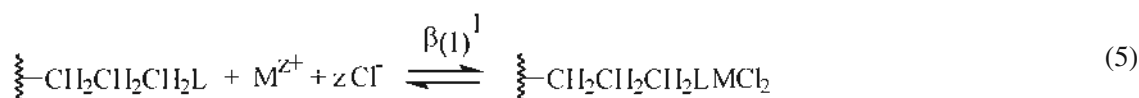


tetradentate centers

Scheme 5 Representation of MCl_2 interaction with $SiPy^+Cl^-$ material by the model of fixed bidentate and tetradentate centers. Species at the right side of equation are stoichiometrically indistinguishable for the fixed tetradentate centers.

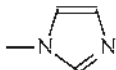
Functionalized silsesquioxane polymers

Sorption capacities and stability constants of CeI/Al₂O₃/Si(CH₂)₃L (L = -NH₂, -NH(CH₂)₃NH₂, -NH(CH₂)₃NH(CH₂)₃NH₂, and imidazole) toward CuCl₂, ZnCl₂, and FeCl₃ in ethanol solution are presented in Table 6 [58]. In every case, the interaction of metal halide with the surface-attached ligand is with a monodentate center. The equilibrium reaction in this case is formally expressed as



In this case, the metal halide is also adsorbed as a neutral species, i.e., when the metal ion diffuses into the solid–solution interface, it is followed by the anion.

Table 6 Sorption capacities of CeI/Al₂O₃/Si(CH₂)₃L, t_Q (mmol g⁻¹) and stability constants $\log \beta_{(1)}^1$.

| L | CuCl ₂ | | ZnCl ₂ | | FeCl ₃ | |
|--|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|-------------------|----------------------|
| | t_Q | $\log \beta_{(1)}^1$ | t_Q | $\log \beta_{(1)}^1$ | t_Q | $\log \beta_{(1)}^1$ |
| -NH ₂ | 0.20 (0.01) | 2.98 (0.05) | 0.10 (0.003) | 4.38 (0.11) | 0.22 (0.02) | 3.10 (0.13) |
| -NH(CH ₂) ₃ NH ₂ | 0.35 (0.01) | 3.38 (0.07) | 0.36 (0.02) | 3.62 (0.14) | 0.79 (0.04) | 2.78 (0.07) |
| -NH(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₃ NH ₂ | 0.24 (0.003) | 4.43 (0.04) | 0.25 (0.01) | 4.01 (0.08) | 0.75 (0.10) | 2.64 (0.13) |
|  | 0.24 (0.01) | 2.86 (0.06) | 0.14 (0.05) | 3.22 (0.07) | 0.34 (0.03) | 2.88 (0.09) |

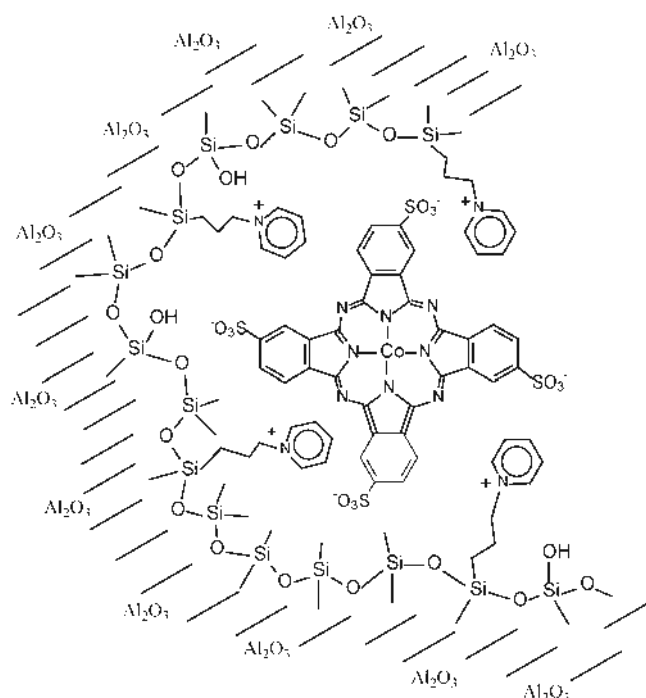
Electrochemical sensors

Substrates S [S = SiO₂, SiO₂/Al₂O₃, Al₂O₃, cellulose/Al₂O₃, C-graphite, and AlPO (aluminum phosphate)] coated with a thin film of SiPy⁺Cl⁻ can be used as support to strongly immobilize electroactive species such as metalated tetrasulfophthalocyanine or metalated porphyrins aiming to prepare electrochemical sensors. Another use of these materials has been the preparation of potentiometric sensors.

To prepare an electrode, an electroactive species is adsorbed on the substrate modified with a functional group able to retain the electroactive species. Scheme 6 illustrates SiPy⁺Cl⁻ adhering to the Al₂O₃ pores on the surface of the matrix and how an electroactive species, the cobalt complex, is retained. Preliminary tests have shown that the complex is not leached from the electrode surface prepared, thus even after long oxidation–reduction cycles using cyclic voltammetry technique.



Y. GUSHIKEM et al.



Scheme 6 Schematic representation of CoTsPc^{4-} immobilized on $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiPy}^+\text{Cl}^-$ surface.

Figure 10 shows the cyclic voltammograms obtained for oxalic acid oxidation mediated by the cobalt complex. The concentration of oxalic acid was varied between 10^{-3} to 10^{-2} mol l^{-1} and the plot (inset of Fig. 10) of j vs. [oxalic acid] shows a linear correlation within the concentration used to illustrate the electrocatalytic oxidation ability of the electrode [26].

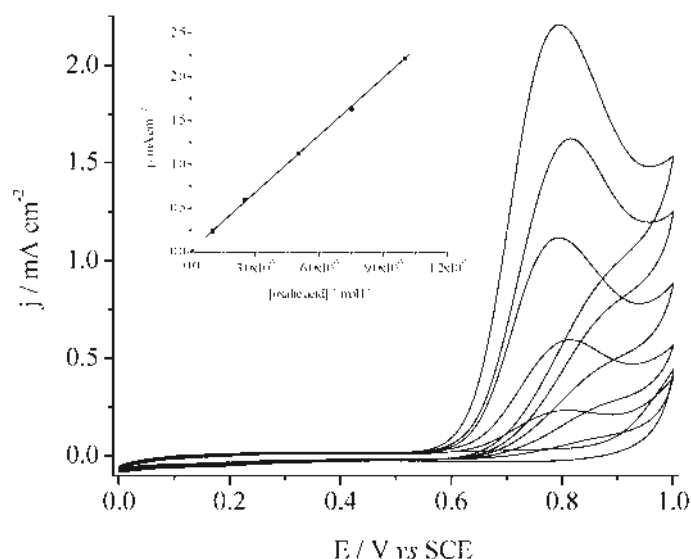
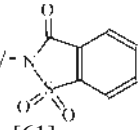
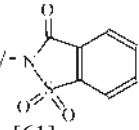


Fig. 10 Cyclic voltammograms obtained for oxalic acid in different concentrations using the $(\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiPy}^+)_4\text{CoTsPc}^{4-}$ carbon paste electrode. Inset figure: Plot of current densities against oxalic acid concentrations. Experimental conditions: scan rate 20 mV s^{-1} , 1 mol l^{-1} KCl (supporting electrolyte solution), pH 4 and 298 K.

Functionalized silsesquioxane polymers

Using SiO_2 , $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, and graphite as substrates to support the thin film of the polymer, electrodes prepared with this material with different immobilized electroactive species have been applied for chemical analyses of oxalic acid in spinach, ascorbic acid in tablets and orange juice, and sacharin in artificial sweeteners. Table 7 summarizes some results obtained by using cyclic voltammetry, chronoamperometry, and potentiometry techniques.

Table 7 Results of chemical analyses using the electrodes, compared to results using standard method of analyses.

| Electrodes | Samples | Using the electrodes* | Standard methods |
|--|---|-----------------------|------------------|
| $(\text{SiO}_2/\text{SiPy}^+)_4\text{CoTsPc}^{4-}$ cyclic voltammetry [59] | Oxalic acid in spinach g/100 g of dry sample | s_1 2.22 | 2.27 [62] |
| | | s_2 0.97 | 0.98 |
| $(\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiPy}^+)_4\text{CuTsPc}^{4-}$ chrono amperometry [60] | Ascorbic acid in tablets/g | s_1 1.01 | 1.038 [63] |
| | | s_2 0.47 | 0.476 |
| $(\text{Graphite}/\text{SiPy}^+)_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ chrono amperometry [27] | Ascorbic acid in tablets/g | s_1 1.02 | 1.002 [63] |
| | | s_2 1.04 | 0.996 |
| | Ascorbic acid in juices g/l | s_1 0.36 | 0.342 [64] |
| | | s_2 0.25 | 0.235 |
| Graphite/ SiPy^+ /  potentiometry [61] | Sacharin in artificial sweetener (powder) mg/g | s_1 11.6 | 12.0 [65] |
| | | s_2 25.9 | 24.8 |
| Graphite/ SiPy^+ /  potentiometry [61] | Sacharin in artificial sweetener (liquid) mg/ml | s_1 65.3 | 68.9 [65] |
| | | s_2 82.0 | 83.2 |

* s_1 and s_2 refer to the values found for two different samples.

Tests to determine the potential usefulness of other electrodes prepared with different electroactive species adsorbed on $\text{SiO}_2/\text{PyCl}^-$ have also been made. For instance, FeTsPc has been used to determine dissolved oxygen in water [24], $\text{AlPO}/\text{SiPy}^+/\text{CoTsPc}$ was tested to determine the sensitivity of an electrode prepared with this material toward oxalic acid [29] and $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{FeTsP}$ [where FeTsP is 5,10,15,20-tetrakis-(2,6-difluoro-3-sulfonatophenyl) porphyrinato iron(III)] was tested to determine hydrazine in an aqueous solution [66].

CONCLUSIONS

Silsesquioxanes functionalized with pyridinium and 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane and obtained in a water-soluble form can be used to coat various substrate surfaces as thin films. The matrices obtained in a water-insoluble form [3- and 4-picolinium, 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (di-cationic group)] can be used directly. The cationic or neutral organofunctional groups have been successfully used to adsorb metal ions from ethanol. PDMS polymer can also be functionalized with neutral amine and pyridinium groups attached to the polymer structure. The stability constants have shown that most of the tested materials have a high affinity for several metals. The particular and interesting characteristics, common to all materials tested, are that they could be easily regenerated, through simple operations, after use. As these materials are, with the exception of the PDMS-modified materials, porous and presenting high specific surface areas, the electroactive species are strongly retained on the matrix surfaces, presumably confined in the pores. Despite this confinement, electrodes made with these porous materials as sub-



strates did not present any significant barrier to diffusion of species on the electrode surfaces in the redox processes. The materials prepared were chemically very stable, even in the case where functionalized silsesquioxane polymers were dispersed on the substrate surfaces, since in this case they are bonded to the matrices by Si–O–SiR or Al–O–SiR chemical bonds. In the case of adhesion on a graphite surface, even though it is presumed that the adhesion is only due to electrostatic interactions, the polymer used, SiPy⁺Cl⁻, also was shown to be strongly adhered.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are indebted to Prof. Carol H. Collins for manuscript revision.

REFERENCES

1. P. Tien, L.-K. Chau, Y.-Y. Shieh, W.-C. Lin, G.-T. Wei. *Chem. Mater.* **13**, 1124 (2001).
2. C.-L. Lin, P. Tien, L.-K. Chau. *Electrochim. Acta* **49**, 573 (2004).
3. B. Lee, H.-J. Im, H. Luo, E. W. Hagaman, S. Dai. *Langmuir* **21**, 5372 (2005).
4. M. Kanungo, M. M. Collinson. *Langmuir* **21**, 827 (2005).
5. T.-A. Lin, G.-Y. Li, L.-K. Chau. *Anal. Chim. Acta* **576**, 117 (2006).
6. L. M. L. A. Auler, C. R. Silva, K. E. Collins, C. H. Collins. *J. Chromatogr., A* **1073**, 147 (2005).
7. H. Qiu, S. Jiang, X. Liu. *J. Chromatogr., A* **1103**, 265 (2006).
8. L. A. Belyakova, A. M. Varvarin, N. V. Roik. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 784 (2006).
9. B. Gao, S. He, J. Guo, R. Wang. *Mater. Lett.* **61**, 877 (2007).
10. H. Touzi, N. Sakly, R. Kalfat, H. Sfihi, N. Jaffrezic-Renault, M. B. Rammah, H. Zarrouk. *Sens. Actuators, B* **96**, 399 (2003).
11. C.-L. Lin, P. Tien, L.-K. Cha. *Electrochim. Acta* **49**, 573 (2004).
12. A. A. Muxel, D. A. Jesus, R. V. S. Alfaya, A. A. S. Alfaya. *J. Braz. Chem. Soc.* **18**, 572 (2007).
13. E. M. Wong, M. A. Markowitz, S. B. Quadri, S. L. Golledge, D. G. Castner, B. P. Gaber. *Langmuir* **18**, 972 (2002).
14. B. Lee, L.-L. Bao, H.-J. Im, S. Dai, E. W. Hagaman, J. S. Lin. *Langmuir* **19**, 4246 (2003).
15. C. Wu, T. Xu, W. Yang. *Eur. Polym. J.* **41**, 1901 (2005).
16. J. C. Moreira, Y. Gushikem. *J. Colloid Interface Sci.* **107**, 70 (1985).
17. J. C. Moreira, Y. Gushikem. *Anal. Chim. Acta* **176**, 263 (1985).
18. M. S. Iamamoto, Y. Gushikem. *Analyst* **114**, 983 (1989).
19. A. M. Lazarin, R. Landers, Y. V. Kholin, Y. Gushikem. *J. Colloid Interface Sci.* **254**, 31 (2002).
20. N. L. Dias Filho, F. Marangoni, R. M. Costa. *J. Colloid Interface Sci.* **313**, 34 (2007).
21. Brazilian National Petroleum Agency web site. Norm 36. In <<http://www.anp.gov.br>> Access in Jul 01, 2007.
22. Y. Gushikem, R. V. S. Alfaya, A. A. S. Alfaya. Preparation process of 3-*n*-propylpyridinium-silsesquioxane bonded to a silsesquioxane structure. Patent INPI No. PI9803053-1 (1998).
23. L. T. Arenas, A. Langard, Y. Gushikem, C. C. Moro, E. V. Benvenutti, T. M. H. Costa. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **28**, 51 (2003).
24. E. S. Ribeiro, Y. Gushikem. *Electrochim. Acta* **44**, 3589 (1999).
25. S. T. Fujiwara, Y. Gushikem, R. V. S. Alfaya. *Colloids Surf., A* **178**, 135 (2001).
26. A. M. S. Lucho, F. L. Pissetti, Y. Gushikem. *J. Colloid Interface Sci.* **275**, 251 (2004).
27. R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem, A. S. Alfaya, Y. Gushikem. *J. Braz. Chem. Soc.* **11**, 281 (2000).
28. R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem. *J. Colloid Interface Sci.* **213**, 438 (1999).
29. A. M. S. Lucho, E. C. Oliveira, H. O. Pastore, Y. Gushikem. *J. Electroanal. Chem.* **573**, 55 (2004).
30. L. T. Arenas, T. A. S. Aguirre, A. Langaro, Y. Gushikem, E. V. Benvenutti, T. M. H. Costa. *Polymer* **44**, 5521 (2003).
31. G. Splendorea, E. V. Benvenutti, Y. V. Kholin, Y. Gushikem. *J. Braz. Chem. Soc.* **16**, 147 (2005).

Functionalized silsesquioxane polymers

32. W. E. Stone, G. M. S. El-Shafei, J. Sanz, S. A. Sellim. *J. Phys. Chem.* **97**, 10127 (1993).
33. B. S. Lartiges, J. Y. Bottero, L. S. Derrendinger, B. Humbert, P. Tekely, H. Suty. *Langmuir* **13**, 147 (1997).
34. T. Xu, N. Kob, R. S. Drago, J. B. Nicholas, J. F. Haw. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 12231 (1997).
35. H. A. Magosso, A. V. Panteleimonov, Y. V. Kholin, Y. Gushikem. *J. Colloid Interface Sci.* **303**, 18 (2006).
36. L. T. Arenas, S. L. P. Dias, C. C. Moro, T. M. H. Costa, E. V. Benvenuti, A. M. S. Lucho, Y. Gushikem. *J. Colloid Interface Sci.* **297**, 244 (2006).
37. K. J. Shea, D. A. Loy. *Chem. Mater.* **13**, 3306 (2001).
38. H. Muramatsu, R. J. P. Corriu, B. Boury. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 854 (2003).
39. B. Boury, F. Ben, R. J. P. Corriu, P. Delord, M. Nobili. *Chem. Mater.* **14**, 730 (2002).
40. M. P. Kapoor, Q. Yang, I. Shinji. *Chem. Mater.* **16**, 1209 (2004).
41. S. U. A. Redondo, E. Radovanovic, I. L. Torriani, I. V. P. Yoshida. *Polymer* **42**, 1319 (2000).
42. A. González-Campo, B. Boury, F. Teixidor, R. Núñez. *Chem. Mater.* **18**, 4344 (2006).
43. F. L. Pissetti, Y. Gushikem. Unpublished results.
44. M. S. Iamamoto, Y. Gushikem. *J. Colloid Interface Sci.* **129**, 162 (1989).
45. P. Tundo, P. Venturello, E. Angeletti. *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6547 (1982).
46. Y. Gushikem, W. C. Moreira. *Colloids Surf.* **25**, 155 (1987).
47. L. T. Arenas, N. M. Simon, Y. Gushikem, T. M. H. Costa, E. C. Lima, E. V. Benvenuti. *Eclat. Quim.* **31**, 53 (2006).
48. L. T. Arenas, E. C. Lima, A. A. dos Santos, J. C. P. Vagheti, T. M. H. Costa, E. V. Benvenuti. *Colloids Surf., A* **297**, 240 (2007).
49. R. V. S. Alfaya, S. T. Fujiwara, Y. Gushikem, Y. V. Kholin. *J. Colloid Interface Sci.* **269**, 32 (2004).
50. K. Nakamoto. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part A, Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, p. 193, John Wiley, New York (1997).
51. J. S. Avery, C. D. Burbridge, D. M. Goodgame. *Spectrochim. Acta, Part A* **24**, 1721 (1968).
52. I. Langmuir. *J. Am. Chem. Soc.* **40**, 1361 (1918).
53. U. P. Strauss, B. W. Barbieri, G. Wong. *J. Phys. Chem.* **83**, 2840 (1979).
54. U. P. Strauss. *Macromolecules* **15**, 1567 (1982).
55. G. V. Kudryavtsev, D. V. Milchenko, V. V. Yagov, A. A. Lopatkin. *J. Colloid Interface Sci.* **140**, 114 (1990).
56. A. M. S. Lucho, A. Panteleimonov, Y. V. Kholin, Y. Gushikem. *J. Colloid Interface Sci.* **310**, 47 (2007).
57. F. L. Pissetti, H. A. Magosso, I. V. P. Yoshida, Y. Gushikem, S. O. Myernyi, Y. V. Kholin. *J. Colloid Interface Sci.* **314**, 38 (2007).
58. A. M. Lazarin, R. Landers, Y. V. Kholin, Y. Gushikem. *J. Colloid Interface Sci.* **254**, 31 (2002).
59. E. S. Ribeiro, Y. Gushikem. *Electroanalysis* **11**, 1280 (1999).
60. S. T. Fujiwara, C. A. Pessoa, Y. Gushikem. *Anal. Lett.* **35**, 1117 (2002).
61. R. V. S. Alfaya, A. A. S. Alfaya, Y. Gushikem, S. Rath, F. G. R. Reyes. *Anal. Lett.* **33**, 2859 (2000).
62. W. Riemenschneider, M. Tanifuji. *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH, Weinheim, **A18**, 247 (1998).
63. M. I. Karayannis. *Anal. Chim. Acta* **76**, 121 (1975).
64. J. Lindquist. *Analyst* **100**, 339 (1975).
65. J. F. Lawrence, C. F. Charbonneau. *J. AOAC Int.* **71**, 934 (1988).
66. S. T. Fujiwara, Y. Gushikem, C. A. Pessoa, S. Nakagaki. *Electroanalysis* **17**, 783 (2005).



Pure Appl. Chem., Vol. 80, No. 7, pp. 1561–1592, 2008.

doi:10.1351/pac200880071561

© 2008 IUPAC

Quantitative physicochemical analysis of equilibria on chemically modified silica surfaces* [129]

Yuriy Kholin^{1,‡} and Vladimir Zaitsev²

¹*V. Karazin Kharkiv National University, 4 Svoboda Square, Kharkiv, 61077, Ukraine;* ²*Kiev National Taras Shevchenko University, 60 Volodymirska Str., Kiev, Ukraine*

Abstract: Quantitative physicochemical analysis (QPCA) enables the determination of the stoichiometric compositions and physicochemical parameters of species in equilibrium systems proceeding from the composition–property dependencies. The paper discusses modifications to the routine QPCA procedures required to characterize properties of reagents fixed on surfaces of silica–organic hybrid materials. The cooperative effects and the energetic heterogeneity of fixed reagents are especially important in this context. It follows that the main peculiarities of silica surfaces chemically modified by aliphatic amines are (a) the pronounced energetic heterogeneity of reagents caused by the non-random surface topography, (b) the decrease of the basicity of amines induced by their interactions with residual surface silanols, and (c) the expressed sensibility of reactions in the near-surface layer to the state of its hydration. The interaction of grafted organic bases with metal ions results in the preferred formation of *bis* metal-ligand coordination compounds. Stability constants of complexes are decreased as a consequence of fixation and depend on not only donor but also acceptor ability of a solvent. Also, the denticity of polydentate ligands may decrease as a result of grafting. The changes of protolytic and complexing properties in the case of grafting of weak acids and phosphorus-containing complexons are due to their interactions with other surface groups and the influence of hydration effects in the near-surface layer.

Keywords: quantitative physicochemical analysis; chemically modified surfaces; cooperativity effects; surface energetic heterogeneity; silica–organic hybrid materials; grafted reagents; chemisorption; protolytic and complexing properties; simulation of surface equilibria.

INTRODUCTION

Hybrid materials prepared by combining silica with various organic species have been attracting growing attention during the last three decades (see, e.g., [1–12]). Resulting materials retain mechanical properties and the main morphological features of inorganic support that provides favorable kinetic characteristics of sorption or ion-exchange processes [9,11,13]. The present-day synthetic procedures enable the introduction of practically all desired organic reagents into hybrid materials, making it possible to regulate the affinity of materials to target species [5,11–17]. Significant progress of the sol-gel procedures during the last 15 years [18–21] resulted in even greater diversity of hybrid materials and

*Paper based on a presentation at the International Conference on Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC '07), 26–30 June 2007, Kharkiv, Ukraine. Other presentations are published in this issue, pp. 1365–1630.

[‡]Corresponding author: Tel.: +380 57 707 51 43; E-mail: kholin@univer.kharkov.ua

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

areas of their application. Now, hybrid silica–organic materials are proven to be efficiently used as selective sorbents and ion exchangers, catalyst supports, stationary phases in chromatography, substrates for immobilization of electroactive species, enzymes, and other biomolecules [22–41].

Generally, there are three main ways to create hybrid silica–organic materials. Cheap and fast noncovalent immobilization of organic reagents (predominantly, acid–base and compleximetric indicators) on amorphous silica surfaces is used widely to obtain solid-phase reagents for visual or spectroscopic detection and determination of metal ions [42–44]. As the noncovalent retention is rather weak, such materials lose organic modifiers quickly. The second method includes the silanization of silica surfaces by appropriate silica–organic modifiers [5,9,11,45–47]. The silanization leads to the formation of hydrolytically stable Si–C bonds. Also, the subsequent chemical modification of the attached groups is performed. The third way is the one-pot sol-gel synthesis of functionalized silicas [48–51].

Irrespective of the preparation routine, the properties of silica–organic hybrids are not the sum of the properties of unmodified inorganic support and native organic modifiers. The behavior of a material can be affected by the chemical activity of a silica surface and the interaction of surface silanols with modifiers, unusual properties of a solvent in the near-surface layer, the energetic heterogeneity of immobilized reagents, and many other factors. In this context, the principal question arises: How does the immobilization of organic modifiers change their properties or, more definitely, how does the immobilization affect the affinity of attached reagents to “ligands”^{*}? The answer to this question is important from two points of view. First, the comprehensive information about features of immobilized reagents is necessary to choose the optimal conditions for sorption or ion-exchange concentration, extraction, separation, and removal of ligands from solutions, etc. Second, this information allows us to understand better the properties of hybrid materials and to forecast and regulate their affinity to ligands at the stage of synthesis. Among many methods applied to study the hybrid materials, quantitative physicochemical analysis (QPCA) is of special significance. QPCA is the only approach that allows us to determine not only the stoichiometry of the ligand–reagent interactions, but also the thermodynamic characteristics of these processes. QPCA has a long history; nevertheless, its expansion into the new field significantly touches its methodological foundations. The meaningful models will be discussed in this connection as the main tool to handle the primary experimental data within QPCA. The calculation procedures, a separate important aspect of QPCA, exceed the bounds of this paper and are touched only occasionally. Also, the results obtained within QPCA for different classes of chemically modified silicas will be reported. These data provide new important information about the influence of different factors on the ligand-attached reagent interactions and allow us to find correlations useful for forecasting the composition and stability of surface complexes.

FOUNDATIONS OF QUANTITATIVE PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS

According to Nikolai Kurnakov, one of the pioneers of physicochemical analysis, the very first work in this field was performed in the 3rd century BC by Archimedes when he measured the density of the Au–Ag system to check the authenticity of King Hieron’s gold crown [52]. The foundations of modern physicochemical analysis were laid by Dmitry Mendeleev who detected the so-called “hydrates of ethanol” and found their stoichiometric compositions from the dependence of densities of ethanol–water mixtures on the weight percentage of ethanol [53]. During the last century, physicochemical analysis was essentially developed and transformed into QPCA. Now, QPCA is an assemblage of experimental methods and computational tools for the determination of stoichiometric composition and various physicochemical characteristics of species in equilibrium systems by registering and analyzing the composition–property dependencies [54]. QPCA grants the indispensable information. For

^{*}Any ion or small molecule which associates with attached reagents is termed “ligand”, and products are termed “complexes”.



Equilibria on chemically modified silica surfaces

instance, the comprehensive information about the stability constants of metal ion complexes in solutions was obtained [55]. These data enable the construction of many correlations useful for predicting stability constants, and the generalization of the obtained results facilitated better understanding of the principal questions of coordination chemistry and was important from a practical point of view [56–60].

Consider briefly the main peculiarities of QPCA when applied to studying equilibria on surfaces of hybrid materials. Let a dissolved ligand M interact with functional groups Q of the material with the formation of one or several bound complexes (we shall denote them M_mQ_q , where m and q are the stoichiometric indices). The primary experimental data can be presented as a composition–property dependence:

$$g_k = \varphi[t_k(M), t_k(Q), t_k(X), \dots, a_k, V_k] \quad (1)$$

where g is the measured property (amount of M remaining in solution at equilibrium, pH of solution, etc.); X are the reagents present in solution (except for M); $t(Q)$ is the effective specific concentration of groups Q; $t(M)$, $t(X)$ are the total (initial) concentrations of reagents in solution known from the conditions of preparations; a is the weight of a material; V is the initial volume of a liquid phase; k is the number of experimental point; and φ is a certain (a priori unknown) function. When the surface complexation is studied, adsorption of M (N_f) is often used as the measured property of the equilibrium system. Usually, it is determined as

$$N_f = V \times \frac{t(M) - [M]}{a} \quad (2)$$

where $[M]$ is the equilibrium concentration of M in solution.

The aim of QPCA is to determine, on the basis of dependence 1, the number of complexes fixed on the surface and their stoichiometric composition and thermodynamic stability.

QPCA consists of three main interrelated steps: structural identification of the model, parametric identification of the model, and estimation of the model adequacy [61]. Also, it is desirable to verify the model with the use of independent data.

STRUCTURAL IDENTIFICATION OF MODELS

Whatever the structure of a model, it must contain equations of three types: (a) equations describing the relationships between the measured property g and the equilibrium composition of the system; (b) the material balance equations; and (c) equations of the mass action law or their analogs. The construction of equations of first two groups is evident, but it is essentially more complicated for the third group. On the one hand, the peculiar properties of bound species need to be taken into account explicitly. On the other hand, any chosen form of the model must agree with the general principles of thermodynamics. In spite of the long-term efforts, the thermodynamic description of processes at the amorphous solid–liquid interfaces remains the “hot” subject that is evident from the ceaseless discussions in the literature (see, e.g., [62–66]). However, some important aspects have been clarified well enough. Complex formation takes place at the solution–solid interface. Hence, one of the thermodynamic languages, the Gibbs method or the finite-thickness layer method [67,68], is relevant in describing this process. It is also important to take into account that the true thermodynamic components of any system (substances which can be introduced into it independently) are a solvent, ligands M and supermolecules [69] of the material. Any supermolecule contains a certain amount of support SiO_2 and several organic groups Q, and its general formula can be written as $\{\text{SiO}_2\}_x\text{Q}_y$, where x and y are the stoichiometric indices. Considering supermolecule $\{\text{SiO}_2\}_x\text{Q}_y$ as a single y -dentate binding center, one can describe the sorption of M as the stepwise addition of ligands M to $\{\text{SiO}_2\}_x\text{Q}_y$ with the formation of products $\{(\text{SiO}_2)_x\text{Q}_y\text{M}\}$, $\{(\text{SiO}_2)_x\text{Q}_y\text{M}_2\}$, ..., $\{(\text{SiO}_2)_x\text{Q}_y\text{M}_n\}$, ..., $\{(\text{SiO}_2)_x\text{Q}_y\text{M}_y\}$. The process is characterized by a set of equilibrium constants γ_n :

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

$$\gamma_n = \frac{[(\text{SiO}_2)_x\text{Q}_y\text{M}_n]}{[(\text{SiO}_2)_x\text{Q}_y] \cdot [\text{M}]^n} \quad (3)$$

where n is the number of ligands M attached to the supermolecule.

In the rigorous Gibbs method, the adsorption is an excessive quantity, and surface or specific concentrations of fixed groups Q and complexes lose their meaning. As a result, not only the calculation of stability constants of bound complexes but even the determination of their stoichiometric compositions become meaningless. In terms of the less strict finite-thickness layer method [61,68], the system is considered as consisting of three phases: an inner volume of a solid with properties not affected by interactions of ligands M with groups Q; a homogeneous liquid phase; and a heterogeneous adsorption layer (AL)*. By definition, adsorption (X) is assumed to be the total amount of M in the adsorption layer:

$$X = \frac{1}{a} \int_{z_1}^{z_2} c(z) dz \quad (4)$$

where $c(z)$ is the concentration of M in AL varying along the normal (z) to the surface; z_1 and z_2 are positions of inner and outer boundaries of AL, respectively. X depends on the choice of z_2 : it increases with the increase of z_2 . The difference between X and N_f reads

$$N_f - X = \frac{(V^{\text{eq}} - V)[\text{M}]}{a} \quad (5)$$

where V^{eq} is the equilibrium volume of solution minus the volume included in AL. As hybrid materials do not swell practically in solutions, and volumes of diluted solutions are changed slightly during reactions, the difference between N_f and X is considered as negligible. This allows us to equate N_f to X , bearing in mind, however, the somewhat approximate character of this approach. The necessity to introduce further simplifying approximations follows from the lack of information about the distribution of reagents in AL. To introduce expressions for their equilibrium concentrations, one has to “tighten” the adsorption layer. In the limiting case, AL is compressed to the monolayer, and boundaries z_1 and z_2 are drawn in such a way that the thickness of AL is equal to the diameter of a ligand. Then the problem of the AL heterogeneity disappears, and the surface or specific concentrations of bound groups and complexes may be used instead of the undetermined concentrations of reagents in AL**. Unfortunately, under this simplification, the initial assumptions about the properties of the inner volume of a solid and the solution phase are disturbed, which complicates the interpretation of the simulation results.

The binding of ligands M with surface-active centers Q can be treated as a special case of association of ligands with a multisite lattice. The interaction of ligands M and centers Q with the formation of surface complexes $\overline{\text{MQ}}$



is of the ideal character if complexes of only one type are formed, all centers Q are energetically homogeneous, and lateral interactions are negligible. In this case, the structure of the model is specified by the Langmuir equation [71]:

$$[\overline{\text{MQ}}] = t(\text{Q}) \times \frac{\beta[\text{M}]}{1 + \beta[\text{M}]} \quad (7)$$

*AL is not the true macroscopic phase and belongs to the family of pseudophases, well known in physical chemistry of organized solutions.

**In this context, the success of the early practice (see, e.g., [4,70]), when the concentrations of bound species were related to the solution volume, looks rather strange.



Equilibria on chemically modified silica surfaces

Here, $\overline{[MQ]}$ is the specific equilibrium concentration of the bound ligand, and β is the heterogeneous stability constant of complex \overline{MQ} . More complicated models are necessary to take into account the non-ideality effects. The great diversity of models describing the non-ideality was developed separately in different scientific areas. This hampers significantly the generalization of the available arrays of data representing the composition and stability of fixed complexes. In this connection, considerable efforts were made to unify the system of models and to find relationships between parameters of different models [61,72–75]. Besides, the scope and reliability of meaningful information extracted with the help of these models from the primary experimental data were studied. Now it is possible to state that the majority of models describing the non-ideal sorption at surfaces of hybrid silica–organic materials can be combined into a unified system, and models of two types are recommended for the practical use.

Models of the first type detect and describe the effects of biographic energetic heterogeneity [71,76–80], while models of the second type characterize the cooperativity effects [80–83]. The biographic heterogeneity of surfaces is considered as the intrinsic feature of the material [84]. It is postulated that there exists a distribution of binding sites Q in the affinity constants β , $p(\beta)$, and the degree of occupation of sites does not affect the affinity of each site to M . The biographic heterogeneity may be due to the heterogeneous surface topography, the presence of pores of different shape and size, the chemical heterogeneity of binding centers, and other reasons [79].

The cooperativity effects are often considered in polymer chemistry, biochemistry, ion adsorption from solutions, etc. It is assumed that all binding centers Q have the same intrinsic affinity to ligands, and “where cooperativity takes place the affinity of the ligand for the receptor site may be enhanced (positive cooperativity) or depressed (negative cooperativity) by previous occupation of sites” [83]. There are many possible molecular mechanisms of the cooperativity, for instance, the site–site interactions or the electrostatic repulsion of a charged ligand from a charged surface.

DESCRIPTION OF BIOGRAPHIC ENERGETIC HETEROGENEITY

Discussion of the biographic energetic heterogeneity is restricted here to the monocomponent binding. The quantitative description of the effects of energetic heterogeneity includes the following steps: (1) measurement of the dependence of f on $[M]$ where $0 \leq f([M]) \leq 1$ is a fraction of binding centers \overline{Q} occupied with M , square brackets denote equilibrium concentrations of species in solution; (2) postulation of a model which allows us to separate the effects of biographic heterogeneity and cooperativity; and (3) calculation numerically of the model parameters. To perform step 3, it is necessary to solve one of the following equations [71]:

$$f([M])_k = \int_0^{\infty} \theta^{\text{local}}([M]_k, \beta) \cdot p(\beta) d\beta, \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (8)$$

or

$$f([M])_k = \sum_{j=1}^J \theta^{\text{local}}([M]_k, \beta_j) \cdot p(\beta_j), \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (9)$$

where N is the number of experimental points, J is the number of knots within the interval of variation of β , β_j is the value of β at the j -th knot with respect to $p(\beta)$, $p(\beta)$ being the non-negative density function of constants β (continuous or discrete, depending on the choice of equation to be solved); the kernel of the integral equation $\theta^{\text{local}}([M], \beta)$ is the local binding isotherm. The density function $p(\beta)$ describes the biographic heterogeneity, while the effects of cooperativity are taken into consideration by choosing an appropriate expression for the local isotherm. In addition to $p(\beta)$, the integral distribution function

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

$$P(\beta) = \int_0^{\beta} p(x) dx, \quad 0 \leq P(\beta) \leq 1 \quad (10)$$

can be used to characterize the biographic energetic heterogeneity.

It should be particularly emphasized that the deviation from the ideal binding can be equally well described in terms of the biographic heterogeneity or the cooperativity effects. Accordingly, it can be attributed to the simultaneous action of both of them [79,80]. Thus, there are no decisive experimental data to prefer one or another function for a local isotherm. In the limiting case when both electrostatic and lateral interactions are negligible, the kernel $\theta^{\text{local}}([M], \beta)$ reduces to the Langmuir isotherm

$$\theta^{\text{local}}([M], \beta) = \frac{\beta \cdot [M]}{1 + \beta \cdot [M]} \quad (11)$$

Sometimes this choice can be validated *a posteriori*. For this, the binding isotherms are measured at different ionic strengths of solution (I), and the corresponding density functions $p(\beta)$ are calculated. If the shapes of functions $p(\beta)$ and positions of their maxima do not depend significantly on I , it may be concluded that the choice of the Langmuir isotherm was justified [85].

It is possible to demonstrate the way in which functions $p(\beta)$ and $P(\beta)$ are connected with constants γ_n that describe hybrid material $\{\text{SiO}_2\}_x\text{Q}_y$ as a single binding center. It is well known that a y -acid base, B , demonstrates the same pH-titration curve as an equimolar mixture of y hypothetical monoacid bases, the protonization constants of these monoacid bases (β_i) being unambiguously connected with the overall protonization constants (γ_n) of a polyacid base [86]:

$$\gamma_n = \sum_{v_i \in \Xi} \beta_1^{v_1} \times \beta_2^{v_2} \times \beta_i^{v_i} \times \dots \times \beta_y^{v_y}, \quad n = 1, 2, \dots, y \quad (12)$$

where the set Ξ is defined by the following conditions:

$$v_i \leq 1; \quad v_i \geq 0; \quad \sum_{i=1}^y v_i = n, \quad i = 1, 2, \dots, y \quad (13)$$

For example, if $y = 3$, then

$$\gamma_1 = \beta_1 + \beta_2 + \beta_3, \quad \gamma_2 = \beta_1 \cdot \beta_2 + \beta_1 \cdot \beta_3 + \beta_2 \cdot \beta_3, \quad \gamma_3 = \beta_1 \cdot \beta_2 \cdot \beta_3 \quad (14)$$

It was shown that the pH-dependence of *any* property of a polyacid base (polybasic acid) may be represented by the sum of one-site titration curves [87,88]. On the other hand, it is possible to approximate the distribution function $P(\beta)$ by the y -step one (Fig. 1). At high y , the error of approximation is negligibly small. So, if a binding isotherm is described in terms of an affinity statistical distribution of y -independent sites, this isotherm may be equally well described in terms of y -step addition of ligands to the y -dentate center, and vice versa.

From the mathematical standpoint, eq. 8 is the first-kind Fredholm integral equation, and the calculation of density function $p(\beta)$ and/or distribution function $P(\beta)$ from the primary experimental data is a typical example of ill-posed problems. It means that many different possible solutions $p(\beta)$ fitting the measured $f([M])$ dependence within the experimental errors may exist. Moreover, small fluctuations in primary experimental data $\{[M]$ or $f([M])\}$ may cause arbitrary large fluctuations in the calculated density function $p(\beta)$. A lot of calculation procedures, predominantly based on Tikhonov's α -regularization approach [89], were developed to solve the problem. The comparison of modern calculation approaches can be found elsewhere [90,91]. The commonly used procedures require implicit or explicit assumptions about the smoothness of the searched density function $p(\beta)$ and/or the distribution law of the experimental errors in $f([M])$. Some imminent properties of these procedures are especially unfa-



Equilibria on chemically modified silica surfaces

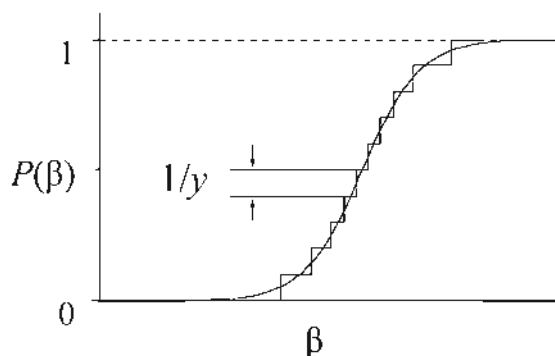


Fig. 1 Approximation of the distribution function $P(\beta)$ by the y -step one.

avorable in the case of narrow density functions $p(\beta)$. To overcome this drawback, a new approach based on the maximum entropy method was recently proposed [91,92]. The discrete density function $p(K)$ is obtained through maximizing the Shannon entropy [93]

$$S = - \sum_{j=1}^J p(\beta_j) \times \log p(\beta_j) \quad (15)$$

subjected to known constraints

$$\sum_{j=1}^J p(\beta_j) \times \frac{\beta_j \cdot [M]_k}{1 + \beta_j \cdot [M]_k} \geq f_k^{\text{measured}} - \Delta, \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (16)$$

$$\sum_{j=1}^J p(\beta_j) \times \frac{\beta_j \cdot [M]_k}{1 + \beta_j \cdot [M]_k} \leq f_k^{\text{measured}} + \Delta, \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (17)$$

$$\sum_{j=1}^J p(\beta_j) = 1, \quad p(\beta_j) \geq 0 \quad (18)$$

where J is the number of knots, and threshold Δ is the highest supposed value of experimental error in $f([M])$. The minimum possible value of Δ (Δ_{\min}) is such a value that provides the compatibility of the system. The method does not require any additional information about the experimental errors. If such information is available, it may be taken into consideration easily by the appropriate modification of inequalities 16 and 17. Numerical simulations have shown that the proposed algorithm works well even in the case of very close and narrow density functions $p(\beta)$ [91].

MODELS OF FIXED POLYDENTATE CENTERS AND CHEMICAL REACTIONS

The main models used to find the stoichiometric composition and equilibrium constants of the surface complexation reactions are the models of fixed polydentate centers and chemical reactions [61,70,72,73,94–98]. Both are special cases of the general lattice model. It is postulated that (a) the monolayer adsorption takes place, (b) the values of stability constants of fixed complexes depend only on their stoichiometric composition and are independent of the occupation degrees of binding centers, and (c) binding of charged ligands is accompanied by the counterion penetration into the near-surface layer that provides the electroneutrality of solution, support, and adsorption layer.

The model of fixed polydentate centers was independently reinvented several times in different branches of chemistry [94,97,99]. The reactive surface is considered as an assemblage of polydentate

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

binding centers $\overline{Q_Z}$, each center being composed of Z groups Q . The specific concentration of centers $\overline{Q_Z}$ is equal to $t(Q)/Z$. The binding of ligands by centers $\overline{Q_Z}$ is treated as the stepwise process that is characterized by Z values of equilibrium constants $\sigma_i^{(Z)}$ (where i is the step number). Figure 2 illustrates how the model of bidentate centers ($Z = 2$) treats the protonization of fixed amines. The model is extended in an evident way to the description of the competitive multicomponent binding.

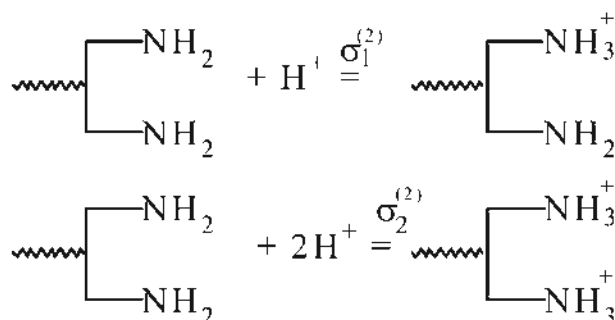


Fig. 2 Protonization of the grafted amino groups in the model of fixed bidentate centers.

The construction of the model starts from the lowest Z value [98]. The corresponding $\sigma_i^{(Z)}$ values are calculated through the minimization of an appropriate fitting criterion, and the statistical adequacy of the model is tested. If the model with few fitting parameters does not reproduce the primary composition–property dependence within the limits of experimental errors, Z is increased and the values of $\sigma_i^{(Z)}$ are calculated again. The procedure is repeated until the required fitting is achieved. This strategy prevents the construction of redundant models with surplus complexes (which describe an experimental noise rather than extract the meaningful information from the data). Constants $\sigma_i^{(Z)}$ obtained within the model can be referred to constants γ_n describing a supermolecule as one binding center. The necessary expressions can be found elsewhere [61,74,75].

Information about cooperativity is easily obtained from the results of simulations. When there is no cooperativity, addition of ligands to each active group Q is characterized by the only intrinsic equilibrium constant. In this case, the ratios of stepwise equilibrium constants* $K_{i+1}^{(Z)}/K_i^{(Z)}$ are equal to statistical factors $(Z - i + 1) \cdot (i + 1) / [i \cdot (Z - 1)]$ [100]. In the case of positive cooperativity, these ratios exceed the statistical factors, while negative cooperativity decreases them. If there is no cooperativity or it is negative, the system of inequalities

$$K_i^{(Z)} < K_{i-1}^{(Z)} < \dots < K_1^{(Z)} \quad (19)$$

is held. The deviation of experimental binding constants from inequalities 19 points to the positive cooperativity.

The model of chemical reactions differs from the model of fixed polydentate centers in that it takes into account not only the protonization of binding centers and the stepwise complex formation, but also another reactions, such as formation of polynuclear or mixed complexes. If the surface reaction



takes place, its equilibrium constant is specified as

*The stepwise equilibrium constants and the overall ones are connected by the conventional relationship: $\sigma_i^{(Z)} = \prod_{j=1}^i K_j^{(Z)}$.



Equilibria on chemically modified silica surfaces

$$\beta_{qm} = \frac{[\overline{M_m Q_q}]}{[M]^m \cdot [\overline{Q}]^q} \quad (21)$$

This equation contains the surface (or specific) concentration of centers Q raised to the q -th power that looks somewhat strange and casts doubt on the agreement between two models. But in terms of the general lattice model, the model of chemical reactions was shown to be compatible with the model of fixed polydentate centers in the sense that there is the univocal correspondence between the parameters of these models [72]. For example, if the model of chemical reactions taking into account the formation of complexes MQ and MQ₂ is valid, equilibrium constants in the model of Z-dentate centers are given by the following expressions:

$$\sigma_j^{(Z)} = \sum_{v \in \Xi} \frac{G!}{v_1! v_2! v_3!} \times 2^{v_2} \beta_{11}^{v_1} \beta_{21}^{v_2} t(Q)^{v_2}, \quad 0 < j \leq Z \quad (22)$$

where set Ξ is specified by conditions: $v_1 \geq 0, v_2 \geq 0, v_3 \geq 0; G = v_1 + v_2 + v_3; j = v_1 + v_2, v_1 + 2 \cdot v_2 + v_3 = Z$. If $Z = 2$ (model of bidentate centers), then

$$\sigma_1^{(2)} = 2\beta_{11} + 2\beta_{21} \cdot t(Q), \quad \sigma_2^{(2)} = \beta_{11}^2 \quad (23)$$

The construction of the model of chemical reactions resembles the “top-down” strategy used in the case of the model of fixed polydentate centers. It starts from the simple trial of a hypothesis about reactions. The number of species S and their stoichiometric compositions are specified, and the unknown equilibrium constants $\beta = \{\beta_j\}, j = 1, 2, \dots, Z$, where Z is the number of fitting parameters, are calculated through the minimization of a fitting functional [61,101]:

$$M(\beta) = \sum_{k=1}^N \rho(\xi_k^2) \quad (24)$$

Here, ρ is a certain “loss function” specifying the metrics, weighed discrepancy $\xi = \Delta_k \cdot w_k^{1/2}$, $\Delta_k = g_k^{\text{calculated}} - g_k^{\text{measured}}$, w_k is the statistical weight assigned according to the model of experimental errors. For example, if the adsorption N_f was chosen as the measured property, it is possible to assign weights as

$$w_k = \frac{1}{(N_f)_k^2 s_r^2} \quad (25)$$

where s_r is the relative standard deviation of N_f^{measured} (typically 0.10 or 0.05) [102].

The choice of the loss function ρ depends on the distribution of experimental errors. If they obey the Gaussian law with zero mean, the maximum likelihood principle justifies the error-squared form of loss function. Then criterion 24 turns into a specific form of the least-squares (LS) method [103]:

$$M(\beta) = \chi_{\text{exp}}^2 = \sum_{k=1}^N \xi_k^2 \quad (26)$$

and estimations β^* corresponding to its minimum are asymptotically unbiased, consistent, and efficient. To avoid the loss of these optimal statistical properties in the case of other distributions of experimental errors, the application of the robust estimations instead of the LS ones was proposed. Huber’s quasi maximum-likelihood M -estimates are considered as a good choice [103–105]. In this case, the loss function becomes a hybrid of metrics inherent to the LS and least-modules methods:

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

$$\rho(\xi) = \begin{cases} (1/2)\xi^2 & \text{at } |\xi| \leq c_{out} \\ c_{out} \cdot |\xi| - (1/2)c_{out}^2 & \text{at } |\xi| > c_{out} \end{cases} \quad (27)$$

where $0 \leq \delta \leq 1$ is the fraction of errors obeying the distribution law with tails longer than Gaussian tails; constant c_{out} depends on δ [105]. The calculation procedures and software programs for finding robust estimations of parameters in the QPCA tasks were developed [61,106]. Simultaneously with the β^* values, their dispersion-covariance matrix $D(\beta^*)$ is calculated that allows us to determine the approximate confidence region of the β^* set together with partial, multiple, and total correlation coefficients of parameters. For testing the adequacy of the model, the global χ^2 criterion is usually applied [107]. The model is accepted as adequate if inequality

$$\chi_{exp}^2 < \chi_u^2(5\%) \quad (28)$$

is held, where χ_u^2 is the 5-percentage point of the chi-square distribution with u degrees of freedom. If β^* are the LS estimates, $u = N - Z$. In the case of Huber's M-estimates

$$u = (N - Z) \times \frac{1}{1 + 0.5\gamma_2(N - Z)/N} \quad (29)$$

where γ_2 is the sample excess of weighed discrepancies ξ_k [105]. If inequality 28 is not fulfilled, it is necessary to introduce additional species into the model and to repeat the calculations. This is required even if the global criterion χ^2 confirms the adequacy of the model, but discrepancies ξ_k demonstrate the systematic character. To ascertain better the validity of the model, the conventional statistical procedures are recommended to be supplemented with the cross-validation procedures [108].

The stoichiometric composition of species to be included into the model is chosen by the classical "trial-and-error" approach by applying a suitable species selector [109] or from the analysis of the region of the experiment design with the bad fit [102].

As any problem of parametrical identification, the calculation of β^* is the ill-posed problem. In this specific case, the ill-posed nature of the problem manifests itself in the possibility of redundant species to appear in the model. These species represent the experimental noise rather than the real composition–property dependence, and their stability constants have no meaning. Modern software programs include tools for the elimination of the redundant species based on the inspection of the Jacoby matrix $J = \|\partial g_k / \partial \log \beta_i\|$ by means of singular-value decomposition [110] or other tools of principal component analysis [59,61,111].

Thus, models of fixed polydentate centers and chemical reactions implemented in modern software programs provide the comprehensive description of complicated systems with the account of cooperativity and formation of bound complexes with peculiar composition and/or stability.

PROTOLYTIC AND COMPLEXING PROPERTIES OF SILICAS MODIFIED BY ORGANIC BASES

Nowadays, the most widely used and well-studied class of surface-modified silicas is the class of amine-functionalized silicas [5,7,11,46,112]. Many of them are available commercially.

We have studied protolytic properties of primary and secondary amines grafted on silica surfaces [61,90,113–122]. Aminosilica samples were prepared according to the routine procedures [4,45,46,113]. They differ in supports (nonporous aerosils, macroporous silochromes, and porous silica gels), the surface area, and the concentration of grafted groups. One sample of silica with attached *n*-propylamine was prepared according to the specially developed procedure [122], which provides the uniform surface topography. Protolytic properties of aminosilicas were characterized on the base of the



Equilibria on chemically modified silica surfaces

pH-titrations of suspensions of samples in aqueous solutions of 1-1, 1-2, and 2-2 electrolytes over the temperature range 293–323 K. For several samples, supplementary measurements were performed. After the first pH determination, the closed jars with suspensions were allowed to stand at 40 °C for 2 days, then cooled to 20 °C, and the pH was measured again. Additional “heating–cooling” cycles did not change the pH. Characteristics of some studied aminosilicas are presented in Table 1.

Table 1 Characteristics of aminosilicas.

| No | Support | Surface area, m ² g ⁻¹ | Pore size, nm | Concentration of grafted groups mmol g ⁻¹ μmol m ⁻² | |
|--|------------|---|------------------|--|------|
| Grafted group –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –NH ₂ | | | | | |
| 1 | | 135 | | 0.024 | 0.18 |
| 2 | | 135 | | 0.14 | 1.04 |
| 3 | | 135 | | 0.16 | 1.19 |
| 4 ^a | Aerosil | 175 | Nonporous | 0.27 | 1.54 |
| 5 | | 175 | | 0.32 | 1.83 |
| 6 | | 115 | | 0.36 | 3.13 |
| 7 | | 175 | | 0.43 | 2.45 |
| 8 | | 130 | | 0.56 | 4.31 |
| 9 | | 300 | 5–10 | 0.68 | 2.23 |
| 10 | Silica gel | 300 | 5–10 | 0.78 | 2.60 |
| 11 | | 300 | 5–10 | 0.70 | 2.33 |
| 12 | Silochrome | 120 | 30–50 | 0.26 | 2.17 |
| 13 ^a | Aerosil | 175 | Nonporous | 0.43 | 2.46 |
| 14 ^b | Aerosil | 200 | Nonporous | 0.20 | 1.00 |
| Grafted group –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –NH–CH ₂ –CH ₂ CN | | | | | |
| 15 | Aerosil | 200 | Nonporous | 0.27 | 1.35 |
| 16 | Fractosil | 120 | 20 | 0.21 | 1.75 |
| Grafted group | | | | | |
| | | | Si | | |
| 17 | Silochrome | 120 | 30–50 | 0.46 | 3.83 |
| Grafted group –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –NH–CH ₃ | | | | | |
| 18 | Aerosil | 200 | Nonporous | 0.53 | 2.65 |
| 19 | Fractosil | 120 | 20 | 0.35 | 2.92 |

^aAminosilicas treated with trimethylsilylimidazole (sample 4) or hexamethyldisilazane (sample 13).

^bSample with the uniform surface distribution of grafted amines.

For the sample with the uniform surface topography and for the samples exposed to the heating–cooling cycle, the H⁺ binding isotherms are described well by Langmuir-type equation

$$\overline{[HQ]} = t(Q) \times \frac{K_H [H^+]}{1 + K_H [H^+]} \quad (30)$$

where Q is the grafted amine, K_H is the apparent protonization constant. This fact points to the absence of the non-ideality effects. Also, these effects are negligible for all samples studied at the highest (within our study) temperature, 323 K.

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

For the rest of examined systems, the model of chemical reactions fitted the experimental data adequately if two reactions were taken into account*, protonization of amines



and their homoconjugation



Irrespective of the support, the values of $\log K_H$ are approximately linearly connected with the surface concentration of amines. The following regression equations were found (after the exclusion of sample 14 with the uniform surface topography):

$$\log K_H = 4.62 + 0.64 \cdot c_s \quad (\text{correlation coefficient } r = 0.88) \quad (33)$$

(primary amines, suspensions do not subjected to the heating–cooling cycle);

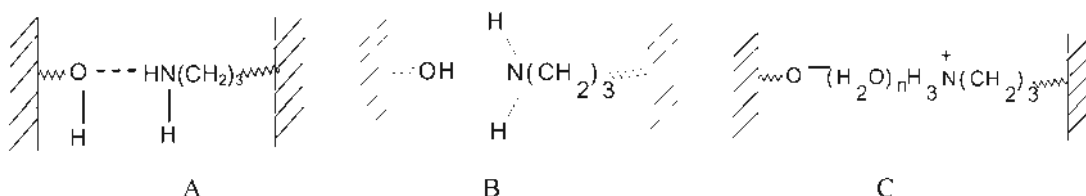
$$\log K_H = 5.59 + 0.60 \cdot c_s \quad (r = 0.97) \quad (34)$$

(primary amines, suspensions were subjected to the heating–cooling cycle);

$$\log K_H = 6.53 + 0.25 \cdot c_s \quad (r = 0.94) \quad (35)$$

(secondary amines, suspensions do not subjected to the heating–cooling cycle).

The K_H values are considerably smaller than the protonization constants of analogs in aqueous solutions, i.e., grafting decreases the basicity of amines. According to the NMR ^{29}Si and ^{13}C data [123] and results of molecular mechanics and quantum chemistry calculations [124], fixed amines interact with residual weak-acid silanol hydroxyls. These interactions result in the appearance of the system of hydrogen bonds or the salt-like products on the surface, for instance.



According to quantum-chemical simulations, structures A, B are more likely to form when the near-surface layer is water-deficient, while structure C corresponds to the full hydration of surface groups. Thus, it is impossible to consider the protonization constants as the characteristics of amines only. These constants describe protonization of amines together with bonded silanol hydroxyls [61].

The necessity to take into account the homoconjugation reactions was attributed to the interactions between neighbor grafted amino groups. Simulations performed with the use of calculated K_H and K_h values have shown that up to one-third of the total amount of amino groups forms homoconjugates $\overline{HQ_2^+}$ [119]. As the average distance between grafted groups is large, the significant role of the homoconjugation reaction in the model suggests a nonuniform and non-random distribution of amino groups on the surface. A cluster (island-like) distribution of bonded groups [46,125] was finally concluded.

*The used version of the model of chemical reactions is equivalent to the model of fixed bidentate centers with reactions shown in Fig. 3.



Equilibria on chemically modified silica surfaces

In any surface reaction, all phases remain electrically neutral. Obviously, it is necessary to take into account that protonization of grafted amines is accompanied by the penetration of counterions into the near-surface layer from the bulk of solution. Two simplified models were considered [61,119]. The first model assumes the free movement of counterions



where A^- is a counterion. The second model implies their strong fixation near the charged surface groups



where η_H is the mixed equilibrium constant expressed as

$$\eta_H = \frac{[\overline{HQ^+A^-}]}{[\overline{Q}][A^-]a_{H^+}} \quad (38)$$

the square brackets denote the equilibrium concentrations, and activity of the H^+ ions in solution $a_{H^+} = 10^{-pH}$. The models differ also in the presentation of the homoconjugation reaction, assuming either the free movement of counterions or their fixation near the charged centers in the form of $\overline{HQ_2^+A^-}$.

The simulations proved that the model of free movement failed to fit most of the H^+ adsorption isotherms, while the model of strong fixation was adequate in the majority of cases. As the background electrolytes are present in great excess, their concentrations and the activity coefficients of all species remain practically constant, and $[A^-]$ coincides with the initial concentration of the counterions (C). This allows us to rewrite expression 38 as $\eta_H = K_H/C$. To determine the thermodynamic constant of reaction 37, η_H^T , it is necessary to extrapolate the η_H dependence on the concentration of the background electrolyte to zero ionic strength. Background electrolytes not only maintain a constant ionic strength (just as in studying equilibria in solutions) but also are the source of counterions and should be considered in this case as reagents too. To find the thermodynamic constants, the method using Pitzer's equations [126] for the calculation of activity coefficients of reagents in electrolyte solutions has been developed [114,127]. It was found that the type of the background electrolyte does not affect the value of $\log \eta_H^T$. For instance, for sample 12 (Table 1) at 293 K, $\log \eta_H^T$ varies within the interval 7.2–7.4 for electrolytes $NaNO_3$, KCl , Na_2SO_4 , and $MgSO_4$.

The models of chemical reactions and fixed polydentate centers (Table 2) describe adequately the experimental data without explicit consideration of the inter-ionic interactions in the near-surface layer. At the same time, it is evident that the inter-ionic interactions cannot be neglected because distances between likely charged ions on the surface (especially inside islands) are comparable with ones between likely charged ions in rather concentrated aqueous electrolyte solutions [128]. So, the background electrolyte does not shield completely the interactions between fixed ions. The only possible explanation was proposed in [128]: the surface charge is changed slightly at the change of composition of the near-surface layer, due to this the inter-ionic interactions give the constant contribution into energy of fixed ions and, consequently, the equilibrium constants do not depend on the extent of surface reactions (e.g., on the degree of protonization of grafted amines).

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

Table 2 Parameters of the model of chemical reactions (293 K, ionic strength of solution is 0.1 mol L⁻¹). Here and below, the values in brackets are the standard deviations of parameters.

| No. of sample | Samples are not subjected to the heating–cooling cycle | | Samples after the heating–cooling cycle |
|---------------|--|-------------|---|
| | log K_H | log K_h | log K_H |
| 1 | 4.30 (0.03) | — | |
| 2 | 5.34 (0.02) | 2.4 (0.4) | |
| 3 | 6.02 (0.04) | — | 6.25 (0.01) |
| 4 | 5.89 (0.06) | 3.64 (0.18) | |
| 5 | 5.35 (0.01) | 2.8 (0.3) | |
| 6 | 6.49 (0.03) | 3.51 (0.05) | 7.21 (0.08) |
| 7 | 5.65 (0.11) | 4.20 (0.15) | |
| 8 | 7.81 (0.03) | 2.97 (0.06) | 7.50 (0.02) |
| 9 | 7.11 (0.06) | — | 7.15 (0.05) |
| 10 | 6.50 (0.08) | 3.42 (0.09) | 7.13 (0.04) |
| 11 | 6.82 (0.07) | 2.87 (0.15) | 6.97 (0.04) |
| 12 | 6.65 (0.10) | 3.72 (0.16) | 6.81 (0.10) |
| 13 | 6.89 (0.05) | — | |
| 14 | 6.22 (0.05) | — | 6.68 (0.15) |
| 15 | 6.92 (0.07) | 3.08 (0.05) | |
| 16 | 6.90 (0.02) | — | |
| 17 | 7.52 (0.07) | 3.17 (0.18) | 7.51 (0.08) |
| 18 | 7.33 (0.07) | 3.99 (0.09) | 7.53 (0.20) |
| 19 | 7.18 (0.10) | 4.25 (0.15) | 7.54 (0.20) |

The η_H^T temperature dependence provides valuable information about the effects of hydration. Note in this connection that air-dry aminosilicas need to be kept out of the exiccator for 1–2 years to gain the properties of samples subjected to the heating–cooling cycle. The values of log η_H^T depend on $1/T$ linearly (except data for the highest studied temperature 323 K) that allowed us to estimate the thermodynamic parameters of reaction 37: $\Delta_r H^\circ \approx 10\text{--}20$ kJ mol⁻¹, $\Delta_r S^\circ \approx 175\text{--}200$ J mol⁻¹ K⁻¹ [119]. They differ appreciably from parameters for the analogous reactions in aqueous solutions [55]:

$$\Delta_r H^\circ(\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+) = -54 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r S^\circ(\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+) \approx 0$$

$$\Delta_r H^\circ(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_2 + \text{H}^+ = n\text{-C}_3\text{H}_7\text{NH}_3^+) = -57 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_r S^\circ(\text{NH}_3 + \text{H}^+ = \text{NH}_4^+) = 17 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

The great entropy increase in reaction 37 and its endothermic character are connected with the partial loss of water molecules from the hydration shells of counterions when they penetrate into the near-surface layer. The gain in energy that accompanies the protonization process is surpassed by the consumption of energy necessary to the dehydration of counterions. In addition, the protonization of amino groups loosens the arching structure of the grafted layer and also leads to the entropy increase. The peculiarity observed for the η_H values at 323 K and the insignificance of the homoconjugation reaction at this temperature are due to the full hydration of the surface groups at this temperature (counterions penetrate into the near-surface layer without the loss of the water molecules).

In investigation of the biographic energetic heterogeneity (Table 3), properties of aminosilicas are considered from another standpoint [90]. For samples with small surface concentrations (c_s) of amines, functions $p(\log K_H)$ are unimodal. This points to the similar microenvironment of fixed amines. When c_s reaches the value about 1.5–1.8 $\mu\text{mol m}^{-2}$, density functions $p(\log K_H)$ become bimodal with the first peak coinciding in the position with the peak of unimodal functions. The treat-



Equilibria on chemically modified silica surfaces

ment of aminosilicas with minor silanizing reagents (samples 4 and 13) does not affect appreciably the density functions. The density function for sample 14 with the uniform surface distribution of amines differs significantly from functions for other samples and tends to the Dirac δ -function. Exposing aminosilica samples to the heating–cooling cycle eliminates or decreases significantly the energetic heterogeneity.

Table 3 Characteristics of the energetic heterogeneity of aminosilica samples (293 K, ionic strength of solution is 0.1 mol L⁻¹).

| No. of sample | Groups of different basicity | | | |
|--|----------------------------------|----------|----------------------------------|----------|
| | Position of the $p(K_H)$ maximum | Fraction | Position of the $p(K_H)$ maximum | Fraction |
| Samples are not subjected to the heating–cooling cycle | | | | |
| 1 | 4.66 | 1.0 | | |
| 2 | 5.42 | 1.0 | | |
| 3 | 6.33 | 1.0 | | |
| 4 | 3.7 | 0.2 | 6.17 | 0.8 |
| 5 | ~4.8 | 0.4 | 5.78 | 0.6 |
| 6 | 4.76 | 0.15 | 7.08 | 0.85 |
| 7 | 4.42 | 0.3 | 7.25 | 0.7 |
| 8 | 6.50 | 0.26 | 8.46 | 0.74 |
| 9 | | | 7.50 | 1.0 |
| 10 | 4.77 | 0.4 | 7.43 | 0.6 |
| 11 | 5.65 | 0.2 | 6.96 | 0.8 |
| 12 | 3.6 | 0.32 | 6.94 | 0.6 |
| 13 | | | 7.11 | 1.0 |
| 14 | | | 6.08 | 1.0 |
| 15 | 6.08 | 0.3 | 7.35 | 0.7 |
| 16 | 5.28 | 0.25 | 7.50 | 0.75 |
| 17 | 4.58 | <0.15 | 7.85 | >0.85 |
| 18 | ~6 | 0.5 | 8.59 | 0.5 |
| 19 | 5.65 | <0.5 | >8.2 | >0.5 |
| Samples after the heating–cooling cycle | | | | |
| 3 | 6.84 | 1.0 | | |
| 8 | 7.81 | 1.0 | | |
| 9 | 6.92 | 1.0 | | |
| 10 | 6.79 | 1.0 | | |
| 12 | 4.23 | 0.15 | 6.91 | 0.85 |
| 17 | 4.85 | 0.08 | 7.95 | 0.92 |
| 18 | 6.60 | 0.2 | 7.67 | 0.8 |

The presence of two peaks on density functions $p(\log K_H)$ corroborates the conclusion about the formation of the non-random (island-like) surface topography of aminosilicas at high c_s . Inside-islands amino groups are grafted tightly, while the density of groups outside islands is low. Amino groups of the second type interact with surface silanol groups more readily, and their basicity is lower. Thus, the first peak of $p(\log K_H)$ characterizes the protolytic properties of amines outside the islands, whereas the second one corresponds to the “inside-island” groups. The obtained data (Table 3) indicate that amines are predominantly located inside islands. This phenomenon is due to a higher probability for new aminosilane molecule to be grafted near a previously immobilized molecule [5]. This explanation is in line with the existence of only one peak of density functions characterizing samples with low c_s . At low

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

c_s , islands only start to form and their differences from isolated groups are difficult to register. For these samples, the random topography is a good approximation. The treatment of aminosilicas with hydrophobizing agents, which interact only with residual silanols out of islands, does not affect grafted amines.

Interesting independent information about the state of the surfaces was obtained by probing aminosilicas with Reichardt's solvatochromic betaine indicators [129]. Aminosilicas 8, 12, and 14 have been probed by the standard Reichardt's indicator 2,6-diphenyl-4-(2,4,6-triphenylpyridinium-1-yl)phenolate (in aqueous solution $pK_a = 8.64$, in ethanol $\lambda_{max} = 550$ nm [130]); results are discussed in [131]. Reichardt's betaine indicators are widely used as molecular probes due to their high sensitivity to the state of media: even a slight change in its parameters changes position, shape, and width of the light absorption bands. The protonated form of the standard Reichardt's indicator does not absorb light in the long-wave region and exhibits no solvatochromic effect.

Very broad absorption bands with maxima at 600–700 nm were observed for samples 8 and 12 with the deposited probe. This is evidence that grafted amino groups are situated in the near-surface layer in such a manner that, at least, part of the indicator molecules exist in the neutral form. The big width of the absorption bands indicates the diverse microenvironment of the probe in the near-surface layer. Spectra of the probe sorbed by samples 12 and 14 have additional maxima at 450–500 nm that point to the existence of surface regions with substantially different polarities and acidities. At the same time, narrower bands in the absorption spectra of sample 14, which has amino groups uniformly distributed on the surface, testify that the diversity of the microenvironment of adsorbed probes diminishes. One of the most important results is the fact that the color of the sorbed probe appears only after the surface concentration of the indicator exceeds some threshold value in the range 0.02–0.06 $\mu\text{mol m}^{-2}$. This corroborates the existence of regions with different acidities of the near-surface layer. At low surface concentrations, molecules of indicator cover surface regions with higher acidity and are transformed into the protonated (non-absorbing) form. Regions with lower acidity are covered only in the second turn. Similar results have been reported in [132]: the standard Reichardt's indicator adsorbed on a silica gel surface modified with *n*-propylamine absorbs visible light only when its concentration exceeds 0.08 $\mu\text{mol m}^{-2}$.

Results of probing aminosilicas with H^+ ions and Reichardt's betaine indicators may be summarized as follows:

- the non-ideal sorption of H^+ ions by aminosilicas is described adequately with the account of the homoconjugation of grafted amines and their energetic heterogeneity;
- the non-random (island-like) topography of the aminosilica surfaces and the interaction of grafted amines with residual surface silanols are the main factors affecting the structure of the near-surface layer and its polarity and acidity;
- the protonization of grafted amines is accompanied by the strong binding of counterions from a bulk solution;
- grafting results in the decrease of the amine basicity due to their interactions with the residual surface silanols; logarithms of the apparent protonization constants increase approximately linearly with the increase of the surface concentration of grafted amines; and
- the protonization reactions are endothermic and proceed with the increase of entropy due to peculiarities of the hydration state of the near-surface layer.

Some important phenomena were revealed in investigating the complex formation of transition-metal ions with grafted organic bases [monodentate amines, ethylenediamine (En), diethylenetriamine (Dien), 1,10-phenantroline (Phen), 2,2'-bipyridyl (Bipy), 2- and 8-aminomethylquinoline (2- and 8-AMQ)] [4,61,70,72,114,133–140].

Bis-complexes MQ_2 (M is a metal ion, charges are omitted) are predominantly formed on silica surfaces modified by monodentate amines (data for Cu^{2+} complexes are presented in Table 4 as an example). When the surface is hydrated completely, these complexes turn into complexes MQ. Thus-



Equilibria on chemically modified silica surfaces

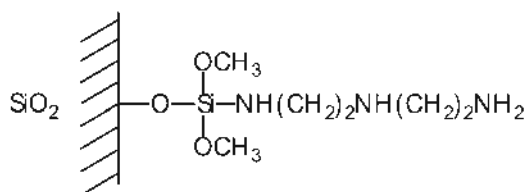
found composition of the fixed complexes is verified using their UV- and ESR-spectra. Stability constants of fixed complexes are close to stability constants of analogs in solutions and do not depend on the surface concentration of amines. In contrast to the complex formation reactions in solutions [141], reactions on surfaces are endothermic [142]. The order of stability constants corresponds to the Irving–Williams row: $\text{Co}^{2+} \approx \text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$.

Table 4 Logarithms of the apparent heterogeneous stability constants of the Cu(II) complexes with grafted monodentate amines (293 K, ionic strength of solution is 0.1 mol L⁻¹).

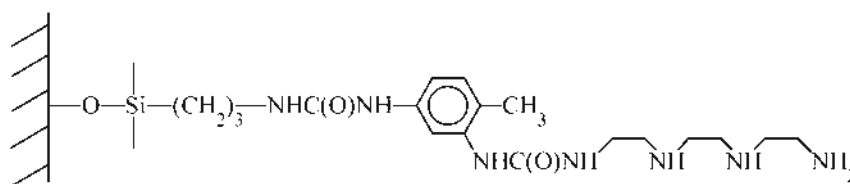
| No. of sample | Samples are not subjected to the heating–cooling cycle | | Samples after the heating–cooling cycle |
|---------------|---|--|---|
| | $\log \beta_1(\text{Cu}^{2+} + \text{Q} = \text{CuQ}^{2+})$ | $\log \beta_2(\text{Cu}^{2+} + 2\text{Q} = \text{CuQ}_2^{2+})$ | $\log \beta_1(\text{Cu}^{2+} + \text{Q} = \text{CuQ}^{2+})$ |
| 2 | | 7.75 (0.05) | |
| 5 | | 7.92 (0.04) | |
| 6 | | 7.90 (0.02) | 3.93 (0.10) |
| 7 | | 7.60 (0.20) | |
| 8 | | 7.83 (0.04) | |
| 9 | | 9.20 (0.10) | |
| 14 | | 7.18 (0.04) | |
| 10 | 3.68 (0.04) | | 4.11 (0.03) |
| 11 | | 7.54 (0.01) | 3.91 (0.02) |
| 12 | 4.23 (0.03) | | 4.46 (0.03) |
| 15 | | 9.03 (0.05) | |
| 17 | 4.24 (0.08) | | |
| 18 | | 8.63 (0.07) | 4.53 (0.02) |
| I | | 6.97 | |
| II | | 6.98 | |
| III | | 6.70 | |
| IV | | 8.15 | |

I–IV: Silicas with grafted *n*-propylamine [97]; I, II: Silochromes C-80, $c_s = 0.825$ and $2.66 \mu\text{mol m}^{-2}$, correspondingly; III: Silica gel, $c_s = 4.78 \mu\text{mol m}^{-2}$; IV: Silochrome C-120, $c_s = 5.58 \mu\text{mol m}^{-2}$.

The comparative study of metal ions binding by different silica samples with grafted En and Dien clarified the influence of the leg type on the complexation [61,133,138]. For instance, when Dien is attached to the silica surface with a short leg



complex CuDien^{2+} with $\log \beta_1 = 9.80 \pm 0.10$ is formed. When Dien is attached with a longer leg



Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

complex CuDien_2^{2+} is formed with $\log \beta_2 = 5.88 \pm 0.13$. In the latter case, Dien behaves as a bidentate ligand that is evident from the identity of UV-vis spectra of immobilized complexes CuEn_2^{2+} and CuDien_2^{2+} and the closeness of their stability constants.

An interesting finding is the coexistence of different complexes on the surface. For instance, Cu^{2+} forms complex CuEn^{2+} , and in slightly acidic medium a less stable complex CuHEN^{3+} starts to form; complexes $[\text{CoEn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ with a distorted octahedral configuration and $[\text{CoEn}(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ with the tetrahedral configuration also coexist on the surface [140].

The influence of solvents on the composition and stability of fixed complexes is a peculiar point. When silicas with grafted mono- and bidentate ligands adsorb metal salts from polar solvents (in which these salts are dissociated substantially), or salts have anions unable to form anionic metal complexes (such as perchlorate ions), *bis*-complexes MQ_2 are predominantly formed. Results of simulation performed with the aid of models of chemical reactions and fixed bidentate centers (Tables 5 and 6) [61] point to the pronounced negative cooperativity effects. Also, stability constants of fixed complexes are decreased significantly as compared to their analogs in solutions. The preferred formation of *bis*-complexes is quite clear with the account of small distances between ligands within islands (island-like topography of the surfaces) and the formation of hydrogen bonds between grafted bases and surface residual silanols via the nitrogen donor atoms (Fig. 3). The presence of hydrogen bonds decreases the complexing ability of the ligands. At the same time, the *bis*-complexes are formed without any significant change of ligand positions, and in some cases are stabilized by the coordination bonds between the metal ion and the surface silanol groups. The negative cooperativity effect (low stability of complexes of equimolar M:Q composition) is accounted by the fact that ligands within islands are grafted tightly and the formation of complexes requires their partial detachment.

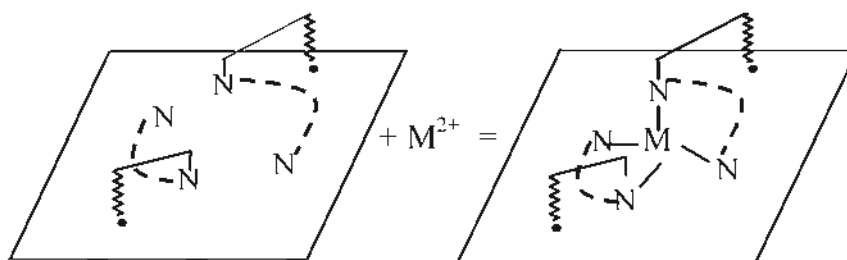


Fig. 3 Schematic representation of formation of *bis*-complexes without detachment of the grafted reagents from the surface.

It was revealed also that, in contrast to solution equilibria, the stability constants of fixed complexes are affected mainly by the acceptor rather than donor properties of a solvent, and corresponding linear correlations were found [61]. For example, $\log \beta_2 \left(\text{CuCl}_i^{(2-i)+} + 2\overline{\text{Bipy}} = \overline{[\text{Cu}(\text{Bipy})_2]} \text{Cl}_i^{(2-i)+} \right) = 9.1 + 1.6 E^{\text{N}}$, where $i = 0, 1, 2$ depending on a solvent (see notes to Table 5), E^{N} is the normalized Dimroth-Reichardt E_{T} -value [143,144] (the linear correlation of E_{T} and Gutmann's acceptor numbers was reported [130,145] that allows us to consider E_{T} as the measure of the acceptor ability of a solvent). The relatively lower stability of complexes in solvents with low E^{N} is due to the interactions of the grafted reagents with nondissociated chlorides; as a result of this reaction, chloride ions are driven, at least partially, from the inner to the outer sphere of the coordination compound.



Equilibria on chemically modified silica surfaces

Table 5 Results of simulation of complexation equilibria on silica surfaces modified by Phen and Bipy with the aid of the model of chemical reactions.^a

| Solvent | Logarithms of heterogeneous stability constants ^b | | | | | | | |
|---------|--|---|--|---|--|---|--|---|
| | $\text{Cu}(\text{Bipy})_2\text{Cl}_i^{(1-0)+}$ | $[\text{Cu}(\text{Bipy})_2][\text{CuCl}_4]$ | $\text{Co}(\text{Bipy})_2\text{Cl}_i^{(2-1)+}$ | $[\text{Co}(\text{Bipy})_2][\text{CuCl}_4]$ | $\text{Cu}(\text{Phen})_2\text{Cl}_i^{(2-1)+}$ | $[\text{Cu}(\text{Phen})_2][\text{CuCl}_4]$ | $\text{Co}(\text{Phen})_2\text{Cl}_i^{(2-1)+}$ | $[\text{Co}(\text{Phen})_2][\text{CuCl}_4]$ |
| Acn | | 16.06 (0.15) | | | | | | 16.26 (0.10) |
| AcI | 9.82 (0.02) | 13.41 (0.11) | 9.39 (0.25) | 15.91 (0.20) | | 21.3 (0.3) | | 15.02 (0.20) |
| PC | 10.21 (0.01) | 13.77 (0.04) | 9.43 (0.03) | 12.2 (0.4) | | 16.4 (0.20) | 9.55 (0.20) | 14.79 (0.15) |
| DMFA | 9.47 (0.03) | | | | 9.50 (0.05) | 14.50 (0.20) | 9.95 (0.15) | 13.18 (0.10) |
| Meth | 10.54 (0.15) | 14.82 (0.15) | 9.76 (0.04) | | | | | |
| DMSO | 19.25 (0.06) | | 8.71 (0.03) | | 9.73 (0.03) | | 9.32 (0.03) | |
| Water | 10.63 (0.03) | | 10.51 (0.03) | | | | | |

^aThe following reactions were included into the models $2\text{MCl}_2 + 2\text{Q} = [\text{MQ}_2][\text{MCl}_4]$, $\text{MCl}_i^{(2-i)+} + 2\text{Q} = \text{MQ}_2\text{Cl}_i^{(2-i)+}$, $i = 2$ for acetone (Acn), acetonitrile (AcI), and 1,2-propanediol (PC); $i = 0$ for water and dimethylsulfoxide (DMSO); $i = 0, 1, 2$ for dimethylformamide (DMFA) and methanol (Meth), Q is Phen or Bipy.

^bFor the correct comparison of data for different solvents, the reactant concentrations were expressed in molar fractions in calculating stability constants.

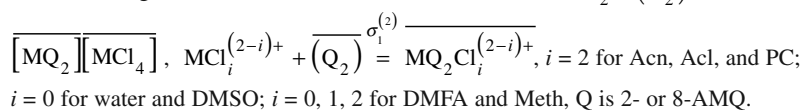
Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

Table 6 Results of simulation of complexation equilibria on silica surfaces modified by 2- and 8-AMQ with the aid of the model of fixed bidentate centers.^a

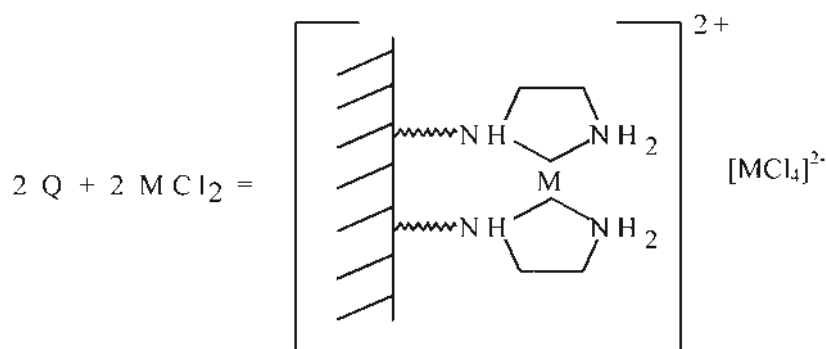
| Solvent | Logarithms of heterogeneous stability constants | | | |
|---------|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | CuCl ₂ -2-AMQ | | CuCl ₂ -8-AMQ | |
| | log σ ₁ ⁽²⁾ | log σ ₂ ⁽²⁾ | log σ ₁ ⁽²⁾ | log σ ₂ ⁽²⁾ |
| Acl | 3.74 (0.20) | 7.06 (0.15) | 4.00 (0.08) | 6.79 (0.10) |
| PC | 3.71 (0.09) | 7.13 (0.08) | 3.31 (0.10) | 6.47 (0.07) |
| Meth | 4.73 (0.04) | 6.82 (0.06) | | |
| DMFA | 3.70 (0.06) | ~5 (0.7) | 2.94 (0.11) | 4.25 (0.4) |
| DMSO | 3.90 (0.10) | | 2.73 (0.04) | |
| Water | 3.08 (0.05) | | 2.47 (0.04) | |

| | CoCl ₂ -2-AMQ | | CoCl ₂ -8-AMQ | |
|------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | log σ ₁ ⁽²⁾ | log σ ₂ ⁽²⁾ | log σ ₁ ⁽²⁾ | log σ ₂ ⁽²⁾ |
| | Acn | 3.64 (0.09) | 7.22 (0.04) | 3.9 (0.3) |
| Acl | 4.95 (0.20) | 8.23 (0.20) | 3.93 (0.10) | 7.33 (0.15) |
| PC | | | 3.56 (0.20) | ~6 (0.4) |
| Meth | 2.95 (0.03) | | | |
| DMFA | 3.67 (0.06) | | 2.79 (0.06) | |
| DMSO | 2.58 (0.05) | | 2.64 (0.03) | |

^aThe following reactions were included into the models $2MCl_2 + \overline{(Q_2)}^{\sigma_2^{(2)}} =$



When metal chlorides are adsorbed from solvents with low polarity and acceptor ability, fixed complexes of composition $M_2Q_2Cl_4$ are formed [133]. Since the absorption bands with maxima at ~1000 nm, characteristic for tetrachloro anionic metal complexes, were detected, it was concluded that the formation of coordination compounds on the surface was accompanied by the $[MCl_4]^{2-}$ fixation in the form of counterions, for instance

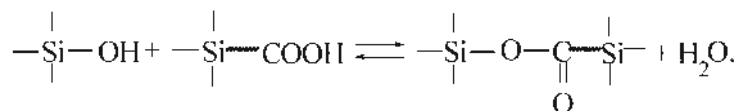
**PROPERTIES OF ACIDS GRAFTED ON SILICA SURFACES**

Many-years investigations of carbonic acids grafted on silica surfaces [95,96,146,147] did not provide clear understanding of factors affecting their protolytic and complexing properties because different ex-



Equilibria on chemically modified silica surfaces

perimental techniques gave significantly different results. Hydrogen bonds between carboxylic and silanol groups do not arise, and the interaction takes place only in vacuum at 140 °C [147]:



Thus, it is difficult to achieve the arching structures on the surface of carboxyl-containing silicas and the strong fixation of counterions.

To understand better the main features of these objects, a detailed study of macroporous silica with the grafted propionic acid (specific concentration 0.20 mmol g⁻¹) was performed [148]. The pH-metric titration of suspensions of the material in aqueous solutions of NaCl, NaNO₃, Na₂SO₄, and KNO₃ by an alkali solution was performed. Logarithms of apparent dissociation constants (K^α) were estimated as

$$\log K^\alpha = -\text{pH} + \lg \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (39)$$

where the degree of ionization $\alpha = [\text{Q}^-]/t(\text{HQ})$. For background electrolytes KNO₃ and Na₂SO₄, the values of K^α do not depend on α , for NaCl K^α increases in the range $0 < \alpha < 0.5$, and for NaNO₃ the values of K^α decrease with the increase of α (Fig. 4). Such different tendencies observed for the 1:1 electrolytes make it impossible to attribute the detected cooperative effects to the electrostatic interactions.

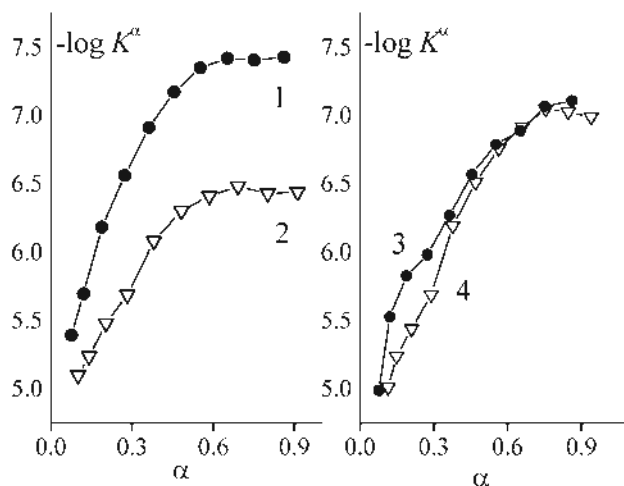


Fig. 4 Dependencies of $\log K^\alpha$ on α . Background electrolytes: 0.10 mol L⁻¹ NaCl (1); 0.75 mol L⁻¹ NaCl (2); 0.10 mol L⁻¹ NaNO₃ (3); 0.30 mol L⁻¹ NaNO₃ (4).

Experimental data are adequately described with the model of chemical reactions, which includes reactions of two types



Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

where Cat^+ is a counterion and χ and ω are the equilibrium constants. Besides, to take into account the electrostatic effects, the volume of the adsorption (near-surface) layer V_{ads} was permitted to depend on α^* :

$$V_{\text{ads}} = k \cdot \alpha_\gamma \quad (42)$$

where k is a constant. It was shown that

$$\log K^\alpha = B - (1 - \gamma) \cdot \log \alpha \quad (43)$$

where $B = \log \frac{\omega \cdot t(\text{Cat}^+) \cdot k}{t(\text{HQ}) \cdot a}$, $t(\text{Cat}^+)$ is the initial (total) molar concentration of the counterions, $t(\text{HQ})$

is the specific concentration of carboxyl groups, a is the weight of the material. At fixed a and $t(\text{Cat}^+)$, coefficient B is constant, and the linear dependence between $\log K^\alpha$ and $\log \alpha$ exists. In testing the model for background electrolytes NaCl and NaNO₃, it was demonstrated that $\log K^\alpha$ depends linearly on $\log \alpha$ in the range $-1.2 < \log \alpha < 0$ (correlation coefficients $r = 0.97\text{--}0.995$, see Fig. 5), $\gamma \approx -1$, and

$$V_{\text{ads}} \approx k/\alpha \quad (44)$$

Most likely, expression 44 is valid only in a certain range of α . The general expression should take into account both the increase of V_{ads} with the increase of the surface concentration of charged groups and its decrease due to the exclusion of water molecules from the near-surface layer by penetrating counterions. The results of simulations are summarized in Table 7. From the concentration dependence of mixed equilibrium constants χ , the thermodynamic constants χ^T were estimated, $\log \chi^T$ were equal to -4.82 (Na₂SO₄) and -4.85 (KNO₃).

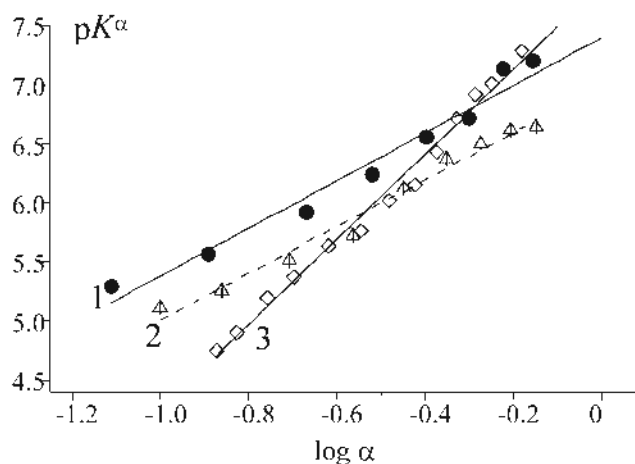


Fig. 5 Dependencies of $\log K^\alpha$ on $\log \alpha$. Background electrolytes: 0.05 mol L⁻¹ NaCl (1); 0.75 mol L⁻¹ NaCl (2); and 0.50 mol L⁻¹ NaNO₃ (3).

*The V_{ads} value was earlier supposed to depend on the specific surface area [61], the solution volume (in the presence of the long-range action [149]), and the bulk concentration of a sorbate [150].



Equilibria on chemically modified silica surfaces

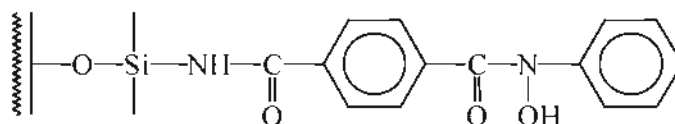
Table 7 Parameters of the model of chemical reactions for protolytic equilibria of grafted propionic acid.

| $t(\text{M}^+)$, mol L ⁻¹ | $-\log \omega^a$ | $-\log \chi$ | $t(\text{M}^+)$, mol L ⁻¹ | $-\log \omega^a$ | $-\log \chi$ |
|--|------------------|--------------|--|------------------|--------------|
| Background electrolyte Na ₂ SO ₄ | | | Background electrolyte NaCl | | |
| 0.05 | 4.1 (0.4) | 4.77 (0.09) | 0.05 | 5.71 (0.07) | |
| 0.10 | | 4.69 (0.06) | 0.10 | 6.26 (0.05) | |
| 0.25 | | 4.71 (0.03) | 0.25 | 6.14 (0.10) | |
| 0.40 | | 4.93 (0.08) | 0.40 | 6.54 (0.08) | |
| 0.60 | | 5.53 (0.14) | 0.60 | 6.75 (0.02) | |
| 0.75 | | 5.52 (0.08) | 0.75 | 6.42 (0.07) | |
| 1.00 | | 5.60 (0.09) | 1.00 | | 5.00 (0.05) |
| Background electrolyte KNO ₃ | | | Background electrolyte NaNO ₃ | | |
| 0.05 | 3.3 (0.5) | 4.77 (0.15) | 0.10 | 5.78 (0.04) | |
| 0.10 | | 4.12 (0.08) | 0.25 | 6.28 (0.08) | |
| 0.25 | | 3.81 (0.10) | 0.30 | 6.17 (0.08) | |
| 0.40 | | 4.28 (0.09) | 0.50 | 5.71 (0.08) | |
| 0.60 | | 4.16 (0.11) | 0.60 | 6.06 (0.10) | |
| 0.75 | | 4.40 (0.01) | 1.00 | 5.81 (0.01) | |
| 1.00 | | 4.48 (0.11) | | | |

^aCalculated for $k = 3 \cdot 10^{-5}$ L.

When carboxyl groups dissociate, counterions are fixed strongly near the charged surface groups or migrate freely in the near-surface layer depending on type and concentration of the background electrolyte. The different behavior of counterions supplied by background electrolytes of the same type (free movement in the case of NaCl and NaNO₃, strong fixation in the case of KNO₃) originates from the differences in the hydration shells of Na⁺ and K⁺ ions. The hydration numbers of Na⁺ were found to be 5 to 9, while for K⁺ the values 2 to 5 were reported; the standard enthalpies of hydration were estimated as -430 to -470 kJ mol⁻¹ for Na⁺ and -340 to -405 kJ mol⁻¹ for K⁺ [151]. Due to the great size of the hydrated Na⁺ cation, interactions of ionized carboxyl groups with counterions is weakened, and counterions become mobile, while in the case of smaller K⁺ ions the electrostatic interactions are able to keep counterions near charged surface centers. As follows from the models of the double electric layer (DEL) [149], the increase of the cation and/or anion charges at the same equivalent concentrations gives rise to the drastic decrease of the DEL width. So, when NO₃⁻ and Cl⁻ ions are replaced by SO₄²⁻ ions, the width of DEL decreases, and cations Na⁺ and K⁺ lose their mobility.

Whereas grafting does not affect the strength of carboxylic acids, the results of some early works allow us to suppose that very weak acids become stronger [152]. To elucidate this question, properties of Silochrome and Aerosil samples modified with *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxylamine (BPHA)



were investigated [153]. The protolytic properties of the surface groups were studied at 293 K and concentrations of the background electrolyte KCl in the range 0.1 to 1 mol L⁻¹. The grafted BPHA groups differed significantly in their acidity (Fig. 6), the shape of density functions being independent on the ionic strength. These facts can be understood with the account of the chemical heterogeneity of surfaces resulting from the incomplete transformation of amino groups into the target BPHA groups. The small-

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

est dissociation constants ($7 < pK_a < 9$) characterize the BPHA molecules grafted inside the islands with a rather high degree of transformation. The acidity of these BPHA molecules is the same as that of native analogs ($pK_a = 8-9$) [154]. Some of the BPHA molecules are surrounded by grafted amines. Thus, the near-surface layer resembles, to a degree, basic solvents; BPHA dissociates easier; and $pK_a < 5$. At last, about one-quarter of BPHA molecules are out of islands and are characterized by $pK_a = 5-7$.

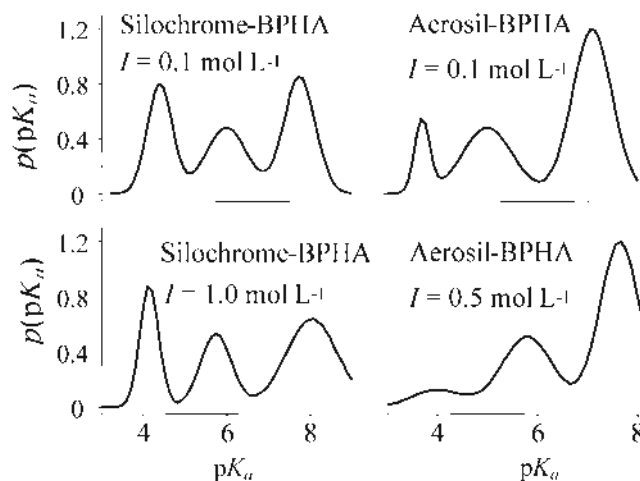
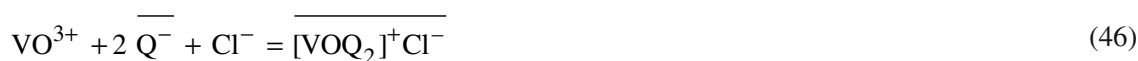


Fig. 6 Distributions of grafted BPHA molecules in the pK_a values.

The dependence of the adsorption of metal salts on pH (Fig. 7) was the base for the determination of the composition and stability of fixed complexes. While in aqueous solutions metal ions form complexes including one, two, or three BPHA anions, the composition of complexes on the surface is much poorer: predominantly equimolar complexes are formed. The complexation reactions are as follows:



where $M^{x+} = Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Pb^{2+}$, and Fe^{3+} , Q^- is the BPHA anion,



The relationship between $\log \beta_{11}$ and logarithms of constants of equilibria in water–dioxane mixtures (volume fraction of dioxane 50 %) at 298 K is practically linear:

$$\log \beta_{11} = \log \beta(\text{solution}) - 2.9 \quad (48)$$

Therefore, the immobilization results not only in the degeneration of the stoichiometry of complexes, but also in the decrease of their thermodynamic stability.



Equilibria on chemically modified silica surfaces

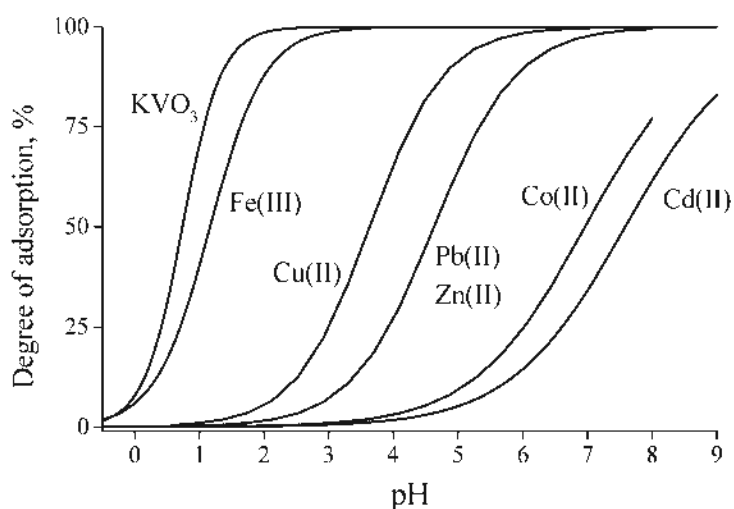


Fig. 7 Examples of adsorption isotherms of metal ions (Silochrome-BPHA; 293 K).

PROPERTIES OF AMPHOLYTES GRAFTED ON SILICA SURFACES

Basicity of grafted amines is decreased in comparison with native analogs because of the interaction with residual silanol groups; acidity of very weak acids, such as BPHA, is increased in the presence of unmodified surface amino groups. The question arises: Is it possible for species containing simultaneously basic and acidic groups to retain their protolytic and complexing properties at grafting? To answer this question, such grafted ampholytes as iminodiacetic acid (IDA), aminophosphonic acid (APA), and several aminodiphosphonic acids (ADPA) were studied by means of QPCA [155–160].

In the region of $\text{pH} < 8$, when the silica support remains stable, the adequate fit of the pH-titration data was provided by the model, taking into account only the first step ionization of IDA (H_2Q):



the calculated $\text{p}K_{a1}$ values at 293 K being equal to 2.28 ± 0.05 , 2.25 ± 0.05 , 2.70 ± 0.05 , and 3.14 ± 0.03 for ionic strengths of solution 0.10, 0.25, 0.50, and 1.00 mol L^{-1} , respectively. These values are close to $\text{p}K_{a1}$ of native analogs in aqueous solutions [161]. The compositions of iminodiacetate-metal ion complexes are the same as in solutions, though grafting decreases the difference between the stability constants of complexes formed by different metals.

Approximately the same results were obtained for silicas with grafted APA: fixation of the acid does not change its protolytic properties: $\text{p}K_{a1} = 5.41$ vs. $\text{p}K_{a1} = 5.31$ in aqueous solution [154]. At the same time, the adequate description of the experimental data required to include in the model the homoconjugation reaction describing the interactions of neighboring fixed species which are evidence of the island-like topography of grafting.

The ADPA- SiO_2 samples were prepared from aminosilicas by surface-assembling reactions, the yield of which never reaching 100%. The degree of transformation of surface amines to ADPA (τ , %) varied from 60 to 90%. The dissociation constants of grafted ADPA are decreased significantly in comparison with the corresponding values for analogs in aqueous solutions. The higher the step of dissociation, the greater the difference. For instance, for grafted aminodi(methylphosphonic) acids, $\text{p}K_{a1} < 2.6$; $\text{p}K_{a2} = 5.2\text{--}6.2$; $\text{p}K_{a3} = 7.3\text{--}8.2$, while for its homogeneous analog, *N*-ethyliminodi(methylphosphonic) acid, $\text{p}K_{a2} = 4.68$ and $\text{p}K_{a3} = 5.92$ [162]. No correlation was found between $\text{p}K_a$ and the surface con-

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

centrations of ADPA (in contrast to a linear dependence observed for aminosilicas). But the influence of the residual amino groups was revealed: there is a linear correlation between pK_{a2} and τ :

$$pK_{a2} = 8.8 - 0.04\tau \quad (50)$$

It can be estimated from the above equation that $pK_{a2} = 4.8$ in the ideal case of the complete transformation of surface amino groups to ADPA. This value is very close to pK_{a2} for the native analog, which suggests no significant chemical interactions between grafted ADPA and silanols and means that no other physical phenomena reduce the acidity of bonded groups except their interaction with residual amines. Similar analysis of pK_{a3} values shows their correlation with the concentration of surface silanols.

AP and ADPA form stable complexes with *s*-, *p*-, *d*- and *f*-metal ions, including protonated and polynuclear ones; complexes of rare-earth and many transition metals are insoluble [162–164]. The dependencies of adsorption of metal ions by different APA-SiO₂ and ADPA-SiO₂ samples on pH and initial concentrations of reagents were the source for the determination of stoichiometric composition (Table 8) and heterogeneous stability constants of fixed complexes.

Grafted APA and ADPA form complexes with the equimolar amounts of acids and metal ions, complexes with Fe(III), Cu(II), Pb(II), and *f*-metal ions being the most stable. As distinct from the complexation in solutions, polynuclear complexes are not formed. The fixed ADPA complexes are more stable than their analogs in solutions. Though the information about stability of complexes formed by ADPA in solutions is rather poor, the existence of correlation between stability constants of fixed complexes and their soluble analogs was reported [155]. The decrease of the ADPA dissociation constants and the increase of stability of metal ion complexes were attributed to the interaction of grafted acids with residual amino groups. ADPA protonates amino groups (which become the “surface counterions”). Thus, additional (in comparison with native analogs in solutions at the same pH) negative charges appear in fixed ADPA groups.

Table 8 Stoichiometric compositions of APA and ADPA complexes fixed on silica surface.

| | APA (H ₂ Q) | ADPA (H ₄ Q) |
|------------|--|--|
| Metal ions | La ³⁺ , Cd ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ | La ³⁺ , Cd ²⁺ , Mn ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ |
| Complexes | MHQ *, M(HQ) ₂ , MQ * | MH ₂ Q *, MHQ, M(H ₂ Q) ₂ *, M(HQ) ₂ |

M: metals. Complex charges are omitted. Symbol * denotes the dominating complexes.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are deeply indebted to Prof. Alexander Korobov for his great help in preparing this manuscript.

REFERENCES

1. D. E. Leyden, G. H. Luttrell. *Anal. Chem.* **47**, 1612 (1973).
2. J. W. Burgraf, D. S. Kendall, D. E. Leyden, F. J. Pern. *Anal. Chim. Acta* **129**, 19 (1981).
3. Y. Gushikem, M. A. A. da Silva. *J. Colloid Interface Sci.* **107**, 81 (1985).
4. V. V. Skopenko, V. N. Zaitsev, Yu. V. Kholin, A. A. Bugaevskii. *Russ. J. Inorg. Chem.* **32**, 970 (1987).
5. V. A. Tertykh, L. A. Belyakova. *Chemical Reactions Involving Silica Surface*, Naukova Dumka, Kiev (1991).
6. A. Mottula, J. R. Steinmetz (Eds.). *Chemically Modified Surfaces*, Elsevier, Amsterdam (1992).

*Equilibria on chemically modified silica surfaces*

7. J. F. Biernat, P. Konieczko, B. J. Tarbet, J. S. Bradshaw. *Separation and Purification Methods*, Marcel Decker, New York, **23**, 77 (1994).
8. J. J. Pesek, M. T. Matuska, R. R. Abuelafya (Eds.). *Chemically Modified Surfaces. Recent Developments*, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1996).
9. A. Dabrowski, V. A. Tertykh (Eds.). *Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents*, Elsevier, Amsterdam (1996).
10. J. P. Blitz, C. B. Little (Eds.). *Fundamentals and Applied Aspects of the Chemically Modified Surfaces*, Royal Society of Chemistry, London (1999).
11. G. V. Lisichkin (Ed.). *Chemistry of Grafted Surface Compounds*, Fizmatlit, Moscow (2003).
12. A. Walcarius, V. Ganesan. *Langmuir* **22**, 469 (2006).
13. A. R. Cestari, E. F. S. Vieira, E. C. N. Lopes, R. G. da Silva. *J. Colloid Interface Sci.* **272**, 271 (2004).
14. N. R. E. N. Impens, P. van der Voort, E. F. Vansant. *Microporous Mesoporous Mater.* **28**, 217 (1999).
15. A. P. Wight, M. E. Davis. *Chem. Rev.* **102**, 3589 (2002).
16. P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra. *Talanta* **62**, 1005 (2004).
17. R. M. Barabash, T. V. Kovalchuk, V. N. Zaitsev, H. Sfihi, J. Fraissard, *J. Phys. Chem. A* **107**, 4497 (2003).
18. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck. *Nature* **359**, 710 (1992).
19. C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol-Gel Science*, Academic Press, San Diego (1990).
20. M. A. Wahab, I. Imae, Y. Kawakami, C.-S. Ha. *Chem. Mater.* **17**, 2165 (2005).
21. A. K. Trofimchuk, V. A. Kuzovenko, I. V. Mel'nik, Yu. L. Zub. *Russ. J. Appl. Chem.* **79**, 229 (2006).
22. M. Etienne, A. J. C. Moreira, Y. Gushikem. *Anal. Chim. Acta* **176**, 2263 (1985).
23. P. N. Nesterenko, O. S. Zhukova, O. A. Shpigun, P. Jones. *J. Chromatogr., A* **813**, 47 (1998).
24. P. N. Nesterenko, M. J. Shaw, S. J. Hill, P. Jones. *Microchem. J.* **62**, 58 (1999).
25. M. K. Richmond, S. L. Scott, H. Alper. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 10521 (2001).
26. J. Clark, D. Macquarrie (Eds.). *Handbook of Green Chemistry and Technology*, Blackwell Science, Oxford (2002).
27. G. Zaitseva, Y. Gushikem, E. S. Ribeiro, S. S. Rosatto. *Electrochim. Acta* **47**, 1469 (2002).
28. M. M. Collinson. *Trends Anal. Chem.* **21**, 30 (2002).
29. E. S. Ribeiro, S. S. Rosatto, Y. Gushikem, L. T. Kubota. *J. Sol. State Electrochem.* **7**, 665 (2003).
30. A. Walcarius. *Talanta* **59**, 1173 (2003).
31. A. Walcarius, M. Etienne, S. Sayen, B. Lebeau. *Electroanalysis* **15**, 414 (2003).
32. L. Bois, A. Bonhommé, A. Ribes, B. Pais, G. Raffin, F. Tessier. *Colloids Surf., A* **221**, 221 (2003).
33. V. N. Zaitsev. *J. Anal. Chem.* **58**, 612 (2003).
34. G. P. Knowles, J. V. Graham, S. W. Delaney, A. L. Chaffee. *Fuel Process. Technol.* **86**, 1435 (2005).
35. H. Yoshitake, E. Koiso, H. Horie, H. Yoshimura. *Microporous Mesoporous Mater.* **85**, 183 (2005).
36. X. Wang, K. S. K. Lin, J. C. C. Chan, S. Cheng. *J. Phys. Chem. B* **109**, 1763 (2005).
37. A. Walcarius, D. Mandler, J. A. Cox, M. Collinson, O. Lev. *J. Mater. Chem.* **15**, 3663 (2005).
38. O. V. Gluschenko, E. S. Yanovska, O. Yu. Kichkiruk, V. A. Tertykh. *Funct. Mater.* **13**, 265 (2006).
39. M. M. Hassanien, S. A.-E.-S. Khaled. *Talanta* **68**, 1550 (2006).
40. L. He, C.-S. Toh. *Anal. Chim. Acta* **556**, 1 (2006).
41. V. S. Tripathi, V. B. Kandimalla, H. Ju. *Sens. Actuators, B* **114**, 1071 (2006).
42. O. Zaporozhets, O. Gawer, V. Sukhan. *Colloids Surf., A* **147**, 273 (1999).
43. A. Krysztafkiewicz, S. Binkowski, T. Jesionowski. *Appl. Surf. Sci.* **199**, 31 (2002).
44. R. P. Linnik, O. A. Zaporozhets. *Anal. Bioanal. Chem.* **375**, 1083 (2003).

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

45. E. F. Vansant, P. Van der Voort, K. C. Vrancken. *Characterisation and Chemical Modification of the Silica Surface*, Amsterdam, Elsevier (1995).
46. V. N. Zaitsev. *Complexing Silicas: Synthesis, Structure of Bonded Layer and Surface Chemistry*, Folio, Kharkov (1997).
47. A. Y. Fadeev, Yu. V. Kazakevich. *Langmuir* **18**, 2665 (2002).
48. C. J. Brinker, G. W. Scherer. *Sol–Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol–Gel Processing*, Academic Press, San Diego (1990).
49. M. A. Wahab, W. Guo, W.-J. Cho, C.-S. Ha. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **27**, 333 (2003).
50. D. R. Azolin, C. C. Moro, T. M. H. Costa, E. V. Benvenutti. *J. Non-Cryst. Solids* **337**, 201 (2004).
51. W. Cheng, Z. Zhou, W. Miao, H. Chen, B. Huang, T. Tang. *Mater. Lett.* **60**, 1843 (2006).
52. N. Kurnakov. *Usp. Fiz. Nauk* **IV**, 339 (1924).
53. (a) D. Mendeleev. *Compounds of Ethyl Alcohol with Water*. In *Collected Works*, AN SSSR Publishing, Leningrad, **4**, 414 (1937); (b) D. Mendeleev. *Investigation of Aqueous Solutions by Specific Gravity*, St. Petersburg (1887).
54. (a) V. Ya. Anosov, M. I. Ozerova, Yu. Ya. Fialkov. *Fundamentals of Physicochemical Analysis*, Nauka, Moscow (1976); (b) Yu. Ya. Fialkov. *Physicochemical Analysis of Liquid Systems and Solutions*, Naukova Dumka, Kiev (1992).
55. (a) The IUPAC Stability Constants Database, SC-Database and Mini-SCDatabase (<<http://www.acadsoft.co.uk/scdbase/scdbase.htm>>); (b) NIST Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes: Version 8.0 (<<http://www.nist.gov/srd/nist46.htm>>).
56. M. Meloun, J. Havel, E. Högfeltd. *Computation of Solution Equilibria. A Guide to Methods in Potentiometry, Extraction and Spectrophotometry*, Ellis Horwood, Chichester (1987).
57. A. E. Martell, R. J. Motekaitis. *The Determination and Use of Stability Constants*, VCH, Weinheim (1988).
58. R. B. Hancock. *Analyst* **122**, 51R (1997).
59. M. Beck, I. Nagypal. *Chemistry of Complex Equilibria*, Akademiai Kiado, Budapest (1989).
60. A. I. Lesnikovich, S. V. Levchik. *Correlations in Modern Chemistry*, Universitetskoe, Minsk (1989).
61. Yu. V. Kholin. *Quantitative Physicochemical Analysis of Complexation in Solutions and on the Surface of Complexing Silicas: Meaningful Models, Mathematical Methods and their Application*, Folio, Kharkov (2000).
62. Y. A. Kokotov. *Zh. Fiz. Khim.* **69**, 2249 (1995).
63. A. A. Lopatkin, A. V. Vernov. *Zh. Fiz. Khim.* **69**, 2253 (1995).
64. V. B. Fainerman, D. Vollhardt. *J. Phys. Chem. B* **103**, 145 (1999).
65. A. I. Rusanov. *J. Phys. Chem. B* **110**, 3447 (2006).
66. V. B. Fainerman, D. Vollhardt. *J. Phys. Chem. B* **110**, 3448 (2006).
67. A. A. Lopatkin. *Theoretical Foundations of Physical Adsorption*, MGU Publishing, Moscow (1983).
68. A. A. Lopatkin. *Pure Appl. Chem.* **61**, 1981 (1989).
69. (a) V. B. Aleskovskii. *The Course of Chemistry of Supramolecular Compounds*, Leningrad State University, Leningrad (1990); (b) V. B. Aleskovskii. *Chemistry of Supramolecular Compounds*, St. Petersburg State University, St. Petersburg (1996).
70. Y. V. Kholin, V. N. Zaitsev, N. D. Donskaya. *Zh. Neorg. Khim.* **35**, 1569 (1990).
71. A. W. Adamson. *Physical Chemistry of Surfaces*, 5th ed., John Wiley, New York (1990).
72. V. V. Skopenko, Y. V. Kholin, V. N. Zaitsev, S. A. Meyrmiy, D. S. Konyaev. *Russ. J. Phys. Chem.* **67**, 728 (1993).
73. Yu. V. Kholin. *Funct. Mater.* **2**, 23 (1995).
74. A. M. Evseev, L. S. Nikolaeva. *Zh. Fiz. Khim.* **67**, 508 (1993).
75. L. S. Nikolaeva, Yu. A. Kir'yanov. *Russ. J. Phys. Chem.* **71**, 659 (1997).

*Equilibria on chemically modified silica surfaces*

76. S. Z. Roginskii. *Adsorption and Catalysis on Heterogeneous Surfaces*, AN SSSR Publishing, Moscow (1948).
77. M. J. Jaycock, G. D. Parfitt. *Chemistry of Interfaces*, Ellis Horwood, Chichester (1981).
78. M. Jaroniec, R. Madey. *Physical Adsorption on Heterogeneous Solids*, Elsevier, Amsterdam (1988).
79. V. Sh. Mamleev, P. P. Zolotarev, P. P. Gladyshev. *Heterogeneity of Sorbents (Phenomenological Models)*, Nauka, Alma-Ata (1989).
80. M. Borcovec, B. Jönsson, G. J. M. Koper. In *Colloids Surf. Sci.*, E. Matijevic (Ed.), Plenum Press, New York, **16** (1999).
81. D. L. Sackett, H. A. Saroff. *FEBS Lett.* **397**, 1 (1996).
82. B. Perlmutter-Hayman. *Acc. Chem. Res.* **19**, 90 (1986).
83. A. Braibanti, E. Fisticaro, C. Compari, A. Ghiozzi, R. S. Rao, G. N. Rao. *React. Funct. Polym.* **36**, 245 (1998).
84. H. S. Taylor. *J. Phys. Chem.* **30**, 145 (1926).
85. C. Contescu, J. Jagiello, J. A. Schwarz. *Langmuir* **9**, 1754 (1993).
86. H. S. Simms. *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 1239 (1926).
87. A. A. Bugaevsky. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **161**, 140 (1965).
88. H. B. F. Dixon, S. D. Clarke, G. A. Smith, T. K. Carne. *Biochem. J.* **278**, 279 (1991).
89. (a) A. Tikhonov, A. Goncharsky, V. Stepanov, A. Yagola. *Numerical Methods for the Solution of Ill-Posed Problems*, Kluwer Academic, Dordrecht (1995); (b) A. Bakushinsky, A. Goncharsky. *Ill-Posed Problems: Theory and Applications*, Kluwer Academic, Dordrecht (1994).
90. Yu. Kholin, S. Myerniy, G. Varshal. *Adsorption Sci. Technol.* **18**, 267 (2000).
91. Yu. Kholin, S. Myerniy. *Kharkov Univer. Bull., Chem. Ser.* **11**, 351 (2004), <<http://www-chemistry.univer.kharkov.ua/rus/bulletin.php?num=626>>.
92. Y. Khoroshevskiy, S. Korneev, S. Myerniy, Y. V. Kholin, F. A. Pavan, J. Schifino, T. M. H. Costa, E. V. Benvenuti. *J. Colloid Interface Sci.* **284**, 424 (2005).
93. E. T. Jaynes. *Phys. Rev.* **106**, 620 (1957).
94. (a) A. P. Filippov. *Teor. Eksp. Khim.* **19**, 463 (1983); (b) A. P. Filippov. *Teor. Eksp. Khim.* **21**, 693 (1985).
95. G. V. Kudryavtsev, G. V. Lisichkin, V. M. Ivanov. *Zh. Anal. Khim.* **32**, 22 (1983).
96. G. V. Kudryavtsev. *Zh. Fiz. Khim.* **61**, 468 (1987).
97. G. V. Kudryavtsev, D. V. Milchenko, V. V. Yagov, A. A. Lopatkin. *J. Colloid Interface Sci.* **140**, 114 (1990).
98. A. M. S. Lucho, A. Panteleimonov, Y. Kholin, Y. Gushikem. *J. Colloid Interface Sci.* **310**, 47 (2007).
99. (a) U. P. Strauss, B. W. Barbieri, G. Wong. *J. Phys. Chem.* **83**, 2840 (1979); (b) U. P. Strauss. *Macromolecules* **15**, 1567 (1982).
100. (a) J. Bjerrum. *Metal Amine Formation in Aqueous Solution. Theory of the Reversible Step Reactions*, P. Haase, Copenhagen (1957); (b) B. Sen. *Anal. Chim. Acta* **27**, 515 (1962); (c) C. Tanford. *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley Interscience, New York (1961).
101. F. R. Hartley, C. Burgess, R. M. Alcock. *Solution Equilibria*, Ellis Horwood, Chichester (1980).
102. A. A. Bugaevsky, Yu. V. Kholin. *Anal. Chim. Acta* **241**, 353 (1991).
103. V. I. Mudrov, B. L. Kushko. *Methods for Treatment of Measurements*, 2nd ed., Radio i Svyaz', Moscow (1983).
104. P. Huber. *Robust Statistical Procedures*. In *CBMS-NSF Regional Conf. Series in Appl. Mathematics*, SIAM, Philadelphia (1996).
105. I. Vuchkov, L. Boyadjieva, E. Solakov. *Applied Linear Regression Analysis*, Finansi i Statistika, Moscow (1987).
106. S. A. Merny, D. S. Konyaev, Yu. V. Kholin. *Kharkov Univ. Bull., Chem. Ser.* **420**, 112 (1998).

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

107. L. Sachs. *Statistische Auswertungsmethoden*, Springer, Berlin (1972).
108. (a) M. Stone. *J. Royal Stat. Soc.* **36**, 111 (1974); (b) D. W. Osten *J. Chemom.* **2**, 39 (1988); (c) E. Bradley. *Am. Stat.* **37**, 36 (1983).
109. (a) L. Zekany, I. Nagypal. In *Computational Methods for the Determination of Formation Constants*, D. J. Legget (Ed.), pp. 291–353, Plenum Press, New York (1985); (b) P. Gans, A. Sabatini, A. Vacca. *Talanta* **43**, 1739 (1996).
110. C. L. Lawson, R. J. Hanson. *Solving Least Squares Problems*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs (1974).
111. (a) T. Turanyi. *Comput. Chem.* **14**, 253 (1990); (b) T. Kovács, I. G. Zsély, A. Kramarics, T. Turányi. *J. Anal. Appl. Pyrol.* **79**, 252 (2007).
112. G. V. Kudryavtsev, S. Z. Bernadyuk, G. V. Lisichkin. *Russ. Chem. Rev.* **58**, 406 (1989).
113. Yu. V. Kholin, V. N. Zaitsev, S. A. Merny, N. D. Donskaya, L. N. Chistyakova. *Ukr. Khim. Zh.* **59**, 910 (1993).
114. Yu. V. Kholin, Yu. V. Shabaeva. *Russ. J. Appl. Chem.* **71**, 1524 (1998).
115. V. N. Zaitsev, V. D. Oleynik. *Adsorption Sci. Technol.* **17**, 65 (1999).
116. V. D. Oleynic, V. N. Zaitsev, V. L. Budarin. *Adsorption Sci. Technol.* **17**, 835 (1999).
117. A. A. Samoteikin, Yu. V. Kholin, V. N. Zaitsev, N. R. Sumsкая. *Funct. Mater.* **7**, 144 (2000).
118. S. A. Alexeev, V. N. Zaitsev, M. O. Genina. *Ukr. Khim. Zh.* **66**, 61 (2000).
119. Y. Kholin, S. Myerniy, Y. Shabaeva, I. Khristenko, A. Samoteikin, N. Sumsкая. *Adsorption Sci. Technol.* **21**, 53 (2003).
120. V. N. Zaitsev, N. G. Kobylinskaya. *Russ. Chem. Bull.* **54**, 1842 (2005).
121. T. Kovalchuk, H. Sfihi, L. Kostenko, V. Zaitsev, J. Fraissard. *J. Colloid Interface Sci.* **302**, 214 (2006).
122. (a) V. N. Zaitsev, V. V. Skopenko, Yu. V. Kholin, N. D. Donskaya, S. A. Merny. *Russ. J. Gen. Chem.* **60**, 529 (1995); (b) V. N. Zaitsev. In *Chemically Modified Surfaces. Recent Developments*, J. J. Pesek, M. T. Matuska, R. R. Abuelafya (Eds.), pp. 113–124, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1996).
123. (a) G. S. Caravajal, D. E. Leyden, G. R. Quating, G. E. Macielet. *Anal. Chem.* **60**, 1776 (1981); (b) D. E. Leyden, D. S. Kendall, T. G. Waddell. *Anal. Chim. Acta* **89**, 207 (1981); (c) S. Shimoda, Y. Saito. *J. Colloid Interface Sci.* **89**, 293 (1982).
124. (a) A. A. Golub, B. V. Zubenko. *J. Colloid Interface Sci.* **179**, 482 (1996); (b) Yu. Kholin, O. A. Zhikol, D. S. Konyaev, Yu. V. Shabaeva. *Kharkov Univ. Bull.* **532**, *Chem. Ser.* **7**, 44 (2001).
125. J. C. Hicks, C. W. Jones. *Langmuir* **22**, 2676 (2006).
126. (a) K. S. Pitzer. *J. Phys. Chem.* **77**, 268 (1973); (b) K. S. Pitzer, G. J. Mayorga. *J. Phys. Chem.* **77**, 2300 (1973).
127. Yu. V. Kholin, A. A. Bugaevskii, D. S. Konyaev, Yu. V. Shabaeva. *Ukr. Chem. J.* **65**, 110 (1999).
128. A. V. Vernov, A. A. Lopatkin. *Zh. Fiz. Khim.* **63**, 1909 (1989).
129. C. Reichardt. *Pure Appl. Chem.* **76**, 1903 (2004).
130. C. Reichardt. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 3rd updated and enlarged ed., Wiley-VCH, Weinheim (2003).
131. I. V. Khristenko, Yu. V. Kholin, N. O. Mchedlov-Petrosyan, C. Reichardt, V. N. Zaitsev. *Colloid J.* **68**, 511 (2006).
132. D. J. Macquarrie, S. J. Tavener, G. W. Gray, P. A. Heath, J. S. Rafelt, S. I. Saulzet, J. J. E. Hardy, J. H. Clark, P. Sutra, D. Brunel, F. di Renzo, F. Fajula. *New J. Chem.* **23**, 725 (1999).
133. T. P. Lishko, L. V. Gluschenko, Yu. V. Kholin, V. N. Zaitsev, N. D. Donskaya. *Zh. Fiz. Khim.* **65**, 2996 (1991).
134. V. N. Zaitsev, V. V. Skopenko, L. V. Gluschenko. In *Chemically Modified Surfaces*, A. Mottula, J. R. Steinmetz (Eds.), p. 397, Elsevier, Amsterdam (1992).
135. V. N. Zaitsev, Yu. V. Kholin, D. S. Konyaev. *Russ. J. Inorg. Chem.* **38**, 947 (1993).

*Equilibria on chemically modified silica surfaces*

136. Yu. V. Kholin, V. N. Zaitsev, S. A. Merniy, O. A. Varzatsky. *Russ. J. Inorg. Chem.* **40**, 1325 (1995).
137. V. N. Zaitsev, V. D. Oleynic, V. V. Skopenko, V. V. Antoschuk. *Funct. Mater.* **2**, 69 (1995).
138. Yu. V. Kholin. *Russ. J. Inorg. Chem.* **41**, 440 (1996).
139. Yu. V. Kholin, I. V. Khristenko, Yu. V. Shabaeva, N. R. Sumskaia. *Russ. J. Inorg. Chem.* **43**, 75 (1998).
140. V. N. Zaitsev, Yu. V. Kholin, I. V. Khristenko, Yu. V. Shabaeva. *Kharkov Univ. Bull.* **437**, *Chem. Ser.* **3**, 156 (1999).
141. V. P. Vasilyev, V. A. Borodin. *Russ. J. Inorg. Chem.* **35**, 259 (1990).
142. Yu. V. Kholin, I. V. Khristenko. *Kharkov Univ. Bull.* **596**, *Chem. Ser.* **10**, 171 (2003).
143. U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger. *Monatsh. Chem.* **106**, 1235 (1975).
144. J. Burgess. *Pure Appl. Chem.* **63**, 1677 (1991).
145. Yu. Ya. Fialkov. *Solvent as a Tool for Control over Chemical Processes*, Khimiya, Leningrad (1990).
146. (a) G. V. Kudryavtsev, G. V. Lisichkin. In *Adsorption and Adsorbents*, **12**, pp. 33–39, Naukova Dumka, Kiev (1984); (b) D. V. Milchenko, G. V. Kudryavtsev. *Teor. Eksp. Khim.* **22**, 243 (1986); (c) D. V. Milchenko, G. V. Kudryavtsev, G. V. Lisichkin. *Zh. Fiz. Khim.* **60**, 2361 (1986); (d) S. S. Silchenko. Ph.D. thesis, Kiev (1993).
147. G. V. Lisichkin, G. V. Kudryavtsev. In *5th Int. Symp. on Connection between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis*, **2**, Part 1, pp. 84–103, Novosibirsk (1986).
148. Yu. V. Kholin, Yu. V. Shabaeva. *Funct. Mater.* **6**, 131 (1999).
149. B. V. Derjagin, N. V. Churaev, V. M. Muller. *Surface Forces*, Consultants Bureau, New York (1987).
150. D. V. Marinin, A. P. Golikov, A. V. Voit, V. A. Avramenko, V. Yu. Glushchenko. *J. Colloid Interface Sci.* **152**, 161 (1992).
151. M. Bakeev. *Theory of Hydration and Dissolution of Salts*, Nauka, Alma-Ata (1990).
152. (a) T. I. Vertinskaya, G. V. Kudryavtsev, T. I. Tikhomirova, V. I. Fadeeva. *Zh. Anal. Khim.* **40**, 1387 (1985); (b) I. B. Yuferova, G. V. Kudryavtsev, T. I. Tikhomirova, V. I. Fadeeva. *Zh. Anal. Khim.* **43**, 1643 (1988); (c) V. I. Fadeeva, T. I. Tikhomirova, I. B. Yuferova, G. V. Kudryavtsev. *Anal. Chim. Acta* **219**, 201 (1989).
153. (a) Yu. V. Kholin, I. V. Khristenko, D. S. Konyaev. *Russ. J. Phys. Chem.* **71**, 445 (1997); (b) Yu. V. Kholin, I. V. Khristenko. *Russ. J. Appl. Chem.* **70**, 897 (1997); (c) Y. V. Kholin, V. N. Zaitsev, E. Y. Gorlova, I. V. Khristenko. *Anal. Chim. Acta* **379**, 11 (1999).
154. (a) A. T. Pilipenko, O. S. Zulphikarov. *Hydroxamic Acids*, Nauka, Moscow (1989); (b) Y. K. Agrawal, S. G. J. Tandon. *Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **43**, 158 (1973); (c) M. T. Caudle, A. L. Crumbliss. *Inorg. Chem.* **33**, 4077 (1994); (d) B. Garcia, S. Ibeas, A. Munoz, J. M. Leal, C. Ghinami, F. Secco, M. Venturini. *Inorg. Chem.* **42**, 5434 (2003).
155. Yu. V. Kholin, V. N. Zaitsev, G. N. Zaitseva, L. S. Vasilik, S. A. Merniy. *Russ. J. Inorg. Chem.* **40**, 261 (1995).
156. Yu. V. Kholin, S. A. Merniy. *Zh. Fiz. Khim.* **69**, 1053 (1995).
157. Yu. V. Kholin, Yu. V. Shabaeva, I. V. Khristenko. *Russ. J. Appl. Chem.* **71**, 407 (1998).
158. V. N. Zaitsev, L. S. Vasilik, J. Evans, A. Brough. *Russ. Chem. Bull.* **48**, 2315 (1999).
159. V. N. Zaitsev, L. S. Kostenko, N. G. Kobylinskaya. *Anal. Chim. Acta* **565**, 157 (2006).
160. L. S. Kostenko, S. A. Akhmedov, V. N. Zaitsev. *Methods Objects Chem. Anal.* **1**, 116 (2006).
161. G. Anderegg, F. Arnaud-Neu, R. Delgado, J. Felcman, K. Popov. *Pure Appl. Chem* **77**, 1445 (2005).
162. F. I. Belskii, I. B. Goryunova, P. V. Petrovskii, T. Y. Medved, M. I. Kabachnik. *Russ. Chem. Bull.* **31**, 93 (1982).

Y. KHOLIN AND V. ZAITSEV

163. N. M. Dyatlova, V. Ya. Temkina, K. I. Popov. *Complexones and Metal Complexonates*, Khimiya, Moscow (1988).
164. E. I. Sinyavskaya. *Koord. Khim.* **18**, 899 (1992).



Некоторые методические и вычислительные проблемы количественного физико-химического анализа [124]

Ю. В. Холин¹, С. А. Мерный², Д. С. Коняев³, А. В. Пантелеймонов⁴

Количественный физико-химический анализ (КФХА) был и остается основным способом определения термодинамических характеристик реакций, протекающих в разных средах – истинных и организованных растворах, расплавах, на поверхности твердых тел. Несмотря на долгую историю развития и применения КФХА, формирование надежных стратегий его использования и наличие программно реализованных вычислительных средств, проблематика количественного физико-химического анализа не теряет актуальности. Это связано, во-первых, с распространением КФХА на новые типы объектов, значение которых постоянно растет, а области применения расширяются. Речь идет, например, об органо-минеральных гибридных материалах, объединяющих в единое целое неорганический каркас и органический модификатор, или о комплексах в организованных средах. Во-вторых, развитие методов анализа данных, включая хемометрические, позволяет существенно повысить надежность численных оценок, получаемых в результате использования КФХА, и предопределяет внедрение в практику новых расчетных процедур. В настоящей работе мы ограничимся об-

суждением базисных аспектов КФХА и ряда вопросов, связанных с моделированием процессов на поверхности органо-минеральных гибридных материалов.

Изучая равновесные системы методами КФХА, находят число сортов, стехиометрический состав, константы устойчивости и другие физико-химические параметры химических форм. Первичными данными КФХА являются зависимости состав–свойство [1, 2]

$$A_{jk} = \varphi(\lambda_l, n_{*k}), \quad (1)$$

где A – измеряемое свойство равновесной системы, k – номер исследуемой смеси, $1 \leq k \leq N$, N – количество изученных смесей, λ – аналитическая позиция (например, длина волны поглощающего света при спектрофотометрическом исследовании растворов), l – номер аналитической позиции, $1 \leq l \leq \Lambda$, Λ – общее число позиций, n_{*k} – вектор исходных (известных по условиям смешивания) количеств вещества реагентов в k -й исследуемой смеси, φ – некоторая функция. Построение модели комплексообразования в равновесной системе состоит из следующих шагов:

¹ Юрий Валентинович Холин – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химического материаловедения, проректор Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

² Сергей Алексеевич Мерный – кандидат химических наук, старший научный сотрудник химического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

³ Дмитрий Сергеевич Коняев – кандидат химических наук, научный сотрудник химического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

⁴ Антон Витальевич Пантелеймонов – аспирант химического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

1. Планирование и осуществление эксперимента – получение первичных экспериментальных данных КФХА.

2. Структурная идентификация модели – выбор такого вида функции φ в уравнении (1), связывающем начальный состав системы с измеряемыми равновесными характеристиками A , что имеющие физический смысл параметры, например, константы устойчивости комплексов, будут подгоночными параметрами модели.

3. Параметрическая идентификация модели – определение подгоночных параметров из условия «наилучшей» (в некотором смысле) аппроксимации зависимости (1) моделью.

4. Проверка статистической адекватности модели. Если модель не адекватна эксперименту, ее пересматривают, возвращаясь к шагу 3.

5. Верификация модели или дискриминация нескольких адекватных моделей. Дискриминация предусматривает выбор на основе теоретических соображений или (и) результатов дополнительных экспериментов одной модели из нескольких адекватных. При верификации наилучшими аргументами в пользу модели признают ее способность описать данные КФХА, полученные независимым экспериментальным методом или в другой области плана эксперимента, а также независимое подтверждение состава присутствующих в системе химических форм структурно чувствительными методами исследования.

Построение модели представляет собой сложную комплексную задачу, решение которой требует на разных этапах привлекать методы термодинамики и хемометрии. В частности, необходимо обращаться к теориям планирования эксперимента, робастного оценивания, решения математически некорректных задач, использовать статистические и нестатистические методы проверки адекватности и др.

Этапы КФХА

1. Первичные экспериментальные данные.

Основные принципы планирования эксперимента для получения первичных данных КФХА хорошо известны [3, 4]. На практике, однако, далеко не всегда удается использовать оптимальный экспериментальный метод, а границы диапазона концентраций реагентов, в котором подгоночные параметры определяются с наивысшей точностью, можно точно оценить, лишь исследуя уже готовую модель. В силу этих обстоятельств мы обсудим

построение модели на основе зависимостей состав–свойство, полученных по, возможно, неоптимальному плану, считая выработку рекомендаций по изменению плана эксперимента одним из результатов исследования.

2. Структурная идентификация модели.

Вид функции φ определяется тремя группами уравнений [2]: 1) уравнениями связи измеряемого свойства A с равновесным составом; 2) уравнениями материального баланса; 3) уравнениями закона действия масс (ЗДМ). Основные экспериментальные методы исследования равновесий позволяют измерять линейные комбинации равновесных концентраций химических форм. Тогда

$$A_{lk} = \sum_{i=1}^S \alpha_{li} [L_i]_k, \quad (2)$$

где L_i – реагенты, S – их количество, $[L_i]_k$ – равновесная концентрация L_i в k -й смеси, α_{li} – известный или подлежащий определению фактор интенсивности реагента L_i для аналитической позиции λ_i . При формулировке условий материального баланса удобно реакции в системе записать в канонической форме [5]:

$$\sum_{j=1}^Y v_{ij} B_j = L_i, \quad (3)$$

где v_{ij} – стехиометрические коэффициенты, B_j – подмножество реагентов, называемое независимыми компонентами. Независимые компоненты B_j друг в друга при реакциях не переходят, и, следовательно, инвариантами системы являются количества вещества компонентов. Если реакции происходят в растворах, объем которых при этом не меняется, инвариантами являются и общие (аналитические) концентрации компонентов:

$$t_j = \sum_{i=1}^S v_{ij} \cdot c(L_i) = \sum_{i=1}^S v_{ij} \cdot [L_i], \quad j = 1, 2, \dots, Y, \quad (4)$$

где $c(L_i)$ – начальные (известные по условиям смешивания реагентов) концентрации L_i . Остается записать уравнения ЗДМ или, что эквивалентно, выражения для химических потенциалов реагентов. Для реакций в малополярных растворителях и водных растворах с добавками избытка фонового электролита можно принять, что коэффициенты активности химических форм при реакциях остаются неизменными, и записывать уравнения ЗДМ в виде:

$$[L_i] = \exp \left\{ \ln \beta_i + \sum_{j=1}^Y v_{ij} \ln [B_j] \right\}, \quad (5)$$

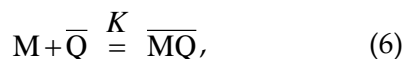


где $[B_i]$ – равновесные концентрации независимых компонентов, β_i – концентрационная константа устойчивости химической формы L_i .

Модели со структурой, заданной уравнениями (2)–(5), применяют для описания равновесий в растворах, экстракционных равновесий, равновесий в системе раствор – осадок и др.

Для ряда объектов, однако, необходима такая модификация ЗДМ, которая учитывала бы наличие эффектов, заведомо отсутствующих в случае реакций в растворах, но весьма характерных для ассоциации низкомолекулярных реагентов («лигандов») с центрами связывания (быть может, и энергетически неэквивалентными) на поверхности, взаимодействия лигандов с макромолекулами и др.

Специалисты в области адсорбции часто обсуждают эти эффекты в терминах «энергетической неоднородности поверхности» (см, например, [6–9]), преимущественно, биографической (т. е. имманентно присущей поверхности) [10]. В случае связывания лиганда M центрами \bar{Q} с образованием комплекса $M\bar{Q}$



где K – константа сродства, по экспериментальной зависимости степеней заполнения центров Q лигандами (f , $0 \leq f \leq 1$) от равновесной концентрации лиганда ($[M]$) находят плотность распределения центров по константам сродства ($p(K) \geq 0$). Для этого решают уравнение Фредгольма первого рода:

$$f([M]) = \int_0^{\infty} \theta^{\text{local}}([M], K) \cdot p(K) dK, \quad (7)$$

где ядро интегрального уравнения $\theta^{\text{local}}([M], K)$ – локальная изотерма связывания. В простейшем случае, когда электростатическими эффектами и латеральными взаимодействиями можно пренебречь, ядро $\theta^{\text{local}}([M], K)$ сводится к уравнению изотермы Ленгмюра:

$$\theta^{\text{local}}([M], K) = \frac{K \cdot [M]}{1 + K \cdot [M]}. \quad (8)$$

Кроме биографической неоднородности, на процессы связывания лигандов могут влиять эффекты эволюционной неоднородности [2], возникающие вследствие латеральных взаимодействий, электростатического отталкивания сорбата от заряженной поверхности и др.

Эволюционная неоднородность меняет сродство центров связывания к лигандам с ростом степени заполнения центров. Следует отметить, что вид изотермы связывания не позволяет заключить, какой из типов неоднородности или оба типа имеют место [11, 12].

В химии полимеров и биохимии большее распространение получили представления о «кооперативных эффектах» [13–15]. По сути, «кооперативные эффекты» – это просто иное название эволюционной неоднородности. Действительно, как указывают в [15], «кооперативные эффекты увеличивают сродство лиганда к центру связывания (положительная кооперативность) или снижают его (отрицательная кооперативность) с заполнением центров связывания». Еще в ранних работах [16–18] и фундаментальных учебниках [19, 20] отражен тот факт, что, подобно эффектам энергетической неоднородности, одинаковые кооперативные эффекты могут быть обусловлены как взаимодействиями между соседними центрами связывания, обладающими одинаковым характеристическим сродством к лигандам, так и заполнением центров, обладающих различным сродством к лигандам.

Среди подходов, позволяющих выявить и количественно описать кооперативные эффекты, особое место занимает модель полидентатного связывания [21–25]. Эта модель представляет собой частный случай общей решеточной модели [24]. В ней реакцию поверхность рассматривают как совокупность полидентатных центров \bar{Q}_Z , каждый из которых включает Z активных групп Q , а удельные концентрации центров \bar{Q}_Z равны $\frac{t_Q}{Z}$, где t_Q – общая удельная концентрация групп. Связывание лиганда с центрами \bar{Q}_Z рассматривают как ступенчатый процесс, описываемый Z константами равновесия $\beta_i^{(Z)}$, где i – номер ступени.

Модель позволяет описывать экспериментальные изотермы связывания без излишних усложнений. Построение модели начинается с испытания малого значения Z . Соответствующие константы равновесия $\beta_i^{(Z)}$ рассчитывают, минимизируя критериальную функцию, характеризующую качество аппроксимации эксперимента моделью. Если модель с малым числом подгоночных параметров неадекватна эксперименту, увеличивают Z и выполняют новые расчеты $\beta_i^{(Z)}$. Процедуру повторяют до нахождения адекватной модели. Такая стратегия предотвращает по-

строение избыточных моделей, не столько извлекающих из результатов измерений содержательную информацию, сколько описывающих экспериментальный шум. Кроме того, результаты моделирования позволяют легко судить о наличии и характере кооперативных эффектов (эволюционной неоднородности). В отсутствие кооперативных эффектов (идеальное связывание) присоединение лигандов к каждому активному центру Q описывает единственная характеристическая константа равновесия. В этом случае отношения ступенчатых констант¹ (параметров модели полидентатного связывания) $K_{i+1}^{(Z)}/K_i^{(Z)}$ равны статистическим факторам. При положительной кооперативности эти отношения превосходят статистические факторы, при отрицательной – меньше их. При отрицательной кооперативности или в отсутствие кооперативных эффектов справедлива система неравенств

$$K_i^{(Z)} < K_{i-1}^{(Z)} < \dots < K_1^{(Z)}. \quad (9)$$

Нарушение хотя бы одного из неравенств четко указывает на положительные кооперативные эффекты. Еще одно достоинство модели связано с ее способностью методологически объединить трактовку равновесий в терминах кооперативных эффектов и биографической энергетической неоднородности. Известно [26–28], что у многокислотного основания B , способного присоединять y ионов H^+ , кривая рН-метрического титрования такая же, как у эквимолярной смеси y гипотетических однокислотных оснований. Получены формулы, связывающие константы протонизации однокислотных оснований (K_i) с общими константами протонизации (λ_n) многокислотного основания [26–28]. Например, при $y = 3$

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= K_1 + K_2 + K_3, \quad \lambda_2 = K_1 \cdot K_2 + K_1 \cdot K_3 + K_2 \cdot K_3, \\ \lambda_3 &= K_1 \cdot K_2 \cdot K_3. \end{aligned} \quad (10)$$

Таким образом, если удастся описать изомерму связывания, предполагая наличие y независимых центров Q , присутствующих в равных концентрациях (этот частный случай модели биографической неоднородности особенно часто используют в биохимии и химии гумусовых кислот [29–31]), эту изотерму столь

же адекватно воспроизведет модель полидентатного связывания, рассматривающая y -ступенчатое присоединение лигандов к y -дентатному центру. Впрочем, при необходимости получить развернутую количественную информацию о биографической энергетической неоднородности, модель полидентатного связывания оказывается недостаточной.

Нелишне также отметить то непринципиальное, но серьезно облегчающее работу обстоятельство, что для параметрической идентификации модели полидентатного связывания пригодны без какой-либо адаптации практически все компьютерные программы, разработанные для моделирования равновесий в растворах.

3. Параметрическая идентификация и анализ адекватности модели. При параметрической идентификации определяют дискретные переменные – количество сортов химических форм, их стехиометрический состав L_i , значение параметра Z в модели полидентатного связывания и т. п., а также непрерывные переменные – неизвестные константы равновесия β_i , факторы интенсивности α_{ij} , плотность распределения активных центров по константам связывания $p(K)$ и др.

Задача параметрической идентификации относится к классу некорректно поставленных. В таких задачах небольшие (на уровне экспериментального шума) возмущения входных данных могут вызывать сколь угодно большие возмущения решений, и возможно множество моделей, воспроизводящих экспериментальные данные в пределах их погрешностей.

Методология и численные методы параметрической идентификации моделей разного типа сильно отличаются. История развития методов и ряд современных достижений в параметрической идентификации модели биографической неоднородности представлены в работах [6, 8, 11, 32–38]. В настоящей работе обсуждается параметрическая идентификация моделей, описывающих равновесия в растворе, а также проблемы, связанные с определением сорбционной (ионообменной) емкости материалов.

Вследствие математической некорректности задачи параметрической идентификации и необходимости определять как дискретные, так и непрерывные переменные, невозмож-

¹ Ступенчатые константы равновесия связаны с общими соотношением $\beta_i^{(Z)} = \prod_{i=1}^Z K_i^{(Z)}$.

но создать некую универсальную стратегию построения моделей. Наиболее успешными оказываются стратегии моделирования «снизу-вверх» – от неадекватной исходной модели, через более адекватные, к одной или нескольким приемлемым. По сути, такой подход похож на пошаговую регрессию, с тем только отличием, что для назначения переменной, включаемой в модель (стехиометрического состава комплекса, учет которого должен улучшить описание эксперимента), нужны особые правила. Априорное формирование до начала обработки данных эксперимента закрытого перечня возможных химических форм [39–43] хотя и помогает в ряде случаев автоматизировать построение моделей, не гарантирует, конечно, успеха во всех случаях. Более прогрессивным представляется подход, в котором состав вводимых в модель химических форм определяют по итогам исследования пробной модели. Такой подход, основанный на теории обобщенных буферных свойств, развит А. А. Бугаевским [44]. Применяя метод Бугаевского (как, впрочем, и другие способы поиска состава химических форм), каждый раз приходится делать трудный выбор, отвечая на вопрос: указывают ли большие невязки между расчетом и экспериментом на неполноту модели либо на наличие случайных промахов (выбросов) в данных?

Когда заданы дискретные переменные – число химических форм S и их стехиометрический состав (коэффициенты v_{ij} известны), расчету подлежат две группы параметров: неизвестные константы устойчивости β_i , $i = 1, 2, \dots, p$; $p \leq S$ и факторы интенсивности α_{ii} для Ω реагентов L_i . Таким образом, общее число искомых параметров (размерность вектора θ , содержащего все неизвестные параметры β_i и α_{ii})

$$z = p + \Lambda \times \Omega < N \times \Lambda. \quad (11)$$

Расчет констант устойчивости и факторов интенсивности комплексов осуществляют численно. В качестве оценки истинных значений искомых параметров принимают такой вектор θ^* (набор подлежащих определению β_i , α_{ii}), который обращает в минимум выбранную критериальную функцию U :

$$\theta^* = \arg \min U(\theta). \quad (12)$$

Со времени отхода в середине 60-х годов XX века от графических методов параметрической идентификации и вплоть до конца

90-х годов у химиков не возникало вопроса о виде критерия U : во всех компьютерных программах его задавали как взвешенную сумму квадратов невязок [3, 4, 39, 41–43, 45]:

$$U(\theta) = \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N \rho(\xi_{lk}), \quad (13)$$

где квадратичная функция потерь $\rho(\xi_{lk}) = \xi_{lk}^2$, взвешенная невязка $\xi_{lk} = \sqrt{w_{lk}} \cdot \Delta_{lk}$, w_{lk} – статистический вес измерения A_{lk} , $w_{lk} = 1/\sigma^2(A_{lk})$, $\sigma^2(A_{lk})$ – дисперсия A_{lk} , невязка $\Delta_{lk} = A_{\text{расчет}} - A_{\text{эксп}}$.

Основой для такого выбора служила не только простота расчетной схемы метода наименьших квадратов (МНК), но и соображения, основанные на методе максимума правдоподобия. Если 1) измерения независимы, 2) все переменные, контролирующие условия эксперимента, заданы точно и 3) погрешности величин A_{lk} распределены по закону Гаусса, то при использовании в функционале (13) квадратичной функции потерь оценки параметров θ являются асимптотически эффективными, несмещенными и состоятельными [46].

Отсутствие корреляции (в частности, автокорреляции) между наблюдениями обеспечивается на стадии проведения эксперимента. Абсолютно точно выполнить второе требование невозможно, однако можно добиться, чтобы погрешность факторов (переменных, задающих условия эксперимента) была намного меньше погрешности откликов A_{lk} . В худшем случае можно воспользоваться конфлюэнтным анализом, который, как правило, дает оценки θ , мало отличающиеся от оценок МНК [47]. Наиболее опасно нарушение третьего условия. Согласно центральной предельной теореме, закон Гаусса является предельным, что рассматривалось как теоретическое основание для задания квадратичной функции потерь. Вопрос о том, каково на самом деле распределение экспериментальных погрешностей, исследован не очень подробно. Все же, как можно судить по данным, приведенным в работах [48, 49], в очень многих случаях гипотеза о нормальном распределении не подтверждается, а реальные массивы данных всегда на 5–10 % засорены промахами. Если распределение погрешностей A_{lk} имеет хвосты, более длинные, чем нормальное распределение, МНК-оценки становятся смещенными, неэффективными и несостоятельными [50]. О длине хвостов удобно судить по величине выборочного эксцесса

$$\gamma_2 = \tilde{\mu}_4 / (\tilde{\mu}_2)^2 - 3, \quad (14)$$

где $\tilde{\mu}_2$ и $\tilde{\mu}_4$ – второй (дисперсия) и четвертый выборочные центральные моменты распределения невязок ξ_{lk} . Для нормального распределения $\gamma_2 = 0$, для распределений с длинными хвостами $\gamma_2 > 0$ (например, для распределения Лапласа $\gamma_2 = 3$) [51]. Если распределение погрешностей A_{lk} имеет хвосты более длинные, чем нормальное распределение, вместо МНК для параметрической идентификации следует использовать робастные методы расчета параметров, в которых меняется вид функции потерь в критериальном функционале (13). Робастными являются метод наименьших модулей (L_1 -оценки, МНМ) [52, 53], различные виды М-оценок [46, 53–56] и др. На наш взгляд, робастный метод оценивания желательно выбирать, также основываясь на принципе максимума правдоподобия.

Как показано в [53], не только закон распределения Гаусса, но и закон Лапласа может выступать в качестве предельного. При согласии распределения погрешностей A_{lk} с законом Лапласа метод максимума правдоподобия для получения оценок параметров с оптимальными свойствами рекомендует минимизировать критерий

$$U(\theta) = \sum_{l=1}^L \sum_{k=1}^N |\xi_{lk}|, \quad (15)$$

т. е. рассчитывать параметры θ методом наименьших модулей.

Известно, что условия формирования обоих предельных законов распределения для экспериментатора практически неразличимы [53, 57], а МНК и МНМ являются равно обоснованными. Найти компромисс позволяют М-оценки Хьюбера [49, 54], удачно сочетающие свойства МНК и МНМ. М-оценки Хьюбера обосновываются методом максимума правдоподобия, если распределение погрешностей подчиняется «модели грубых промахов», когда свойства A_{lk} измерены с погрешностями ε , плотность распределения которых задается формулой

$$\rho(\varepsilon) = [(100 - \delta) \cdot \tau(0, \sigma_{\text{Гauss}}) + \delta \cdot h(\varepsilon)] / 100, \quad (16)$$

где $\tau(0, \sigma_{\text{Гauss}})$ – плотность нормального распределения с нулевым средним и стандартным отклонением $\sigma_{\text{Гauss}}$, $h(\varepsilon)$ – плотность вероятнос-

ти грубых промахов (плотность распределения с длинными хвостами, в качестве которого может выступать и плотность распределения Лапласа), δ – интенсивность промахов, %.

Функция потерь для М-оценок Хьюбера принимает вид

$$\rho(\xi_i) = \begin{cases} 0.5 \cdot \xi_{lk}^2 & \text{при } |\xi_{lk}| \leq c_{out} \\ c_{out} \cdot |\xi_{lk}| - 0.5 \cdot c_{out}^2 & \text{при } |\xi_{lk}| > c_{out} \end{cases}, \quad (17)$$

где константа c_{out} зависит от значения δ . Следует отметить, что ни априорно, ни апостериорно интенсивность грубых промахов определить невозможно. Анализ данных с помощью М-оценок Хьюбера обладает повышенной гибкостью: по сравнению с методом наименьших квадратов появляется новая варьируемая переменная – процент промахов δ . Значение $\delta = 0$ отвечает МНК, а $\delta = 100\%$ – МНМ. Обработка данных при задании разных δ в интервале $0 \leq \delta \leq 100\%$ позволяет найти решение, малочувствительное к отступлению от гипотезы о нормальном распределении экспериментальных погрешностей. Испытание различных гипотез о статистических свойствах измерений (варьирование δ) – одно из важнейших средств теории анализа данных. В рассматриваемой задаче оно адаптирует процедуру параметрической идентификации к особенностям обрабатываемых данных.

Точечные оценки θ^* , соответствующие минимуму критериального функционала, имеют не слишком высокую ценность. Вместо точечных оценок правильнее определять доверительную область R_γ , в которой вероятность нахождения θ_{true} составляет

$$P(\theta_{\text{true}} \in R_\theta) = \gamma, \quad (18)$$

где γ – некоторая задаваемая вероятность (например, 0.95). Вместе с оценками θ^* вычисляется их ковариационная матрица $D(\theta^*)$, размерностью $z \times z$. Тогда можно построить z -мерный эллипсоид, ограничивающий доверительную область R_θ с приближенной вероятностью $100\gamma\%$. Его центр размещен в точке θ^* , а границы задаются условием [58]

$$(\theta^* - \theta) \times D(\theta^*) \times (\theta^* - \theta)^T = z \cdot F(1 - \gamma, z, f), \quad (19)$$

где $F(1 - \gamma, z, f)$ – γ -процентная точка распределения Фишера с f степенями свободы.



После расчета параметров θ проверяют адекватность модели. Если взвешенные невязки ξ_{jk} – независимые случайные нормально распределенные величины с нулевым средним и единичной дисперсией, то величина $\chi_{\text{exp}}^2 = s_0^2 \cdot f$, где остаточная дисперсия

$$s_0^2 = \frac{1}{f} \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{k=1}^N \xi_{lk}^2, \quad f = N \cdot \Lambda - z, \quad (20)$$

распределена как χ^2 с f степенями свободы и математическим ожиданием 1 [58]. Модель признают адекватной, если для заданного уровня значимости α (как правило, 0.05) справедливо неравенство

$$\chi_{\text{exp}}^2 = s_0^2 \cdot f < \chi^2(f, \alpha), \quad (21)$$

где $\chi^2(f, \alpha)$ – 100α -процентная точка распределения χ^2 для f степеней свободы. При использовании М-оценок критерий (21) модифицируем, корректируя число степеней свободы [50]:

$$f = (N \cdot \Lambda - z) \cdot \{1 + 0.5\gamma_2(N \cdot \Lambda - z)N \cdot \Lambda\}^{-1}. \quad (22)$$

По величинам взвешенных невязок ξ_{jk} можно вычислить выборочные оценки асимметрии $\tilde{A} = \mu_3/(\mu_2)^{3/2}$, эксцесса γ_2 , среднего значения $\tilde{\Delta}$ и среднего значения модулей остатков $\tilde{\Delta}$. При нормальном распределении ξ_{jk} с нулевым средним и единичной дисперсией математические ожидания указанных величин составляют: $M(\tilde{A}) = M(\gamma_2) = M(\tilde{\Delta}) = 0$, $M(\tilde{\Delta}) = \sqrt{2/\pi} = 0.80$ [59]. Если для заданного уровня значимости α выборочные значения \tilde{A} , γ_2 , $\tilde{\Delta}$ и $\tilde{\Delta}$ не превышают соответствующих 100α -процентных точек [59], можно сделать вывод об адекватности модели.

Дополнительную информацию предоставляют локальные критерии адекватности ξ_{jk} . Исследование зависимости ξ_{jk} от рассчитанных величин измеренного свойства позволяет а) выявить резко выпадающие измерения (промахи); б) вскрыть неполноту модели и в) обнаружить ошибки в модели погрешностей экспериментальных данных и назначении весов. Для неполной модели ξ_{jk} меняются систематически с изменением начального состава системы. Выброс в данных проявляется, как правило, в невязке ξ_{out} , многократно превосходящей ξ_{jk} в соседних точках плана эксперимента и, зачастую, отличающейся от них знаком. К сожалению, анализ остатков – не панацея: в регрессионном анализе хорошо известны примеры данных с выбросами, обнаружить которые при анализе остатков не удастся.

Для оценки адекватности модели можно привлечь также метод перекрестной оценки достоверности (кросс-валидацию) [60–62]. В простейшем варианте кросс-оценивания множество N экспериментальных точек разбивают на два подмножества. Одно содержит $(N-1)$ точек и является основой для расчета параметров θ , другое, содержащее одну точку с номером g , используется для оценки достоверности модели. Отбрасывая из массива N экспериментальных точек одну (с номером g), находят значения неизвестных параметров и взвешенные невязки кросс-оценивания

$$d_{lg} = w_{lg}^{1/2} \cdot (\hat{A}_{lg} - A_{lg}), \quad (23)$$

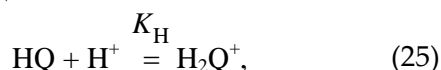
где величины \hat{A}_{lg} рассчитывают для условий эксперимента в g -й экспериментальной точке при значениях параметров θ , найденных по измерениям в остальных точках. Повторив эту процедуру для всех N возможных разбиений множества экспериментальных точек, находят остаточную дисперсию кросс-оценивания

$$\tilde{s}_0^2 = - \sum_{l=1}^{\Lambda} \sum_{g=1}^N l_g. \quad (24)$$

Величина \tilde{s}_0^2 измеряет предсказательную способность модели, тогда как обычная остаточная дисперсия s_0^2 оценивает ее подгоночную способность. Дисперсия кросс-валидации \tilde{s}_0^2 всегда превосходит s_0^2 , но если различие между ними невелико, то модель почти наверняка не является избыточной. А при величине $s_0^2 \approx 1$ модель, с большой вероятностью, является правильной. Кросс-валидация помогает выявить ситуацию, в которой значение подгоночного параметра θ_i («риск-параметра») определяется по результатам измерений всего в одной или нескольких экспериментальных точках. В такой «точке разбалансировки» («leverage point») [49] невязки d_{lg} должны значительно превышать невязки в остальных точках. Отбрасывание этой точки из массива данных влечет за собой изменение параметра θ_i , намного превышающее оценку погрешности θ_i , которая была найдена при обработке полного массива данных.

Проиллюстрируем применение робастных М-оценок при обработке данных по исследованию протолитических свойств m -аминобензойной кислоты. m -Аминобензойная кислота (HQ) – пример двухосновной кислоты с близкими ступенчатыми кон-

стантами диссоциации. Равновесия в водных растворах HQ изучили спектрофотометрически, измеряя светопоглощение растворов при $1.77 \leq \text{pH} \leq 6.16$ и шести длинах волн в ультрафиолетовом диапазоне поглощаемого света. Приведенные в работе [63] данные о светопоглощении растворов HQ с концентрацией $t(\text{HQ}) = 1.312 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹ при 25 °С являются тестовыми для проверки различных приемов обработки результатов спектрофотометрического эксперимента. В зависимости от использованных приемов, получали сильно отличающиеся оценки констант равновесия реакций



$2.8 \leq \lg K_H \leq 3.3$; $4.45 \leq \text{p}K_a \leq 4.8$ [63]. Сложность обработки результатов измерений связана как с близостью $\lg K_H$ и $\text{p}K_a$, так и с отличием в 4–40 раз максимальных величин светопоглощения для изученных длин волн.

При параметрической идентификации модели в качестве искомым параметров выбрали $\lg K_H$, $\text{p}K_a$ и молярные коэффициенты поглощения форм H_2Q^+ , HQ и Q^- при всех изученных длинах волн. Применяли модель погрешностей, в которой среднее квадратическое отклонение светопоглощений $\sigma(A) = 10^{-2}$, а статистические веса всех измерений $w_{ik} = 10^4$.

На первом этапе обработки, задав процент грубых выбросов $\delta = 0$, нашли МНК-оценки параметров и установили адекватность модели эксперименту (табл. 1). Вместе с тем, оказалось, что выборочный эксцесс распределения взвешенных невязок $\gamma_2 \gg 0$, то есть распределение остатков имеет более длинные хвосты, чем нормальное распределение.

Варьируя величину процента грубых выбросов δ , повторили процедуру параметрической идентификации (табл. 1, рис. 1). Легко видеть, что, начиная с $\delta = 20$ %, оценки параметров и γ_2 стабилизируются; можно принять $\lg K_H = 2.93 \pm 0.01$; $\text{p}K_a = 4.425 \pm 0.005$. Важно отметить, что в указанные интервалы МНК-оценки не попадают. Локальные критерии адекватности (рис. 2) показывают наличие в плане эксперимента нескольких областей со взвешенными невязками $|\xi_{kl}| = |w_{kl}^{1/2} \Delta_{kl}|$, превосходящими уровень погрешностей экспе-

риментальных данных. Таким образом, массив обработанных данных действительно содержит промахи; применение робастных оценщиков в данном случае обязательно.

4. Определение сорбционной (ионообменной) емкости как отдельный этап параметрической идентификации.

Как указывалось выше, при моделировании равновесий в растворах начальные количества вещества или концентрации реагентов считают известными точно. Лишь в отдельных работах [64, 65] рассматривалась задача уточнения начальных концентраций реагентов при одновременном расчете констант равновесия. Такой подход, значительно усложняющий вычислительные процедуры и увеличивающий коррелированность параметров, не нашел широкого применения на практике.

Однако при моделировании равновесий сорбции и ионного обмена часто не удается избежать необходимости определять сорбционную (ионообменную) емкость по той же изотерме сорбции (ионного обмена), которая является основой для расчета констант равновесия. Это связано с тем, что удельная концентрация активных групп сорбента или ионообменника (t_Q «эффективная емкость» [66, 67]) может значительно отличаться от теоретической емкости, найденной по данным элементного анализа. Эффективная емкость зависит от природы сорбата и растворителя, pH и ионной силы раствора и других факторов [66–69].

Стремясь уйти от одновременного расчета t_Q и β_i , мы предлагаем подход, использующий формализм теории нечетких множеств [70]. На первом этапе находим интервал возможного варьирования t_Q (все t_Q из этого интервала допускают построение моделей, адекватных эксперименту). На втором этапе массив адекватных моделей сводится к одной окончательной модели с единственным набором параметров $\left\{ \lg \beta_i^{\text{final}}; t_Q^{\text{final}} \right\}$.

Перед началом расчетов любые значения t_Q , не превышающие теоретическую емкость T , рассматриваются как допустимые. Моделирование начинается с $t_Q = T$ и выполняется для меньших значений, равномерно распределенных в интервале $0 < t_Q < T$. Для каждого из испытываемых t_Q при варьируемой интенсивности грубых промахов δ вычисляются М-оценки p неизвестных $\lg \beta_i$ ($|\lg \beta_i| >$). На осно-



Таблица 1

Результаты параметрической идентификации модели равновесий в растворе м-аминобензойной кислоты

| $\delta, \%$ | Параметр | | | | | | | | |
|--------------|--------------|--------------|---------------------|------------------|-------------|------------|-------|----------------|-------------------|
| | $\lg K_H$ | pK_a | $\bar{\Delta}$ | $\tilde{\Delta}$ | \tilde{A} | γ_2 | f^* | χ^2_{exp} | $\chi^2(f; 0.05)$ |
| 0 | 2.893 | 4.376 | $-1 \cdot 10^{-14}$ | 0.51 | 0.26 | 1.88 | 113 | 67.5 | 138.8 |
| 5 | 2.898 | 4.393 | -0.03 | 0.49 | 0.51 | 3.94 | 43 | 27.9 | 59.3 |
| 10 | 2.905 | 4.399 | -0.03 | 0.48 | 0.63 | 4.63 | 39 | 26.5 | 54.6 |
| 20 | 2.919 | 4.417 | -0.03 | 0.48 | 0.39 | 6.54 | 30 | 23.3 | 43.8 |
| 30 | 2.924 | 4.419 | -0.03 | 0.48 | 0.34 | 7.13 | 29 | 23.8 | 42.6 |
| 40 | 2.929 | 4.421 | -0.02 | 0.47 | 0.30 | 7.33 | 28 | 23.6 | 41.3 |
| 50 | 2.931 | 4.423 | -0.02 | 0.47 | 0.25 | 7.40 | 28 | 23.9 | 41.3 |
| 60 | 2.933 | 4.424 | -0.02 | 0.47 | 0.21 | 7.45 | 28 | 24.1 | 41.3 |
| 70 | 2.934 | 4.425 | -0.02 | 0.47 | 0.17 | 7.48 | 28 | 24.3 | 41.3 |
| 80 | 2.935 | 4.426 | -0.01 | 0.47 | 0.14 | 7.49 | 27 | 23.5 | 40.1 |
| 90 | 2.936 | 4.426 | -0.01 | 0.47 | 0.12 | 7.51 | 27 | 23.6 | 40.1 |
| 99 | 2.937 | 4.426 | 0.002 | 0.47 | 0.10 | 7.60 | 27 | 23.65 | 40.1 |

* f – здесь при $\delta > 0$ число степеней свободы исправлено по формуле (22).

вании этих расчетов определяется интервал возможного варьирования t_Q (пример приведен на рис. 3), а всем испытанным t_Q в соответствие ставятся доверительные эллипсоиды $R_{|\lg \beta_i\rangle}$ и значения статистик χ^2_{exp} . Переход от массива наборов параметров $\theta = |\lg \beta_i; t_Q\rangle$ к единственному набору $|\lg \beta_i^{final}; t_Q^{final}\rangle$ простым усреднением полученных оценок представляется крайне нежелательным, поскольку эта процедура в рамках метода максимума правдоподобия базируется на гипотезе о нормальном распределении независимых случайных величин. Очевидно, что реальная ситуация далека от указанной гипотетической. Более того, поскольку наборы параметров $\theta = |\lg \beta_i; t_Q\rangle$ получены обработкой одних и тех же экспериментальных данных, методы, основанные

на концепции статистической вероятности, могут привлекаться лишь как эвристические средства.

Мы предлагаем обращаться с наборами параметров θ как с многомерными нечеткими числами. В теории нечетких множеств вводятся функции принадлежности μ , описывающие субъективное сходство объектов. Функция принадлежности ($0 \leq \mu \leq 1$) задает степень принадлежности объекта данному множеству [70]. Единого способа задания функции принадлежности на наборе четких чисел (фаззификация), как и единого алгоритма выполнения обратной операции – перехода от нечеткого числа к четкому (дефаззификация) – не существует. Конструируя свой алгоритм, мы руководствовались следующими

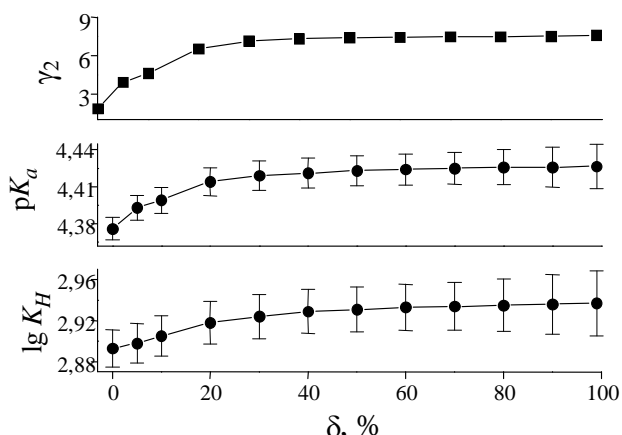


Рис. 1. Зависимость $\lg K_H$, pK_a и выборочного эксцесса γ_2 от значения параметра δ . Здесь и далее вертикальными отрезками отмечены 90 %-е доверительные интервалы Бонферони для рассчитанных параметров

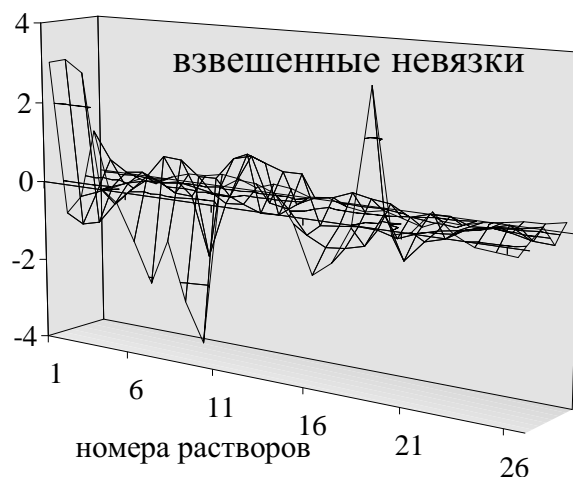


Рис. 2. Локальные критерии адекватности для модели равновесий в растворах м-аминобензойной кислоты. Расчет для $\delta = 20 \%$

ми соображениями. Во-первых, для каждой модели со значениями статистики χ^2_{exp} должны быть ассоциированы доверительные области R_{θ} (не точечные оценки θ^*). Во-вторых, приемлемыми следует считать все модели, адекватные эксперименту (и соответствующие этим моделям наборы параметров), но модели, обеспечивающие меньшие значения χ^2_{exp} выглядят более привлекательно, и им следует приписать большие значения функций принадлежности.

Наконец, представляется естественным требовать, чтобы окончательные оценки параметров θ^{final} мало зависели от способа задания функции принадлежности.

Для каждой адекватной модели функцию принадлежности задавали двумя способами:

$$\mu_v^I = G \cdot \exp(-\chi^2_{\text{exp},v}), v = 1, 2, \dots, V, \quad (27)$$

где v – номер модели (набора искомых параметров), V – общее количество рассмотренных моделей, G – нормировочный множитель, обеспечивающий $\mu = 1$ для модели с наименьшим значением χ^2_{exp} ($\chi^2_{\text{exp min}}$), и

$$\mu_v^{\text{II}} = \exp\left(-0.5\left(\chi^2_v - \chi^2_{\text{exp min}}\right)^2\right). \quad (28)$$

Доверительные области $R_{\theta,v}$ для всех моделей представляли наборами параметров $\theta_{v,n}$, $n = 1, 2, \dots, N$, где N – число наборов параметров. Каждый набор $\theta_{v,n}$ включал значение t_Q отвечающее v -й модели, и p значений $\lg\beta_i$. Последние были равномерно распределены внутри эллипсоида, границы которого устанавливает соотношение (19). Для компонентов множества $\theta_{v,n}$ функции принадлежности задавали как

$$\mu_{v,n, \lg\beta_i} = \begin{cases} \frac{1}{N} \mu_v, & \text{если } \beta_i \text{ определен,} \\ 0, & \text{если } \beta_i \text{ избыточный,} \end{cases} \quad (29)$$

$$\mu_{v,n, t_Q} = \frac{1}{N} \mu_v.$$

Конечные оценки θ^{final} находили, используя метод центроидной дефаззификации [71]:

$$\theta_y^{\text{final}} = \frac{\sum_{v,n} \theta_{v,n,y} \cdot \mu_{v,n,y}}{\sum_{v,n} \mu_{v,n,y}}, y = 1, 2, \dots, Y, Y = p + 1. \quad (30)$$

Предлагаемая процедура отдельного расчета $\lg\beta_i$ и t_Q не меняет, безусловно, возможную высокую коррелированность параметров, но обеспечивает численную устойчивость вычислений, а объединение в θ^{final} характеристик всех найденных адекватных моделей придает большую убедительность окончательным результатам параметрической идентификации.

Свойства предложенного алгоритма исследовали с помощью имитационного моделирования. Выполнили эксперимент по рН-метрическому титрованию при (20 ± 2) раствора с начальными концентрациями глицина (HL) $4.455 \cdot 10^{-2}$ моль·л⁻¹ и HCl $5.60 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹ раствором щелочи с концентрацией 0.0900 моль·л⁻¹ (ионная сила раствора $5.60 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹). Погрешность измерения рН составляла 0.01 . По результатам титрования искали оценки параметров $\lg\beta_1(\text{HL} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{L}^+)$ и $\lg\beta_2(\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-)$. Была построена адекватная модель ($\chi^2_{\text{exp}} = 24.1 < \chi^2_{23, 0.05} = 35.2$) с оценками параметров $\lg\beta_1 = 9.68$ (0.01), $\lg\beta_2 = 11.92$ (0.01) (в скобках указаны средние квадратические отклонения).

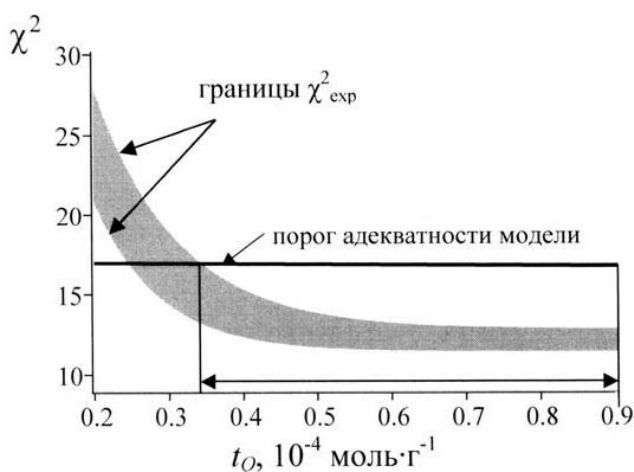


Рис. 3. Пример определения интервала возможного варьирования t_Q (обозначен стрелкой). Теоретическая емкость $T = 0.9 \cdot 10^{-4}$ моль·г⁻¹. Серая полоса здесь и далее отвечает значениям χ^2_{exp} найденным при различных гипотезах об интенсивности грубых промахов δ

При имитационном моделировании считали, что начальная концентрация HCl ($c(\text{HCl})$) известна неточно и подлежит уточнению наряду с $\lg\beta_1$ и $\lg\beta_2$. Согласно описанному выше подходу искали интервал $c(\text{HCl})$, в котором удастся построить адекватные модели (рис. 4). Для каждого испытанного значения $c(\text{HCl})$ находили, варьируя гипотезу об интенсивности грубых промахов δ , M-оценки $\lg\beta_1$ и $\lg\beta_2$ и их ковариационную матри-

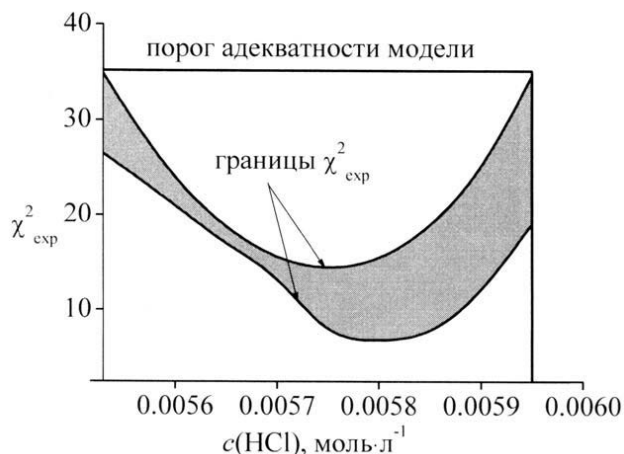


Рис. 4. Зависимость χ_{exp}^2 от $c(\text{HCl})$

цу. По результатам титрования находили М-оценки параметров $\lg\beta_1(\text{HL} + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{L}^+)$ и $\lg\beta_2(\text{HL} = \text{H}^+ + \text{L}^-)$. От набора оценок параметров переходили к единственной финальной оценке $\lg\beta_1$ и $\lg\beta_2$ по методике, описанной выше.

В результате были получены следующие оценки: $\lg\beta_1 = 9.71$ (0.01), $\lg\beta_2 = 11.99$ (0.01), $c(\text{HCl}) = 5.80 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹. Полученные оценки практически совпадают для обоих видов задаваемых функций принадлежности. На рис. 5

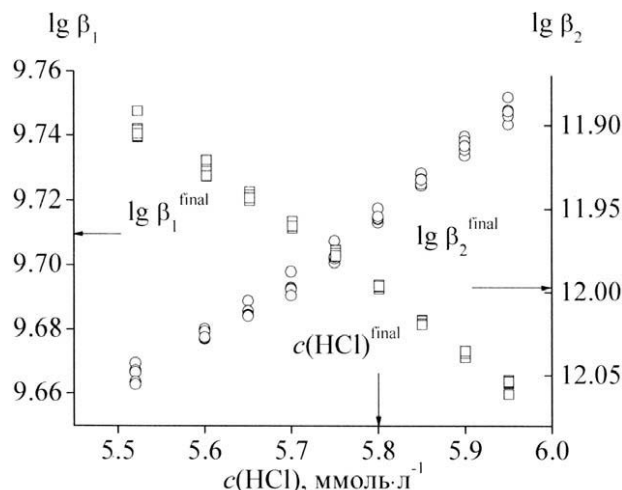


Рис. 5. Зависимость оценок $\lg\beta_1$ (○) и $\lg\beta_2$ (□) от оценки $c(\text{HCl})$

представлена зависимость $\lg\beta_1$ и $\lg\beta_2$ от $c(\text{HCl})$ и обозначены конечные оценки искомых параметров. Важно, что полученные оценки относятся как к МНК-оценкам, так и к значениям, рекомендуемым в [72] для 20 °С и ионной силы раствора 0.001 моль·л⁻¹ ($\lg\beta_1=9.61$, $\lg\beta_2=11.96$).

Предложенный способ оценивания эффективной емкости сорбентов был недавно успешно применен при исследовании нового гибридного органо-минерального материала [25].

Литература

1. Аносов В. Я., Озерова Н. И., Фиалков Ю. Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. – 504 с.
2. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
3. Бек М., Надьпал И. Исследование комплексообразования новейшими методами. – М.: Мир, 1989. – 413 с.
4. Meloun M., Havel J., Hogfeldt E. Computation of solution equilibria: a guide to methods in potentiometry, extraction and spectrophotometry. – Chichester: Ellis Horwood, 1988. – 298 p.
5. Бугаевский А. А., Мухина Т. П. Математика в химической термодинамике. – Новосибирск: Наука, 1980. – С. 20–35.
6. Рогинский С. З. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях. – М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1948. – 643 с.
7. Джейкок М., Парфит Д. А. Химия поверхности раздела фаз; пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 269 с.
8. Jaroniec M., Madey R. Physical adsorption on heterogeneous solids. – Amsterdam, e.a.: Elsevier, 1988. – 354 p.
9. Koopal L. K. Ion adsorption on mineral oxide surface // Adsorption on new and modified inorganic sorbents. / Ed. by A. Dabrowsky, V. A. Tertykh. – Amsterdam e.a.: Elsevier, 1996. – P. 757–796.
10. Taylor H. S. Fourth report of the committee on contact catalysis // J. Phys. Chem. – 1926. – V. 30, No 2. – P. 145–171.
11. Мамлеев В. Ш., Золотарев П. П., Гладышев П. П. Неоднородность сорбентов (феноменологические модели). – Алма-Ата: Наука, 1989. – 288 с.
12. Borcovec M., Jönsson B., Koper G. J. M. Ionization processes and proton binding in polyprotic systems: small molecules, proteins, interfaces and polyelectrolytes // E. Matijevic (Ed.). Colloid and Surface Science, V. 16. – New York: Plenum Press, 1999. – 287 p.
13. Sackett D. L., Saroff H. A. The multiple origins of cooperativity in binding to multi-site lattices // FEBS Letters. – 1996. – V. 397, No 1. – P. 1–6.
14. Perlmutter-Hayman B. Cooperative binding to macromolecules. A formal approach // Acc. Chem. Res. – 1986. – V. 19, No 3. – P. 90–96.
15. Braibanti A., Fiscaro E., Compari C., Ghiozzi A., Rao R. S., Rao G. N. Calculation of site affinity, cooperativity between sites and self-association in polymer-ligand-proton complexes // Reactive & Functional Polymers. – 1998. – V. 36. – P. 245–249.
16. Katchalsky A., Spitnik P. Potentiometric titrations of polymethacrylic acid // J. Polym. Sci. – 1947. – V. 2, No 4. – P. 432–446.
17. Marcus R. A. Titration of polyelectrolytes at higher ionic strengths // J. Phys. Chem. – 1954. – V. 58, No 8. – P. 621–623.

18. Katchalsky A., Mazur J., Spitnik P. Polybase properties of polyvinylamine // *J. Polym. Sci.* – 1957. – V. 23, No 104. – P. 513–532.
19. Моравец Г. Макромолекулы в растворе. – М. : Мир, 1967. – 400 с.
20. Белинская Ф. А. Ионообменники и ионный обмен // *Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. акад. Б. П. Никольского.* – 2 изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1987. – С. 666–705.
21. Strauss U. P., Barbieri B. W., Wong G. Analysis of ionization equilibriums of polyacids in terms of species population distributions. Examination of a «two-state» conformational transition // *J. Phys. Chem.* – 1979. – V. 83, No 22. – P. 2840–2843.
22. Strauss U. P. Representation of polyacids by subunits in the analysis of ionization equilibriums. Significance and thermodynamic applications // *Macromolecules.* – 1982. – V. 15, No 6. – P. 1567–1570.
23. Филиппов А. П. Модель реакций комплексообразования солей металлов с электронейтральными лигандами, привитыми к поверхности // *Теор. и эксп. химия.* – 1983. – Т. 19, No 4. – С. 463–470.
24. Kudryavtsev G. V., Milchenko D. V., Yagov V. V., Lopatkin A. A. Ion sorption on modified silica surface // *J. Colloid and Interf. Sci.* – 1990. – V. 140, No 1. – P. 114–122.
25. Lucho A. M. S., Panteleimonov A. V., Kholin Y. V., Gushikem Y. Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: binding of metal chlorides with 3-n-propylpyridiniumsilsesquioxane chloride ion exchanger // *J. Colloid and Interf. Science.* – 2007. – V. 310. – P. 47–56.
26. Simms H. S. Dissociation of polyvalent substances // *J. Am. Chem. Soc.* – 1926. – V. 48, No 5. – P. 1239–1250.
27. Бугаевский А. А. Некоторые свойства функции образования и родственных ей величин // *Докл. АН СССР.* – 1965. – Т. 161, No 1. – С. 140–142.
28. Dixon H. B. F., Clarke S. D., Smith G. A., Carne T. K. The origin of multiply sigmoid curves of pH-dependence. The partitioning of groups among titration pK values // *Biochem. J.* – 1991. – V. 278. – P. 279–284.
29. Perdue E. M., Reuter J. H., Parrish R. S. A statistical model of proton binding by humus // *Geochim. Cosmochim. Acta.* – 1984. – V. 48, No 6. – P. 1257–1263.
30. Thakur A. M., Munson P. J., Hunston D. L., Rodbard D. Characterization of ligand-binding systems by continuous affinity distribution of arbitrary shape // *Anal. Biochem.* – 1980. – V. 103, No 2. – P. 240–254.
31. Contescu C., Jaginello J., Schwarz J. A. Heterogeneity of proton binding sites at the oxide/solution interface // *Langmuir.* – 1993. – V. 9, No 7. – P. 1754–1765.
32. Sips R. On the structure of a catalyst surface // *J. Chem. Phys.* – 1948. – V. 16, No 5. – P. 490–495.
33. Тодес О. М., Бондарева А. К., Хачкурузов Г. А. Теория адсорбции на неоднородных поверхностях. Определение закона распределения участков поверхности сорбента по теплотам сорбции из экспериментально наблюдаемых изотерм сорбции // *Проблемы кинетики и катализа. VII. Статистические явления в гетерогенных системах.* – М.-Л. : Изд-во АН СССР, 1949. – С. 263–296.
34. Джейкок М., Парфит Д. А. Химия поверхности раздела фаз ; пер. с англ. – М. : Мир, 1984. – 269 с.
35. Nederlof M. Analysis of binding heterogeneity. Ph. D. Thesis. – Wageningen Agricultural University, Wageningen, 1992.
36. Bushenkov V. A., Ramalho J. P. P., Smirnov G. V. Adsorption integral equation via complex approximation with constraints: the Langmuir kernel // *J. Comp. Chem.* – 2000. – V. 21, No 3. – P. 191–200.
37. Kholin Yu., Myerniy S. Energetic heterogeneity of sorbents: numerical calculation of affinity distributions // *Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.* – 2004. – № 626. – Хімія. Вип. 11 (34). – С. 351–366.
38. Khoroshevskiy Y., Korneev S., Myerniy S., Kholin Y. V., Pavan F. A., Schifino J., Costa T. M. H., Benvenuti E. V. A mathematical simulation of H⁺ ion chemisorption by anilinepropylsilica xerogels // *J. Colloid and Interf. Sci.* – 2005. – V. 284, No 2. – P. 424–431.
39. Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by D. J. Legget. – New York : Plenum Press, 1985. – 478 p.
40. Sillen L.G., Warnqvist B. High-speed computers as a supplement to graphical methods. VII. Model selection and rejection with LETAGROP. Elimination of species with negative or «insignificant» equilibrium constants // *Arkiv Kemi.* – 1968. – V. 31, No 4. – P. 341–351.
41. Zekany L., Nagypal I. PSEQUAD. A comprehensive program for the evaluation of potentiometric and/or spectrophotometric equilibrium data using analytical derivatives // *Computational methods for the determination of formation constants / Ed. by D. J. Legget.* – New York : Plenum Press, 1985. – P. 291–353.
42. Gans P., Sabatini A., Vacca A. SUPERQUAD: An improved general program for computation of formation constants from potentiometric data // *J. Chem. Soc. (Dalton).* – 1985 – V. 20, No 2. – P. 141–162.
43. Gans P., Sabatini A., Vacca A. Investigation of equilibria in solution. Determination of equilibrium constants with the HYPERQUAD suite of programs // *Talanta.* – 1996. – V. 43. – P. 1739–1753.
44. Bugaevsky A. A., Kholin Yu. V. Computer-aided determination of the composition and stability of complex compounds in solutions with complicated equilibria // *Anal. Chim. Acta.* – 1991. – V. 249. – P. 353–365.
45. Meloun M., Havel J. Computation of solution equilibria. 1. Spectrophotometry. 1984. 184 p. 2. Potentiometry. 1985. 145 p. – Brno : Univerzita J. E. Purkyně-Prirodovedecká Faculta.
46. Айвазян С. А., Енюков И. С., Мешалкин Л. Д. Прикладная статистика: Исследование зависимостей / Под ред. С. А. Айвазяна. – М. : Финансы и статистика, 1985. – 487 с.
47. Бугаевский А. А., Рудная Л. Е. Конфлюэнтный анализ при расчете констант равновесия по измеренной концентрации одной из частиц // *Журн. неорг. химии.* – 1976. – Т. 21, No 10. – С. 2827–2831.
48. Орлов А. И. Часто ли распределение результатов наблюдений является нормальным? // *Зав. лаб.* – 1991. – Т. 57, No 7. – С. 64–66.
49. Хьюбер П. Робастность в статистике. – М. : Мир, 1984. – 303 с.
50. Вучков И., Бояджиева Л., Солаков Е. Прикладной линейный регрессионный анализ. – М. : Финансы и статистика, 1987. – 239 с.
51. Хастингс Н., Пикок Дж. Справочник по статистическим распределениям. – М. : Статистика, 1980. – 95 с.
52. Мудров В. И., Кушко В. Л. Метод наименьших модулей. – М. : Знание, 1971. – 64 с.



53. Мудров В. И., Кушко В. Л. Методы обработки измерений. Квазиправдоподобные оценки. – М. : Радио и связь, 1983. – 304 с.
54. Huber P. Robust statistical procedures. CBMS-NSF regional conference series in applied mathematics. – Philadelphia : Soc. for Industrial and Appl. Mathematics, 1996. – 68 p.
55. Edlund O., Ekblom H., Madsen K. Algorithms for non-linear M-estimation // *Computational Statistics*. – 1997. – V. 12. – P. 373–383.
56. Ekblom H., Madsen K. Algorithms for nonlinear Huber estimation // *BIT*. – 1989. – V. 29, No 1. – P. 60–76.
57. Корнилов А. Н. Метод наименьших квадратов и метод наименьших модулей // *Математические методы в химической термодинамике*. – Новосибирск : Наука, 1982. – С. 164–167.
58. Уилкс С. Математическая статистика. – М. : Наука, 1967. – 632 с.
59. Большев Х. Н., Смирнов Н. В. Таблицы математической статистики. – М. : Наука, 1983. – 413 с.
60. Stone M. Cross-validated choice and assessment of statistical predictions // *J. of the Royal Stat. Soc.* – 1974. – V. 36, No 2. – P. 111–147.
61. Osten D. W. Selection of optimal regression models via cross-validation // *J. of Chemometrics*. – 1988. – V. 2, No 1. – P. 39–48.
62. Brünger A. T. Free R-value: cross-validation in crystallography // *Methods in Enzymology*. – V. 277. – N.Y. : Academic Press, 1997. – P. 366–396.
63. Garcia B., Domingo P., Leal J. M. Overlapping equilibria: applications to m-aminobenzoic acid // *Collect. Czechoslovak Chem. Commun.* – 1987. – V. 52, No 5. – P. 1087–1096.
64. Havel J., Meloun M. Multiparametric curve fitting. IX // *Talanta*. – 1986. – V. 33, No 5. – P. 435–441.
65. Brauner P., Sillén L. G., Whiteker R. High-speed computers as a supplement to graphical methods. 9. Adjustment for systematic experimental errors and other «group parameters» in LETAGROP: Applications to potentiometric titrations // *Arkiv Kemi*. – 1969. – V. 31. – P. 365–376.
66. Helfferich F. Ion Exchange. – N.Y. : Dover, 1995. – 624 p.
67. Inglezakis V. J. The concept of «capacity» in zeolite ion-exchange systems // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2005. – V. 281, No 1. – P. 68–79.
68. Bilba D., Bejan D., Tofan L. Chelating sorbents in inorganic chemical analysis // *Croat. Chem. Acta*. – 1998. – V. 71, No 1. – P. 155–178.
69. Vaghetti J. C. P., Brasil J. L., Costa T. M., Benvenuti E. V. Influence of the synthesis conditions on the characteristics and metal adsorption properties of the 3-(1,4-phenylenediamine)propylsilica xerogel // *Eclat. Quim.* – 2005. – V. 30, No 4. – P. 43–49.
70. Otto M. Fuzzy theory explained // *Chemometrics and Intelligent Lab. Systems*. – 1988. – V. 4. – P. 101–120.
71. Ross T. J. Fuzzy Logic with Engineering Applications. – N.Y. : McGraw-Hill, 1995. – 268 p.
72. Martell A. E., Smith R. M. Critical Stability Constants. – V. 1–6. – N.Y. : Plenum Press, 1974–1993.

Погляд у майбутнє: якість вищої освіти і завдання університетів

Ю. В. Холин

(за матеріалами інтерв'ю газети
«Харківський університет» № 8 від 11 квітня 2017 року)

Стратегічною ціллю реформування вищої освіти в Україні є забезпечення високої якості освіти з урахуванням домінуючих у світі тенденцій та підвищення конкурентоспроможності на ринках освітніх послуг.

Міжнародною організацією зі стандартизації ISO прийнято таке визначення якості: «Якість – це сукупність характеристик об'єкта, що належать до його здатності задовольняти встановлені та передбачувані потреби». Отже, якість вищої освіти – це поняття, що відображає ступінь задоволеності зацікавлених сторін. Таких сторін – декілька. По-перше, це сам студент, який має бути задоволений тією освітою, яку він отримав. Друга сторона освітнього процесу – суспільство, зі своїми вимогами щодо професійної підготовки майбутніх фахівців. Третя сторона – роботодавці, які мають власні інтереси та критерії того, що повинен знати і вміти випускник університету. Безумовно, важливою є й четверта сторона – сам вищий навчальний заклад, який має власні цінності, стратегію розвитку та місію. Отже, якість вищої освіти – інтегроване поняття, це такий рівень освіти, який задовольняє потреби всіх зацікавлених сторін. Також якість освіти – це відповідність певній нормі, стандарту. Стандарти вищої освіти прописують очікувані результати у навчанні, готовність випускника до працевлаштування або до подальшого навчання на наступному рівні освіти. Причому до розробки освітніх стандартів мають залучатися не лише українські університети, але й роботодавці, представники держави, професійні, громадські, галузеві організації тощо...

І студенти! Але це – в ідеалі. Українські студенти часто не прогнозують свого майбутнього! Не дивляться на крок вперед. Відсутність мотивації продиктована непродуктивною економікою, непослідовністю державних рішень та низьким рівнем соціальної довіри, адже в державі немає попиту на кваліфікованого фахівця. Головна мотивація у студента – аби був диплом, не важливо який. Часто обирають майбутню професію не за покликом серця. Суспільство і держава мають диктувати попит та потребу в певній кількості фахівців. Але сьогодні державне замовлення будується за приблизними мірками. Роботодавці ж вимагають «готового» спеціаліста, щоб не навчати. Їм не цікаво, яким чином буде досягнуто результат. Тому основний тягар щодо розробки та впровадження стандартів якості вищої освіти лежить на університетах. Адже ВНЗ мають певний авторитет, розуміння відповідальності, наукові школи, традиції тощо. Роль університетів у нашій країні підвищена – порівняно з іншими країнами Європи та світу, де усі сторони освітнього процесу беруть реальну участь у створенні та перегляді освітніх програм. Університети за наших умов мають більше відповідальності, ніж всі інші сторони. В Європі проблемами якості освіти займаються давно, протягом понад 20 років, – спочатку у філософській площині, наразі є конкретні рекомендації, так би мовити правила поведінки університетів, усіх учасників освітнього процесу, які забезпечують якість освіти. Взагалі, гостра проблема якості вищої освіти постала тоді, коли вона стала масовою. Раніше



знання передавалися від наставника до учня індивідуально. Сьогодні освіта набула масового характеру: онлайн-курси, інтернет-доступ. Відтак, стандарти менеджменту якості переносяться і на освітню діяльність, тобто у ВНЗ мають здійснюватися певна послідовність кроків, регламентація, системність.

Система забезпечення якості вищої освіти поділяється на три складові: внутрішня система, зовнішня і безпосередня діяльність тих агенцій, які перевіряють та сертифікують зовнішню систему якості освіти. У законодавстві України прописано, як діють усі три складові. Очевидно, що внутрішня система забезпечення якості вищої освіти – це ті заходи, що здійснюють вищі навчальні заклади з метою підвищення якості освіти: структурні перебудови, зміни у фінансово-економічному, матеріально-технічному, інформаційному, кадровому, правовому забезпеченні. Внутрішнє забезпечення якості передбачає регулярний перегляд змісту освіти, методик викладання, технологій навчання, організації аудиторної та позааудиторної діяльності студентів тощо. Важливим напрямком внутрішньої системи забезпечення якості освіти є допомога та підтримка студентів. У світовій практиці широко розповсюджена система наставництва – «тьюторства». Тьютори відповідають за включення студентів у процес навчання, взаємодіють із кожним із них індивідуально. У нас цю функцію виконує, по суті, куратор. Спеціальної уваги потребують студенти з особливими потребами. Для них слід створювати відповідну інфраструктуру, надавати психологічну, юридичну допомогу. У Каразінському університеті навчаються тисячі студентів із 70 країн світу, в них є свої проблеми. Багато студентів одночасно і навчаються, і працюють (на старших курсах – понад 50 %), для них теж слід створювати сприятливі умови, дбати, щоб вони не переривали навчання. На високому рівні мають працювати інфраструктурні складові навчального процесу: бібліотека, інтернет, музеї тощо. Сьогодні зовнішня система забезпечення якості вищої освіти – це ліцензування та акредитація освітніх програм. Але Законом України «Про вищу освіту» визначено, що зовнішнє забезпечення якості повинен здійснювати новий орган – Національне агентство із забезпечення якості вищої освіти. Цьому агентству надано дуже великі повноваження, зокрема воно має право акредитувати інші установи, державні та приватні, які надають сертифікати якості освіти. На жаль, до сьогодні агентство все ще не пра-

цює. Крім того, існують міжнародні агенції, які видають свої сертифікати. Усі міжнародні агенції висувають до вищих навчальних закладів дуже високі вимоги. Якщо ж є сертифікат міжнародного зразка, то українську сертифікацію вже проходити не потрібно.

Університет відповідає за те, щоб у ньому функціонувала розвинена внутрішня система забезпечення якості вищої освіти. ХНУ імені В. Н. Каразіна має великий доробок у цій царині, адже першу програму підвищення якості навчального процесу було розроблено та впроваджено 15 років тому. Ще тоді, базуючись на власних традиціях та досвіді, університет розробив фундаментальну програму. Програма включала в себе заходи з відбору і стимулювання кадрів, набору кращих студентів, впровадження новітніх навчальних технологій. Для нас європейські стандарти – не нові слова, це ті принципи, яких ми дотримуємося упродовж багатьох років.

В університеті досить успішно працює конкурсна система відбору кадрів, система планування роботи та оцінювання науково-педагогічних працівників, визначення рейтингів кафедр. Також ведеться системна робота з підвищення кваліфікації: стажування, закордонні відрядження, участь у конференціях тощо. Взагалі, в університеті надзвичайно сильний викладацький склад. Що стосується планування освітнього процесу, для всіх спеціальностей є університетські стандарти (тимчасові, бо немає державних). Освітні програми містять опис передбачуваних результатів навчання. Виконується норматив щодо вивчення курсів за вибором студентів. Також у Каразінському університеті ведеться моніторинг освітнього процесу, адміністративний контроль, моніторинг науково-методичного забезпечення, проводяться різноманітні конкурси (навчальної і наукової літератури, на кращі методичні досягнення). Працює зворотний зв'язок зі студентами, для цього проводяться соціологічні опитування, за допомогою яких вивчаємо, як студенти ставляться до певних дисциплін, методик навчання, до життя в гуртожитку тощо. Свій моніторинг здійснює Студентська рада університету. Є і проблеми. Проблема залишається участь роботодавців в освітньому процесі. Вдосконалення потребує система підтримки студентів та надання їм допомоги. Студенти зрідка звертаються до своїх наставників зі своїми проблемами. А має бути довіра, подібна до системи тьюторства у закордонних ВНЗ. У 2016 році в університеті

організовано Управління якості освіти, яке об'єднало підрозділи, що опікуються різними аспектами освітнього процесу. Зокрема Центр, сформований на базі колишнього навчального відділу. Він веде величезну щоденну роботу з Єдиною державною електронною базою з питань освіти: заяви, накази, звіти тощо. Створено Центр менеджменту якості та моніторингу освітнього процесу, який має відслідковувати, як працює наша внутрішня система якості освіти. Цей центр, з-поміж іншого, відповідає за роботу електронної системи «Антиплагіат». Наразі укладено договір із компанією, яка забезпечує технічну перевірку дипломних робіт, наукових праць та навчальних текстів на унікальність. В університеті проводиться підготовка до міжнародної сертифікації якості менеджменту освітньої та наукової діяльності. Центр методичної роботи організовує модернізацію освітньої діяльності, забезпечує участь університету у різноманітних дослідженнях із визначення рейтингів університетів. Новим є Центр соціально-виховної та позаосвітньої діяльності, який тісно співпрацює зі студентськими організаціями. Також створено центри, що відповідають за комп'ютерне та технічне забезпечення освітнього процесу. Багато зусиль витрачено на вдосконалення нормативної бази якості освіти. Після прийняття у 2014 р. Закону України «Про вищу освіту» відбуваються постійні зміни в організації освітнього процесу. Зокрема раніше всі ВНЗ працювали за затвердженим МОН України «Положенням про організацію навчального процесу». Це Положення скасували, університети отримали шанс реалізувати право на академічну автономію. Але при цьому зросла відповідальність за результати навчання. ВНЗ навчають студентів не за готовими освітніми програмами, а самі визначають, як досягти передбачуваних навчальних результатів. За цих умов з 2014 до 2016 року включно в ХНУ імені В. Н. Каразіна розроблено 12 документів, які регламентують діяльність університету: Положення про організацію освітнього процесу, Положення про систему забезпечення якості вищої освіти (систему внутрішнього забезпечення якості), Статут тощо.

Якщо розглядати якість як досягнення запланованих результатів та відповідність стандартам, в університеті є певний дороговказ. Це Стратегія розвитку на період до 2020 року. Головне завдання стратегії – досягнення університетом такого рівня, який відповідає критеріям університету світового класу. Інакше

кажучи, було поставлено задачу наблизитися до характеристик університетів, що входять до провідних світових рейтингів. До 2020 року ще є час, але вже сьогодні Харківський університет помітний у всіх трьох провідних світових рейтингах університетів. Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна увійшов у ТОП-400 університетів світу за рейтингом QS, до групи 500+ Шанхайського рейтингу та рейтингу Times Higher Education. Наш університет у цих рейтингах посідає приблизно такі самі позиції, як Варшавський та Краківський університети. За головним комплексом критеріїв ми вже визнані ВНЗ, що належить до кращих університетів світу. Це є індикатором нашого поступу, ознакою належної якості університетської освіти. Каразінський університет не ставить собі за мету мати високий рейтинг просто заради рейтингу. Важливо зрозуміти, як ми виглядаємо порівняно з іншими навчальними закладами світу. Участь у рейтингових дослідженнях допомагає знаходити проблемні точки в освітньому процесі і зосереджувати на них увагу. У світових рейтингах важливою є репутаційна складова, тобто оцінка нас роботодавцями, світовою академічною спільнотою. Можемо сказати, що репутація Харківського університету висока, освіта, яку надає наш університет, користується попитом та повагою у світі. Квінтесенція світових рейтингів: ми – визнані, ми – на рівні університетів світового класу. Складно піднятися у світових рейтингах, ще важче – утримати ці позиції.

Основними перспективними завданнями університету з вдосконалення системи забезпечення якості освіти є:

- моніторинг освітнього процесу, організація внутрішніх аудитів системи управління якістю;
- модернізація освітнього процесу, регулярний перегляд освітніх програм, навчальних планів, робочих програм навчальних дисциплін за даними зворотного зв'язку зі стейкхолдерами, ректорського контролю, результатів атестації здобувачів вищої освіти;
- створення ефективної системи боротьби з академічною нечесністю;
- формування культури якості як діяльності учасників освітнього процесу, спрямованої на постійне покращення.

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна впевнено дивиться у майбутнє, продовжуючи та примножуючи університетські традиції, а також успішно розвиває тренди сучасної світової освіти.



200 лет кафедре химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина [164]

Ю. В. Холин

200 лет истории кафедры химического материаловедения – это драматические научные дискуссии, поиски и открытия, сотни научных трудов, десятки диссертаций, монографий, учебников и учебных пособий. И, главное, это судьбы сотен преподавателей, сотрудников, студентов, здесь работавших и учившихся. Несколько журнальных страниц не могут вместить описание даже малой толики драматических и поучительных событий, произошедших на кафедре за два столетия. Автор и не пытался дать законченный очерк истории кафедры химического материаловедения, а поставил перед собой гораздо более скромную задачу – обозначить основные вехи ее развития и напомнить имена наиболее известных

ученых и исследователей, работавших на кафедре и внесших определяющий вклад в формирование ее научных направлений.

17(5) ноября 1804 года Император Александр I подписал Утвердительную Грамоту и Устав Императорского Харьковского университета, «высшего ученого сословия, для преподавания наук учрежденного» [1, § 1]. 29(17) января 1805 года состоялось торжественное открытие университета. От первых дней его существования ведет свою историю кафедра химического материаловедения, наследница созданной по Уставу 1804 г. кафедры технологии и коммерции. История кафедры прошла через те же этапы, что и весь университет: трудные первые

Не раз меняла кафедра свое название

Устав 1804 года

1804–1835: кафедра технологии и наук, относящихся к торговле и фабрикам (кафедра технологии и коммерции) в отделении физических и математических наук

Устав 1835 года

1835–1863: кафедра технологии, сельского хозяйства, лесоводства и архитектуры философского факультета

Устав 1863 года

1863–1884: кафедра технической химии физико-математического факультета

Устав 1884 года

1884–1920: кафедра технологии и технической химии физико-математического факультета

Послереволюционные годы

1920–1933: кафедра химической технологии (в Харьковском институте народного образования и Харьковском Физико-химико-математическом институте)

1933–1965: кафедра технической химии химического факультета Харьковского государственного университета

1963–1965: кафедра органического катализа и кинетики химического факультета

1965–2004: кафедра технической химии химического факультета

с 2004: кафедра химического материаловедения химического факультета

десятилетия становления, во второй половине XIX в. – формирование собственного научного лица, испытания революционных и послереволюционных лет, наращивание темпа исследований в предвоенные годы, трагедия и подвиг Великой отечественной войны, бурное развитие в послевоенные десятилетия, обновление научной и учебной работы в независимой Украине.

Кафедра технологии и наук, относящихся к торговле и фабрикам (кафедра технологии и коммерции), Уставом 1804 года была установлена в отделении физических и математических наук. В то время еще не разграничивали строительное искусство, химическую и механическую технологию. В начале существования университета местные ученые силы практически отсутствовали, и первыми профессорами становились, преимущественно, иностранцы.

Первым адъюнктом кафедры (1804–1811) стал Даниил Иванович Фон-Шмерфельд, выпускник Марбургского университета, до переезда в Россию служивший в Гессенском казначействе. Об ученых трудах Шмерфельда сведений не осталось.

Преемником Шмерфельда стал Карл Карлович Нельдехен, занимавший одновременно и кафедру сельского хозяйства. Он учился в Кенигсбергском университете, слушал лекции Канта, получил степень доктора философии, а затем издал несколько сочинений по агрономии. Но «приглашение Нельдехена не было приобретением для университета», – указывают авторы истории физико-математического факультета за 100 лет существования [2]. Нельдехен вскорости «перестал интересоваться учебным делом, брался за различного рода аферы и предприятия, попадал в неблагоприятные истории, ... предался пьянству и вынужден был выйти в отставку в 1818 г.» [2].

После Отечественной войны 1812 г. наметилась тенденция замещать преподавательские должности русскими учеными. Привлечение русских ученых подавало надежду, что студенты, слабо знающие иностранные языки, смогут лучше понимать соотечественников. В 1830–1831 гг. кафедру занимал «учитель технологии» Иван Иванович Дьячков, выпускник Харьковского университета. К сожалению, жизнь этого «даровитого и много обещавшего ученого» [2] слишком рано оборвалась. Затем в течение

почти 10 лет преподавание возлагалось на временных сотрудников (профессора химии И. И. Сухомлинова и Н. А. Дьяченко) или вовсе отсутствовало. Казалось, что с переводом в 1839 г. в Харьковский университет профессора С.-Петербургского технологического института Андрея Озерского кафедра технологии и коммерции наконец-то получила достойного руководителя. Озерский решительно взялся за оборудование технологического кабинета и наладил преподавание. Но уже вскоре у Озерского обнаружился неизлечимый душевный недуг, в 1842 г. он был уволен со службы и через несколько лет скончался в богоугодном заведении. После увольнения Озерского Министр народного просвещения предложил объявить конкурс на занятие кафедры технологии. Конкурс, однако, не состоялся, а кафедра пустовала до 1847 года.

В начальный период – первые сорок лет – кафедра существовала, скорее, номинально: часто менялись профессора, не было систематического преподавания, материальная база почти не развивалась, да и подготовка студентов была ниже всякой критики. Впрочем, это были болезни не одной лишь кафедры технологии и не одного лишь Харьковского университета. С такими же проблемами сталкивались все молодые университеты и институты, созданные в первой половине XIX в. даже в более крупных культурных центрах, таких, как Казань или Киев. Главный итог первых сорока лет состоит в том, что университет прижился на местной почве, и даже при всех недостатках его функционирования постепенно сложились условия и предпосылки для будущей продуктивной деятельности.

Таковая началась с приходом на кафедру технологии в 1847 г. выпускника С.-Петербургского университета Ильдефонса Казимировича Коссова, первого русского магистра технологии. Коссов был эрудированным и широко образованным специалистом, помимо технологии, он преподавал неорганическую, органическую и техническую химию, заведовал химической лабораторией. В своей деятельности профессор Коссов исследовал сырьевые запасы Юга России, последовательно проводил линию на тесные контакты с промышленностью и сумел поставить преподавание технологии на уровень науки того времени.

С 1868 г. по 1894 г. кафедрой руководил выпускник С.-Петербургского университета



Николай Клементьевич Яцукович (с 1894 г. по 1898 г. – заслуженный профессор за штатом). Яцукович начал исследовательскую работу в Петербурге в частной лаборатории известных химиков Н. Соколова и А. Энгельгардта, издателей первого русского химического журнала. В 60-х годах он работал в Гейдельберге в лаборатории Эрленмейера. Профессор Яцукович преподавал техническую химию и технологию. С 1869 г. утвердился обычай предоставлять профессору технической химии также преподавание и аналитической химии, и Яцукович вел не только практические занятия, но и читал соответствующие лекции.

В 1894 г. на должность профессора кафедры технологии и технической химии был назначен Владимир Федорович Тимофеев. Тимофеев, ученик Н. Н. Бекетова, – один из крупнейших отечественных физико-химиков. По представлению физико-математического факультета в 1889 г. он был командирован на два года за границу. Начал он стажировку в Лейпциге, в только что организованной лаборатории В. Оствальда, где слушал лекции и самого Оствальда, и его тогдашних сотрудников М. Ле-Блана, В. Нернста, Г. Бредига. В Лейпциге Тимофеев начал новаторские исследования неводных растворов, считая их изучение настоятельно необходимым для создания общей теории растворов. Будучи уже сформировавшимся самостоятельным ученым, он пришел к выводу о необходимости изучать термохимию процессов, происходящих при образовании растворов, и перешел в парижскую лабораторию М. Бертло. Закончил Тимофеев свою командировку в Гейдельберге у В. Мейера. За два года Тимофеев опубликовал четыре статьи в ведущих научных изданиях того времени – *Zeitschrift für Physikalische Chemie* и *Comptes Rendus*, а всего – 12 работ. В 1894 г. Тимофеев защитил в Харьковском университете магистерскую диссертацию «Исследование над растворимостью веществ в органических растворителях». Эта работа оказала серьезное влияние на становление физической химии и использовалась несколькими поколениями химиков. Тимофеев преподавал техническую, аналитическую и органическую химию, вел занятия по качественному, количественному и техническому анализу, развернул работы по исследованию неводных растворов. Важно отметить новаторский подход Тимофеева к преподаванию технической химии: он отказался от фактографического

воспроизведения мелких деталей промышленных процессов и установок, сделав упор на выяснение физико-химических основ технологических процессов. Оставался Тимофеев на кафедре до 1900 г., когда возглавил кафедру физической химии только что организованного Киевского политехнического института. Здесь он положил начало всемирно известной научной школе в области неводных растворов. Не терял Тимофеев и связей с Харьковом: в 1906 г. он защитил в университете докторскую диссертацию «О теплоте образования неводных растворов», а с 1908 г. вернулся в университет. И в послереволюционные годы энергия и научный дар Тимофеева оказались востребованными: он стал директором Института прикладной химии, из которого впоследствии выросли столь мощные исследовательские учреждения, как УХИН, НИОХИМ и Институт металлов.

С 1900 г. по 1903 г. кафедрой технологии и технической химии заведовал Иван Адамович Красуский, выпускник Киевского университета. В конце 1903 г. кафедру возглавил Константин Васильевич Харичков, закончивший С.-Петербургский университет. И Красуский, и Харичков выполнили многочисленные прикладные работы по исследованию сырья, анализу вод, почв и нефти, разработке аналитических методик и совершенствованию органической и неорганической технологии.

С 1910 г. заведование кафедрой перешло к выпускнику Харьковского университета Юрию (Георгию) Васильевичу Коршуну. Оставленный после университета для приготовления к профессорскому званию, Коршун направлялся в научные командировки в Германию и Италию. Уже тогда определилась главная тема его исследований – химия пиррола и его производных, бывшая основной и в годы работы на кафедре технологии и технической химии, и в дальнейшем. В годы гражданской войны Коршун побывал в Крыму, занятом войсками Врангеля. Очевидно, у Коршуна, дворянина и сына кадрового военного, не было особых причин торопиться обратно в Харьков, куда он вернулся лишь в 1930 года. Судьба была благосклонна к Юрию Васильевичу: он не подвергся репрессиям и получил возможность (пусть и не в университете) заниматься любимым делом – наукой и обучением студентов.

Подводя итоги второму периоду истории кафедры, следует отметить, что она преврати-

лась в солидный центр образования и науки, работавший на европейском уровне. Начиная с Коссова, кафедра достигла «живой связи ... прикладного знания с промышленностью и обществом» [2], причем научные интересы сотрудников были весьма широкими и охватывали все актуальные направления химии – от химического синтеза до физико-химии неводных растворов. Значительно расширились помещения кафедры, улучшилось оснащение лабораторий – к концу XIX в. на кафедре имелись солидная библиотека, почти 2000 моделей и образцов сырых и обработанных технических продуктов. Если в первые десятилетия вся работа кафедры сводилась к деятельности профессором, ее занимавших, то теперь в преподавании и научных исследованиях активно участвовали и приват-доценты (введение этих должностей было одним из немногих достоинств университетского Устава 1884 г., в целом весьма реакционного).

В 1917 г. Ю. В. Коршун оставил кафедру. Несмотря на крайне тяжелые условия жизни в первое послереволюционное десятилетие, дезорганизацию деятельности университета вследствие его неоднократных реорганизаций и экспериментов Советской власти в области высшего и профессионального образования, университетские химики продолжали упорно работать. Кафедра технической химии продолжила свое существование в Харьковском институте народного образования, организованном в 1921 г. на руинах университета. Заведование кафедрой с 1919 г. было возложено на Е. С. Хотинского, выпускника Женевского университета, известного ученого-химика и педагога. Он выполнил ряд важных работ по химии пиррола, получил первые из известных кремний- и борорганических соединений, написал множество учебников для высшей и средней школы и научно-популярных книг. В частности, в период заведования кафедрой технической химии Хотинский подготовил «Элементарный курс химии», выдержавший в 1926–1931 гг. семь изданий, и учебник «Химическая технология для профшкол». В 1929 г. Хотинский перешел на кафедру органической химии, а заведование кафедрой технической химии перешло к профессору Федору Петровичу Голеву.

Его в 1938 г. сменил Андрей Иванович Киприанов, выпускник Харьковского университета, занимавший одновременно должность директора НИИ химии ХГУ. Киприанов – все-

мирно известный ученый, основные работы которого посвящены теории цветности органических соединений, синтезу, свойствам и применению цианиновых красителей. Еще в 1939 г., за год до защиты докторской диссертации, Киприанов был избран членом-корреспондентом АН УССР. Докторская диссертация Киприанова «Окраска и строение цианиновых красителей» содержала приоритетные результаты по теории цветности и получила широкую известность. Еще в довоенные годы под руководством Киприанова были защищены восемь кандидатских диссертаций. С началом Великой Отечественной войны Киприанов покинул Харьков, в дальнейшем его жизнь и научная работа проходили, главным образом, в Киеве, где Киприанов стал вице-президентом АН УССР, директором Института органической химии АН УССР и заведующим кафедрой органической химии Киевского государственного университета им. Т. Г. Шевченко.

Таким образом, в предвоенные десятилетия кафедра, несмотря на трудности и препоны, создаваемые послевоенной разрухой, зудом реформаторства в высшей школе и давящей атмосферой 30-х годов, устойчиво развивалась. Достигнуто это, в первую очередь, трудами Е. С. Хотинского и А. И. Киприанова, ученых высочайшего уровня, обладавших глубокой эрудицией и даром научного предвидения.

С освобождением Харькова от гитлеровцев в 1943 г. началась работа по восстановлению университета. Она проходила непросто, многие из преподавателей и сотрудников довоенного времени погибли на фронте или не вернулись в Харьков после войны. На месте старых научных школ и направлений возникали новые. В военные и первые послевоенные годы руководство кафедрой было возложено на проректора восстановленного университета доцента М. А. Корниенко, а затем – на доцента М. С. Новаковского. Выпускник ХИНО Марк Самойлович Новаковский не был увенчан высокими научными званиями и титулами. Но его авторитет ученого и педагога был очень высок. Новаковский пользовался огромным авторитетом не только в университете, но и во всем сообществе специалистов по комплексным соединениям. Многие его работы имели пионерский характер, а педагогическое мастерство вызывало искреннее восхищение коллег, студентов и учителей химии. Автор не может не поблагодарить судьбу, которая подарила ему



счастье учиться в группе, где Марк Самойлович преподавал неорганическую химию.

В 1953 г. заведующим кафедрой технической химии стал В. Ф. Лаврушин, выдающийся химик-органик. В 1956 г. Лаврушин защитил докторскую диссертацию, посвященную проблемам галохромии ди-, три- и тетраарилметанов, и в том же году стал проректором университета по научной работе. С 1960 г. по 1966 г. Лаврушин стоял во главе университета. Владимир Федорович был не только серьезным ученым, но и крупным организатором, умело подбиравшим кадры и заботившимся об оснащении лабораторий современным оборудованием, развитии материальной базы университета, укреплении его авторитета в стране и в мире. Всю свою жизнь Владимир Федорович посвятил служению университету, в котором проработал вплоть до кончины в 2003 году.

Яркий период развития кафедры связан с именем Л. М. Литвиненко, выпускника Харьковского университета, одного из создателей физико-органической химии, яркого ученого и организатора науки. В 1959 г. Леонид Михайлович возглавил кафедру и привлек к исследованиям в области кинетики и механизмов органических реакций группу аспирантов и молодых сотрудников. Статьи Литвиненко и сотрудников в серии «Среда и реакционная способность» были посвящены принципиальным вопросам гомогенного кислотно-основного катализа органических реакций, многие из которых являлись моделями биохимических процессов. С самого начала этих исследований были обнаружены важные эффекты, внесшие большой вклад в развитие теоретической органической химии. В 1961 г. Литвиненко защитил докторскую диссертацию на тему «Кинетика реакций ацилирования и некоторые вопросы реакционной способности». В соответствии с основным направлением исследований кафедра в 1963 г. получила новое название – органического катализа и кинетики. Но в 1965 г. Литвиненко вместе с большой группой учеников и сотрудников переезжает в Донецк. Леонид Михайлович избирается академиком АН УССР и становится во главе вновь созданного Донецкого научного центра. Он был организатором и первым ректором Донецкого университета, а также создал Институт физико-органической химии и углехимии АН УССР (ИнФОУ), которым руководил до

смерти в 1983 году. Сегодня традиции научной школы Л. М. Литвиненко успешно сохраняются и развиваются в ИнФОУ им. акад. Л. М. Литвиненко (директор – академик НАНУ А. Ф. Попов) и в Донецком национальном университете.

В 1965 г. в связи с переездом в Донецк основной группы сотрудников вновь возникла необходимость реорганизации кафедры, во главе которой стал выпускник Харьковского университета профессор В. Н. Толмачев. Кафедре вернулось прежнее название – технической химии. Толмачев был учеником Н. П. Комаря, специалистом по комплексообразованию в растворах и спектроскопии (докторская диссертация «Спектрофотометрическое исследование реакций комплексообразования в растворах», 1964 г.). Он стал создателем нового для кафедры технической химии и уникального для Украины научного направления, связанного с изучением координационных соединений, образующихся при взаимодействии ионов металлов с органическими комплексообразующими полимерами. Возникла и новая учебная специализация – «Высокомолекулярные соединения». Толмачев перестроил и курс химической технологии, возродив подход В. Ф. Тимофеева: в классическом университете основное внимание следует уделять теоретическим основам технологических процессов и новейшим достижениям химической промышленности. Воплощающее такой подход учебное пособие «Теоретические основы химической технологии» успешно служит студентам уже свыше четверти века. Под руководством Толмачева защищено 20 кандидатских диссертаций, ему принадлежат более 300 научных работ, монография, ряд учебных пособий. Толмачева и сотрудников отличало внимание к практическому использованию результатов исследований. Известность получили многие прикладные разработки кафедры, например, связанные с созданием ветеринарных препаратов на основе декстрана или флокулянтов на основе гидролизованного полиакриламида.

После смерти В. Н. Толмачева в 1990 г. руководство кафедрой было возложено на директора НИИ химии О. А. Пономарева, занимавшегося синтезом и исследованием лазерных красителей и созданием активных сред для лазеров фиолетового и ультрафиолетового диапазонов; в 1992 г. Пономарев защитил по этой тематике докторскую диссертацию.

В 1990 г. заведующим кафедрой был избран проф. И. Г. Зубилин, выпускник Днепропетровского металлургического института. Зубилин – специалист в области коксохимии, в 1984 г. защитил докторскую диссертацию по этой тематике. Им получены важные результаты в технологии производства металлургического кокса из некоксуемых углей, окислительной конверсии угля с целью получения синтез-газов, разработке эксергетической методологии анализа процессов термического преобразования органической массы углей. Опубликовал более 250 научных работ, среди которых шесть монографий и учебных пособий.

С 2001 г. кафедрой возглавляет Ю. В. Холин, выпускник Харьковского университета, специалист по количественному физико-хи-

мическому анализу, физической химии процессов на поверхности гибридных материалов и хемометрии (докторская диссертация «Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения», 2000 г.). В 2004 г. кафедра технической химии преобразована в кафедру химического материаловедения. На кафедре утверждена новая учебная специализация – «Дизайн материалов и химическая информатика», читаются общие курсы для студентов химического, биологического и геолого-географического факультетов «Основы методов программирования и информатика», «Химическая информатика и хемометрия», «Моделирование процессов в химии и хими-

*В. В. Лунин, академик РАН,
декан химического факультета МГУ
им. М. В. Ломоносова, зав. кафедрой
физической химии:*

«Актуальность и высочайший уровень научных работ, выполняемых на кафедре химического материаловедения, тесная связь с ведущими научными школами мира обеспечивают вам заслуженный авторитет»

*Ю. Д. Третьяков, академик РАН,
декан факультета наук о материалах
МГУ им. М. В. Ломоносова,
зав. кафедрой неорганической химии:*

«Мы хорошо знаем и ценим выдающихся педагогов и ученых вашего университета и кафедры химического материаловедения, которые в течение многих поколений преумножают лучшие традиции классического университетского образования»

*проф. В. К. Яцимирский,
зав. кафедрой физической химии
Киевского национального
университета имени Тараса Шевченко,
профессор, лауреат Государственной
премии Украины:*

«Сучасній науковій громадськості добре відомі фундаментальні роботи кафедри... Високий професійний рівень викладачів кафедри, їх внесок у виховання висококваліфікованих спеціалістів принесли кафедрі заслужений авторитет серед педагогічної громадськості України та здобули щире вдячність випускників. Творчі досягнення науковців кафедри по праву одержали світове визнання і стали важливою складовою у розвитку національної науки хімічного матеріалознавства»

*Коллектив кафедры аналитической
химии Киевского национального
университета имени Тараса Шевченко,
зав. кафедрой проф. В. Н. Зайцев,
председатель Научного совета
НАН Украины по проблеме
«Аналитическая химия»*

«Мы высоко ценим ваши усилия в деле укрепления позиций химической науки, в том числе аналитической химии, в Украине и на международной арене. Ваша кафедра является образцом высокого профессионализма, научного предвидения, широты химического мышления и постоянных творческих исканий, активной деятельности в деле создания, развития и пропаганды новых направлений в современной химии»

*Йошитака Гушикем, профессор
Университета штата Кампинас
(Бразилия), Почетный доктор
Харьковского национального
университета имени В. Н. Каразина:*

«Compared to my University, 35 years old, certainly you have a richer history and traditions accumulated along these years of fruitful and exhaustive work. For a scientist working in a very young University like Unicamp, the Kharkov University must be a model to be followed»



ческой технологии», «Актуальные проблемы физической химии», «Химия высокомолекулярных соединений», «Основы химической экологии», «Органическая химия», спецкурсы. Сегодня преподавание и научные исследования на кафедре ведут проф. Ю. В. Холин, проф. А. И. Коробов (докторская диссертация «Дискретная динамика простейших химических реакций с участием кристаллического реагента», 2000 г.), доценты В. В. Иванов, Л. В. Мирошник, А. П. Шкумат, старшие преподаватели Н. Ф. Бабченко, И. В. Христенко, Е. Н. Шуличенко, ассистент В. Н. Котляр.

Научные исследования кафедры координируются Научными Советами НАН Украины по проблемам «Неорганическая химия» и «Аналитическая химия» и концентрируются на следующих направлениях:

- органо-минеральные гибридные материалы: синтез, свойства, физическая химия поверхности, использование в анализе;
- кинетика и механизм химических реакций в твердых телах: теоретические проблемы; химические реакции, сопровождаемые фазовыми переходами; реакционная способность твердых веществ;
- математическое моделирование, анализ данных в химии и хемометрия; дискретные модели химической кинетики; квантовая химия и компьютерный дизайн веществ и материалов с заданными свойствами;
- координационные полимеры на основе природных и синтетических волокон;
- органические люминофоры с гетероциклическими фрагментами, содержащими

кислород, серу и азот; реакционная способность оксосоединений ароматического и гетероциклического рядов.

Кафедра поддерживает тесные научные связи с украинскими и зарубежными коллегами, в первую очередь из Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, Днепропетровского национального университета, Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Институтов химии поверхности, неорганической химии, физико-органической химии и углехимии, ГЕОХИ РАН, университетов Кембриджа (Великобритания), Тусона (США), Кампинаса (Бразилия).

Свидетельством авторитета сотрудников кафедры и уважения к ее двухвековой истории стали теплые слова поздравлений по случаю юбилея.

Коллектив кафедры химического материаловедения глубоко благодарен коллегам за высокую оценку нашей работы.

В третье столетие своей истории кафедра вступает в уверенности, что накопленные традиции и опыт позволяют ей сохранить и приумножить высокий уровень научных исследований и преподавания с учетом новейших мировых достижений, остаться молодой за счет привлечения к научной работе студентов и молодежи, обрести новых друзей и единомышленников в нашей стране и за ее пределами.

Автор глубоко благодарен проф. А. И. Коробову и проф. Н. О. Мчедлову-Петросяну за ценные советы и консультации.

Литература

1. Устав Императорского Харьковского университета. – Санкт-Петербург, 1804. – 66 с.
2. Физико-математический факультет Харьковского университета за первые сто лет существования (1805–1905). Под ред. И. П. Осипова и Д. И. Багалия. – Харьков: Изд. Харьковского университета, 1908, I–XIV, 1–248 + 14 табл.
3. Харківський національний університет ім. В. Н. Каразіна за 200 років / В. С. Бакіров, В. М. Духопельников, Б. П. Зайцев та ін. – Харків : Фоліо, 2004. – 750 с.
4. Орлов В. Д., Мчедлов-Петросян Н. О., Черный А. В. Химическому факультету 110 лет / Под ред. В. Д. Орлова. – ХНУ имени В. Н. Каразина, 2004. – 106 с.
5. Мчедлов-Петросян Н. О. Химия в Харьковском университете // UNIVERSITATES. Наука и просвещение. – 2004. – № 4 (20). – С. 22–37; 2005. – № 1 (21). – С. 42–53.

Поступила в редакцию 1 июня 2005 года

А. И. Коробов, Ю. В. Холин

Весенние заметки об осенних впечатлениях

НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ В УНИВЕРСИТЕТЕ КЕМБРИДЖА

Говорят, что современная художественная литература выросла из мемуаров и дорожных впечатлений XVIII–XIX столетий. Но и теперь, когда путешествия, даже в самые дальние края, перестали быть редкостью, жанр дорожных заметок не умирает. Редко, конечно, встречаешься с такой удачей, как книга Ларисы Васильевой «Альбион и тайны времени», да большинство заметок и не претендует ни на литера-

турные изыски, ни на глубину проникновения в душу чужого народа.

Не было бы смысла рассказывать о своих путешествиях широкой публике, если бы не одно обстоятельство. Осенью 2003 года авторы провели по месяцу в Кембридже. Пять дифирамбы Кембриджу, самому, наверное, известному исследовательскому университету Европы, нет нужды: он — пятый в рейтинге университетов мира¹ —



Кембридж и сегодня сохраняет облик средневекового города

¹ Статью В. М. Московкина «Академическая конкурентоспособность классических университетов» читайте в следующем номере журнала.

одних Нобелевских лауреатов больше восьми десятков. Однако в условиях, когда украинская система высшего образования, поначалу спотыкаясь и отступаясь, но с каждым шагом все осмысленнее движется к европейской модели организации учебного процесса и научных исследований, актуальность приобретают вопросы: «Какие особенности позволяют Кембриджу уже на протяжении столетий быть центром формирования научной элиты, можно ли его опыт перенести на отечественную почву?» Не без колебаний взялись авторы за перо, пытаясь из кембриджских впечатлений выудить что-нибудь полезное для украинских университетов. Источник сомнений понять легко: ресурсы, которыми располагают украинские университеты и их собратья в большей части остального мира, отличаются примерно так же, как возможности Людоедки Элочки и миллионерши Вандербильт. И все же мы надеемся, что, прочитав эти заметки, читатель согласится: не



организации обучения студентов и научных исследований. И все же, в большей или меньшей степени, они ориентируются на систему «Оксбриджа» (Оксфорд+Кембридж), в основе которой — принадлежность студентов колледжам и обучение на факультетах. Система эта столь своеобразна, что при



*Математический мост —
самый старый мост через реку Кем*

Факультет Кембриджского университета ориентирован, в первую очередь, на научные исследования, причем непременно мирового уровня

одни лишь материальные ресурсы, но и академическая свобода, открытость, атмосфера творчества и деловитости определяют принадлежность университета к грандам мирового образования и науки.

В рамках известной программы Cambridge Colleges Hospitality Scheme и при поддержке фонда «Відродження» мы имели возможность в сентябре и октябре 2003 года работать на химическом факультете университета Кембриджа в лаборатории проф. Ожека Клиновского (А.К.) и у проф. Роберта Глена в Центре молекулярной информатики (Ю.Х.). Хозяевами выступали старейший в Кембридже колледж Питерхауз (для А.К.) и третий по возрасту Клеар колледж (Ю.Х.). Программа пребывания включала совместные научные исследования, выступления на семинарах, знакомство с организацией учебной работы и научных исследований в университете.

Университеты Великобритании сильно отличаются административной структурой и способами

знакомстве с ней поневоле начинаешь искать что-то близкое к имеющемуся у тебя опыту. И самое похожее на нашу систему — факультеты.

ФАКУЛЬТЕТ

В Кембридже основой качественного образования считают науку.

Поэтому факультет Кембриджского университета ориентирован, в первую очередь, на научные исследования, причем непременно мирового уровня. «My main aim is not to teach but to make this place on the map» — таково кредо проф. Клиновского. Все призвано помогать ученому. Современное оборудование лабораторий. Круглосуточный доступ на факультет, в том числе в биб-



Сенат университета

лиотеку. Короткие насыщенные триместры: по 8 недель в октябре-декабре и январе-марте и 4 недели в апреле-мае (все остальное время — каникулы). Модульная

организация чтения лекций, при которой преподаватель сразу вычитывает свои лекции по три в неделю. Весьма умеренная нагрузка подавляющего большинства преподавателей (у профессоров годовая лекционная нагрузка



Двор Клеар колледжа

редко превышает 15 часов). Правда, на химическом факультете есть три (!) преподавателя, для которых основная работа, как и для их украинских коллег, — преподавание. Эти преподаватели читают большие курсы, организуют лабораторные занятия, регулярно публикуют учебники. Невелик и штат учебно-вспомогательного персонала: подготовкой и обслуживанием лабораторных практикумов занимаются лишь несколько человек.

Факультет подразделяется не на кафедры, как это принято у нас, а на исследовательские группы, каждую из которых возглавляет профессор. Причем на веб-сайте факультета указывают не группы, а основные научные направления. На химическом факультете эти направления таковы:

- ◇ Химия атмосферы и кинетика
- ◇ Химическая биология
- ◇ Материалы и полимеры: синтез и свойства
- ◇ Молекулярное моделирование и информатика
- ◇ Спектроскопия и структурные методы
- ◇ Структурная химия
- ◇ Наука о поверхности и гетерогенный катализ
- ◇ Синтез и механизмы реакций
- ◇ Теоретическая/вычислительная химия

Большинство сотрудников факультета работают сразу по нескольким направлениям, что свидетельствует о сотрудничестве между различными научными группами.

На химическом факультете штатных сотрудников относительно немного — человек 70, из них 20 профессоров и 10 лекторов высшей категории (reader). Большинство работающих на факультете — аспиранты и постдоки со всего мира.

Жизнь факультета очень насыщена научными семинарами. Как правило, с понедельника по четверг проводится по два семинара факультетского уровня. Плюс к этому — семинары групп. Да еще — семинары на родственных факультетах. На семинарах ощущаешь динамику жизни. За десять минут до начала аудитория пуста. Может показаться, что семинар сорвется, но проходит еще минут пять, и свободных мест не остается. Много студентов. Начинаются семинары пунктуально вовремя. Представление информации, как правило, очень динамичное, с использованием современных мультимедийных средств. Но если отвлечься от технических средств, то отличий от наших семинаров совсем немного. Большинство семинаров завершается чаепитием. Если в качестве докладчика приглашен интересный гость, то после семинара — фуршет. Семинары групп попроще и еще больше напоминают наши: «прозрачки», вопросы по ходу доклада, комментарии руководителя и коллег; соком и пирожными прямо во время семинара угощает докладчик.

Формальной дисциплины просто нет: никто не контролирует, когда профессора, научные сотрудники, аспиранты приходят на работу или отправляются на ленч. Да и нет в этом нужды, когда есть выработанная поколениями пунктуальность, увлеченность, стремление получить ту или иную степень. Обязательные часы присутствия на работе все же есть — у весьма немногочисленного вспомогательного персонала. Впрочем, слово «присутствие» неудачное: технические сотрудники на работе как раз не присутствуют, а спокойно, без суеты, но очень профессионально занимаются своим делом — ведут бухгалтерию, организуют встречу гостей, доставку реактивов и оборудования, заказ билетов и т. п.

Как и во всех университетах, ученые склонны жаловаться на недостаток средств, недостаточное внимание



Вход в Клеар колледж

правительства к финансированию науки и дороговизну приборов и реактивов. Действительно, денег всегда не хватает. Но в Британии действует отлаженная система грантов на фундаментальные научные исследования, существует несколько мощных фондов, отбирающих проекты на конкурсной основе. Важно, что средства для своей научной группы в них найдет не только маститый ученый, но и молодой, только подающий надежды исследователь может получить свою толику финансирования. В Кембридже довелось познакомиться и с новой для университетов формой организации научных исследований. В 2001 году в состав химического факультета влился Юнилеверовский Центр Молекулярной Информатики (Unilever Cambridge Center for Molecular Informatics).

Он стал примером сотрудничества академического учреждения с бизнесом: Центр — часть факультета, а финансирует его, в основном, международная компания Unilever, работающая в области фармакологии, биотехнологий, товаров медицинского назначения и имеющая годовой оборот 27,6 млрд. фунтов стерлингов. Потратив 50 млн. фунтов стерлингов, она построила для Центра специальное здание площадью 2650 м², оснастила его десятками мощнейших компьютеров и... предоставила почти полную самостоятельность в выборе направлений исследований. Сегодня Центр непринужденно соединяет фундаментальные исследования в самых абстрактных областях науки с разработками практической направленности в области биоинформатики. Премьер-министр Великобритании Тони Блэр отмечал: «Создание Юнилеверовского центра — невероятно вдохновляющая инициатива с огромным потенциалом для развития науки и прогресса экономики знаний в Британии. Найдется мало примеров столь же удачной кооперации, как шаги, предпринятые компанией Юнилевер и университетом Кембриджа для обеспечения места Британии



на передовых рубежах в жизненно важной области науки». Центр мгновенно стал мировым лидером в этой области, местом, куда с удовольствием приезжают для участия в семинарах гранды мировой науки. При этом здесь работают всего лишь четыре десятка сотрудников и аспирантов. Интересно, что всю огромную работу по поиску грантов и заказов ведет руководитель Центра да еще руководители исследовательских групп. Опыт нового сотрудничества бизнеса и фундаментальной

науки успешно перенимают другие амбициозные университеты Британии: в Оксфорде новое здание химфака построено не за счет университета или правительства, а за 60 млн. фунтов стерлингов, инвестированных компаниями, заинтересованными в новейших технологиях. Грустно, но на Украине пока можно лишь мечтать о том времени («приди, приди, желанное»), когда отечественный бизнес начнет делать долговременные вложения в развитие

отечественной фундаментальной науки и высоких технологий.

Надо добавить, что правительство тоже не остается безучастным к развитию университетов. Лет 40 назад британская элита отреагировала на шок от запуска советского спутника, и вложения в науку и образование выросли в несколько раз, в промышленных



Химический факультет



Химический факультет, вид с птичьего полета

центрах страны были открыты новые университеты, быстро превратившиеся в крупные исследовательские центры. И с тех пор, даже в периоды экономических кризисов или правления Маргарет Тэтчер, поддержка

университетской науки остается для правительств неизменным приоритетом. Один из авторов, побывавший в университете Йорка, имел возможность убедиться в этом, посетив грандиозный и оснащенный по самым высоким стандартам факультет биохимии, построенный несколько лет назад на средства правительства.

***40 лет назад британская элита
отреагировала на шок от запуска
советского спутника, и вложения
в науку и образование выросли
в несколько раз, а в промышленных
центрах страны были открыты
новые университеты***

Сотрудничая с бизнесом, наука перенимает некоторые его черты: привлеченные финансовые ресурсы становятся мерилем значимости научного направления и успеха того или иного ученого. Небезынтересно, что традиционную для нас систему, основанную на числе публикаций, индексе цитируемости или импакт-факторе журналов, в Кембридже не очень-то ценят: при оценке уровня фундаментальных научных результатов в счет идут Нобелевские премии или, на худой конец, публикации в «самых-самых» журналах — таких, как «Science» или «Nature».

ОБУЧЕНИЕ

Итак, на факультете царит атмосфера научного поиска, раскрепощенности, взаимного уважения. Вот в эту атмосферу и попадает студент.

Для студентов на химфаке есть пять больших лекционных аудиторий и четыре больших лабораторных зала. Старые лекционные аудитории внешне такие же, как во всех старых университетах: от лекторской трибуны амфитеатром расходятся столы для студентов. Самая большая аудитория рассчитана на 500 студентов (именно столько первокурсников слушает курс химии), две — на 250 студентов. В каждой аудитории стационарно установлены по два проектора для «прозрачек» и лазерный мультимедийный проектор. Утром здесь читают лекции, во второй половине дня проводят семинары.

Лекции в Кембридже мало напоминают наши. Их продолжительность — всего 60 минут. Но это время очень концентрированной подачи информации. Большую часть материала лектор представляет на «прозрачках», доска и мел используются очень редко. Каждый студент перед началом очередного модуля получает конспект, содержащий рисунки и основные формулы. В этот конспект студенты вносят свои записи и делают пометки маркерами. Звонков нет, но в каждой аудитории есть большие часы. Преподаватель приходит в аудиторию за несколько минут до начала лекции и вместе с ассистентом проверяет необходимое оборудование.

Существенно отличается и организация лекционного материала. Он не делится — как у нас — на отдельные дисциплины (органическую химию, неорганическую, физическую и т. д.). К такому делению в Кембридже относятся скептически: «Знаем, знаем, физическую химию выучили — и забыли». Материал из разных дисциплин излагается попеременно, и получается, что основные понятия обсуждают время от времени в различных контекстах и под разным углом зрения.

Лекции вычитываются по модульному принципу. Например, на первом году обучения расписание предусматривает три лекции по химии в неделю. Каждый преподаватель вычитывает свои лекции подряд, и курсы лекций, таким образом, читаются последова-

| Химия А | Химия В |
|--|---|
| Введение в квантовую механику (11) | Основные органические реакции (12) |
| Математика для химиков (6) | Экспериментальное определение структуры молекул (6) |
| Молекулярная спектроскопия (6) | Электроно-дефицитные соединения (6) |
| Симметрия и образование химических связей (13) | Химия комплексных соединений (8) |
| Уровни энергии молекул и термодинамика (14) | Металлоорганические соединения (6) |
| Электроны в твердых телах (15) | Форма и реакционная способность органических молекул (10) |
| | Введение в биоорганическую химию (11) |
| Всего 65 лекций | Всего 59 лекций |

тельно. Первокурсникам предлагается следующий набор модулей (в скобках указано число лекций):

1. Форма и структура молекул (19)
2. Реакции и механизмы в органической химии (14)
3. Энергетика и равновесие (8)
4. Кинетика химических реакций (6)
5. Химия элементов (12)

Всего за год — 59 лекций по 60 минут (чуть ли ни вдвое меньше, чем в украинских университетах). Лекторы очень требовательны к отбору материала: приоритет отдан не запоминанию деталей, а глубокому пониманию важнейших концепций.

В основе обучения — доверие к умственным способностям и самостоятельности студентов. Дело факультета — помочь студенту в получении образования («научить нельзя — можно только научиться»). Неудивительно, что с каждым годом расширяются возможности выбора студентам индивидуальных образовательных траекторий. Так, получить химическое образование можно за три года, а можно — за четыре. Трехлетний курс рекомендуют тем, кто не связывает свою будущую деятельность напрямую с химией. В этом перечне — специальности бухгалтера, юриста, менеджера. Четырехлетний срок обучения предлагают студентам, решившим стать химиками-профессионалами.

У студентов первого года обучения выбора нет: все слушают один и тот же набор модулей. Но в течение этого года студент может существенно уточнить и даже полностью изменить первоначальный выбор специальности.

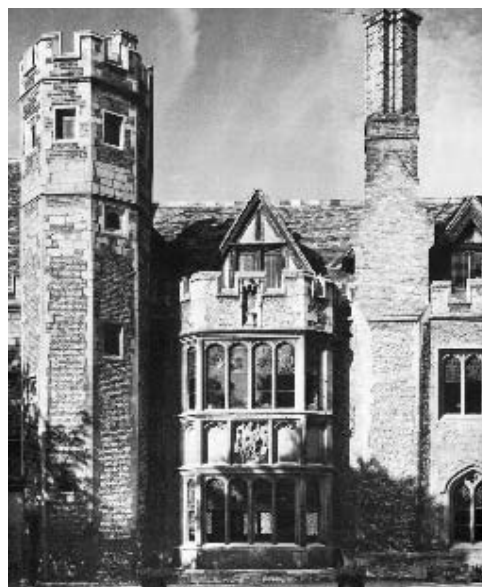
Студентам второго года предлагается на выбор два курса: А и В. Курс А в большей степени ориентирован на изучение теоретических дисциплин. Он начинается с изложения основ квантовой механики, которые затем систематически используются в остальных частях курса. Курс В ориентирован на поиск общих подходов к пониманию и описанию всего многообразия химических структур и реакций на макроскопическом уровне. Расписание составляется таким образом, что студенты могут слушать любой из курсов. Можно слушать и оба курса. Наборы модулей таковы:

Третьекурсник, приступая к занятиям, решает, ограничиться ему тремя годами обучения и степенью



бакалавра или продолжить учебу и получить после четырех лет степень магистра. Помимо этого, выбор курсов из предлагаемых 23 модулей зависит от того, какие лекции слушал студент на втором курсе (полный перечень курсов см. в журнале «Вісник Харківського національного університету». 2003. № 596. Хімія, вип. 10 (33), с. 225).

Лекции, читаемые на 4 курсе, охватывают всю проблематику, в разработке которой активно участвуют сотрудники факультета. По сути, студентов приобщают к ведущим на факультете исследованиям. Студентам предлагается 21 модуль. Самое минимальное требование — изучить 6 модулей (3 в первом и 3 во втором триместре); этого достаточно, чтобы сдать экзамен. Но настоятельно рекомендуется посещение большего числа модулей.



*Питерхауз —
самое старое здание колледжа*

Помимо этого, студенты обязаны выполнить исследовательский проект в одной из научных групп. Проект оценивается на основании представленной письменной работы, отзыва руководителя и собеседования. Собеседование, при котором студент подробно обсуждает полученные результаты с несколькими преподавателями и сотрудниками, — единственный устный экзамен за все время обучения (но, добавим, и самый сложный). Интересно, что, поскольку результат научной работы может быть и отрицательным, оцениваются не столько полученные результаты сами по себе, сколько способность выполнять научную работу, формировать и отстаивать свою точку зрения.

Лабораторные практикумы организованы по годам обучения. Первокурсники выполняют работы в большом лабораторном зале, очень похожем на помещения для лабораторных занятий во всех старых университетах. Лабораторные залы для старшекурсников насыщены современными приборами, оборудованием и компьютерами. Лабораторных работ совсем немного — раз в пять меньше, чем в украинских университетах. Например, в первом триместре третьего года обучения выполняются всего четыре работы:

1. Определение электропроводности.
2. Исследование кинетического изотопного эффекта.
3. Электронный парамагнитный резонанс.
4. Определение длины связи в молекулах HCN и DCN с помощью инфракрасной спектроскопии.

Для выполнения работы студент регистрируется на удобные для него день и время (с 11 до 14 или с 14 до

17). При выполнении лабораторных работ студенты демонстрируют высокий уровень самостоятельности. Они приходят в лабораторию подготовленными и, получив минимальные разъяснения от учебно-вспомогательного персонала, приступают к выполнению работы. Преподаватель обязательно присутствует в лаборатории на случай неожиданных вопросов или непредвиденных обстоятельств. Но, если не возникает чего-либо экстраординарного, он предоставляет студентам полную свободу и даже не вступает с ними в общение. Инструктаж по технике безопасности — письменный. К описанию каждой работы прилагается информация о вредных веществах, с которыми предстоит работать, и о соответствующих мерах предосторожности. Листы с этой информацией располагаются при входе в лабораторию, и каждый студент должен перед выполнением работы взять себе такой лист и ознакомиться с ним. Отчет о выполненной работе — тоже письменный. Первокурсники должны сдать его в день выполнения работы, студенты старших курсов — до выполнения следующей работы. Оценка, выставленная преподавателем при проверке отчетов, дает 20% в суммарную экзаменационную оценку. Впрочем, такая система



Холл колледжа Питерхауз

Поступая в Кембриджский университет, студент поступает не на конкретный факультет, а в колледж, каждый из которых административно и финансово самостоятельны

проведения практикумов может быть удивительной лишь для нас — в других странах она давно вошла в традицию.

В конце учебного года — в мае — проводится экзамен. Экзамен, конечно же, письменный (устных экзаменов нет ни на одном факультете). Первокурсникам для выполнения экзаменационной работы дается три часа. Вопросы разбиты на пять секций по числу лекционных модулей; в каждой секции — два вопроса. Студент выбирает по одному вопросу из каждой секции. После второго курса экзамен включает в себя два тура по три часа. В каждом нужно ответить на 5 из 7 вопросов. Наиболее сложный и дифференцированный экзамен — после третьего года обучения. Он состоит из четырех трехчасовых туров, причем подбор заданий зависит от набора модулей, прослушанных на 2 и 3 курсе. Экзамен после четвертого курса включает в себя три трехчасовых тура: один содержит короткие вопросы по всему курсу, а два — более сложные вопросы по материалу, изученному в первом и во втором семестрах.

Вопросы к экзаменам составляют преподаватели, не принимавшие участие в чтении лекций. Проверяют экзамен преподаватели, не читавшие лекций и не составившие вопросов. Проходной балл — более 30%

от максимального числа баллов. Возможности пересдать экзамен нет. Тем не менее процент не сдавших экзамен весьма невысок. Подавляющее большинство студентов работает много и эффективно, и этого достаточно для того, чтобы получить проходной балл. Борьба в основном идет за высокие оценки, за звание Scholar и другие отличия, которые важны для дальнейшей карьеры.

Когда попадаешь в незнакомую страну, первое время «цепляют» даже мелочи. Например, как купить жетон в метро и куда его бросить. Что «цепляет» в первые дни работы на химическом факультете? Все построено на доверии и уважении к труду. Если человек много и увлеченно работает, окружающие стремятся, по-возможности, способствовать этому. При входе на факультет упираешься в надпись «Если вы — посторонний человек, сообщите об этом дежурному». Но документов никто не спрашивает. Вход на факультет закрывается в 18 часов, но каждый сотрудник имеет ключ и может попасть на работу в любое время дня и ночи. «Цепляет» степень насыщенности факультета компьютерами, включенными в общеуниверситетскую сеть. Они стоят не только на рабочих местах, но и в студенческих лабораториях, в библиотеке, даже в кафе. Благодаря этому значительная часть совместной

работы организуется путем обмена электронными сообщениями.

Каждый студент учится на нескольких факультетах. Прослушав лекцию на химическом факультете, студент отправляется на биологический, физический или математический — в зависимости от выбранного им набора курсов. Всего в Кембриджском университете имеется около сотни факультетов, школ и аналогичных подразделений.

Факультет факультетом, но приходит-то сюда студент из колледжа.



колледж, который понравился на дне открытых дверей.

Система приема в колледжи разная: одни колледжи зачисляют студентов по оценкам в школьных аттестатах, в других еще требуется пройти собеседование. Требования к поступающим высокие: Кембридж может позволить себе требовать от абитуриентов оценки только уровня «А». Правда, как рассказывали британские коллеги, если сын герцога Илийского (Иль расположен в полутора десятках километров от Кембриджа) пожелает стать студентом Кембриджа,

КОЛЛЕДЖ

Поступая в Кембриджский университет, студент поступает не на конкретный факультет, а в колледж. Колледжи, как и факультеты, административно и финансово самостоятельны. Есть колледжи богатые, владеющие огромными земельными угодьями, есть и совсем бедные, есть очень известные — как Тринити колледж, есть и поскромнее, есть большие, есть и совсем крохотные, есть свято чтящие многовековые традиции², есть и молодые, таких традиций не имеющие. Но все они организованы по единому принципу, объединяя представителей практически всех наук. Желающий получить образование, скажем, по истории, может поступать в любой колледж, и каждый колледж обеспечивает подготовку по всем представленным в Кембридже специальностям (кстати, и диплом-то об окончании университета выдает не факультет, а колледж).

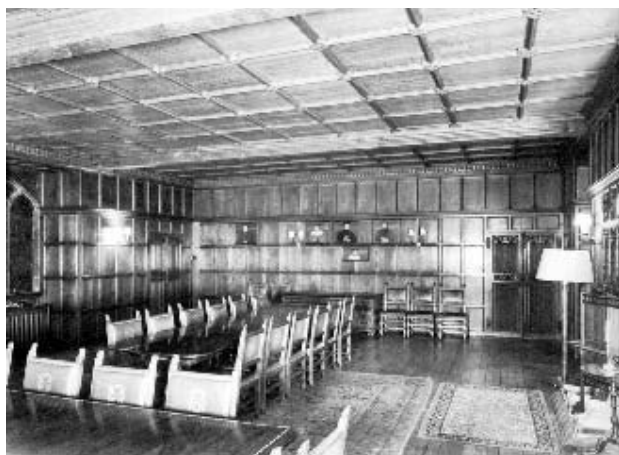
Выбор колледжа определяется множеством рациональных и иррациональных факторов. У каждого из студентов — свой набор аргументов. Одни предпочитают учиться в старом колледже, другие — в новом; одни — в маленьком (где все друг друга знают), другие — в большом; у кого-то в этом колледже раньше учились родители или родственники; кто-то знает про успехи и традиции того или иного колледжа; а кто-то просто поступил в тот

*В составе университета
34 колледжа, и каждый старается
организовать интересные лекции
и концерты. Мероприятия
колледжей открыты для всех
членов университета*

то отказа ему не будет, пусть даже в аттестате одни оценки «С».

В колледж можно поступать на конкретную специальность (скажем, химию), а можно определить свой выбор более расплывчато (к примеру, естественные науки). В течение первого года этот выбор можно изменить как угодно: переключиться с математики на историю искусств, с философии — на инженерное дело и т. д.

Во время семестра студент обязан жить в колледже, даже если у него есть квартира рядом. Именно



Combination room в колледже Питерхауз



Питерхауз. Библиотека для преподавателей

в колледже современность тесно переплетается с многовековыми традициями. И именно колледж организует жизнь студента и занимается его воспитанием, целенаправленно формируя элиту нации.

В Кембридже слово «колледж» означает совсем не то, что, скажем, в США или даже других британских университетах. Студенты и несемейные преподаватели живут в колледже. Для перевода лучше всего подошло бы слово «общежитие», если только забыть о том, что это слово означает у нас. Общежительство — основная идея системы колледжей, и к ней относятся очень серьезно. Колледжи выполняют в структуре университета несколько важных функций, но общежительство, похоже, самая главная. И это в значительной степени определяет стиль жизни преподавателей и студентов в Кембридже.

В каждом колледже — свои традиции. Но есть и неперенные общие черты. Общежительство в колледже группируется вокруг Combination rooms (у преподавателей — своя, у студентов — своя), Холла и Церкви. Есть также театр, музыкальная комната, паб. Все это — для общения. Для занятий есть две библиотеки — для студентов и для членов колледжей — и компьютерный класс.

В колледже принято собираться и общаться за едой. Это важная составная часть жизни, и поэтому есть все основания рассказывать о ленче и обеде практически в том же ключе, что и о лекциях и лабораторных заня-



Река Кем и «Бэкс» Клеар колледжа

тиях. Завтрак и ленч у студентов и членов колледжа раздельный, а за обедом они собираются вместе.

На завтрак приходят далеко не все члены колледжа, но на ленч собираются многие. Ленч происходит в Combination room за большими столами. Садиться отдельно не принято, обязательно нужно подсесть к кому-нибудь. Самое неприличное — уткнуться в свою тарелку и есть молча. Основная задача ленча — не еда, а общение. Об англичанах принято думать как о людях не слишком общительных, но в Кембридже это

не проявляется никак. Преподаватели и сотрудники приходят на ленч случайным образом, и за столами оказываются каждый раз в различных комбинациях: математики, историки, медики, инженеры, юристы, экономисты, химики — представители практически всех специальностей. И любой человек очень легко включается в общение на любую тему: профессиональная деятельность, политика, история, проявляя завидную эрудицию. Заметим кстати, что кембриджские преподаватели охочи до общения с иностранцами, засыпают их вопросами и, на удивление, показывают очень неплохую осведомленность и об истории, и о современных реалиях Украины. После ленча преподаватели, у которых есть время, поднимаются в гостиную. Просматривают газеты и журналы, пьют кофе и продолжают общаться. В структуре этого общения немалое место занимает обмен профессиональными идеями. Многие видят в таком общении и в таком стиле жизни важный источник своих успехов в работе. Именно за счет такой системы в относительно короткий срок нам удалось познакомиться с большинством членов своих колледжей и из бесед с ними понять детали системы научных исследований, образования и роль традиций.

В Combination room происходят также заседания Совета колледжа — непременно при свечах (а в Питерхаузе — даже при натуральных). Здесь же проводят такие торжественные мероприятия, как посвящение в студенты, награждения за отличные успехи в учебе и т. д.

У студентов завтрак и обед происходят в Холле. В Питерхаузе Холл — самое старое здание. Он был построен вскоре после основания колледжа (1284 год) и с тех пор выполняет именно эту функцию — здесь студенты собираются и общаются за едой. Еще два места ежедневного общения — Combination room и неперенный паб.

Обед, за которым члены колледжа и студенты собираются вместе, начинается поздно. Это событие официальное, торжественное, в котором вековые традиции ежедневно доказывают свою жизнеспособность. На обед принято записываться, и список обедающих вывешивается перед ленчем на доске объявлений. Если на факультет большинство сотрудников приходит в джинсах и футболке, то появиться на обеде без галстука немисливо; в Питерхаузе для членов колледжа на обеде обязательны мантнии.

В Холле помимо длинных столов для студентов есть стол для членов колледжа — высокий стол. Члены колледжа собираются в combination room, потягивают вино, обмениваются новостями. В 19³⁰ раздается удар в колокол; студенты в Холле встают; члены колледжа заходят в Холл и занимают свои места за высоким столом. Обед начинается с молитвы на латыни. В Клеар колледже

² Скажем, лишь в 1988 году последний из старых колледжей — основанный в 1542 году колледж Магдалены — открыл свои двери для девушек.



ее читает старший из членов колледжа, в Питерхаузе – дежурный студент. Все садятся и приступают к общению, проходящему на фоне обеда (всегда очень неплохого, с изысканными винами). Длится обед час – полтора, затем члены колледжа возвращаются в combination room, и те, у кого нет с утра занятий, продолжают общаться за десертом, за которым следует портвейн, иногда такие разговоры затягиваются до глубокой ночи. При этом традиция требует, чтобы присутствующие рассаживались за столом не так, как в Холле: собеседники должны меняться. За этим следит председательствующий на обеде.

Среда – вечер гостей. Принято приглашать своих друзей и коллег, приходят выпускники колледжа. Новые лица, новые знакомства, новые темы общения, новая информация. Друзья колледжа, большую часть которых составляют выпускники, играют важную роль в его финансовой и политической поддержке. В колледже у них есть свой небольшой, но очень уютный зал заседаний.

В каждом колледже есть церковь, где каждый желающий может провести время в тишине и сосредоточенности. Каждое утро и каждый вечер идет служба. Посещение церкви – дело добровольное, и ежедневные службы посещают немногие. Важную часть службы составляет хоровое пение. Воскресные службы в больших церквях известных колледжей привлекают не только их членов, но также горожан и туристов. В церкви Королевского Колледжа есть очень известный хор мальчиков, и горожане с удовольствием ходят его слушать.

По вечерам в колледже часто организуют научные семинары и концерты. Выступать на семинарах приглашают ученых университета и приезжих гостей, которых в Кембридже всегда много. Как правило, это лекции того же уровня, что и факультетский семинар, но в большей степени адаптированные для студентов. Концерты бывают самые разнообразные – от концертов первокурсников до профессиональных выступлений. В октябре, например, в Питерхаузе прошел концерт юных дарований России, которыми руководит В. Сливаков.

После семинара или концерта – неременный фуршет. Хорошее вино, чай, кофе, соки и час-полтора общения. Здесь у студентов есть возможность общаться с преподавателями и гостями. Встречи на таких фуршетах бывают самые неожиданные и заставляют остро почувствовать, что мир действительно тесен.

Стоит напомнить, что в составе университета 34 колледжа, и каждый старается организовать интересные лекции и концерты. Мероприятия каждого из колледжей открыты для всех членов университета.

Студенческой жизни присущ дух интеллектуальной соревновательности. Очень частое мероприятие – squash, что-то вроде нашей викторины. Вечеринка в пабе по случаю дня первокурсника. Объявляется squash: вопросы

из истории Кембриджа; разыгрывается пиво, футболки, кепочки. На сайте университета появляется расписание заседаний Научного общества университета на учебный год. Первое заседание – squash; возможность стать членом общества без уплаты членских взносов. Это создает атмосферу, в которой совершенно невозможно представить себе студентов, задающих вопрос «А зачем нам это нужно?» или говорящих: «Да, что-то такое нам преподавали, но мы уже ничего не помним». Но соревновательность отнюдь не сопровождается жесткой конкуренцией между студентами. Это отмечают те, кто преподавал в США. Разноплановое общение между студентами предполагает и помощь в учебе.

Таким образом, общежительство в колледже дает широкий кругозор и стимулирует к тому, чтобы быть эрудированным человеком и интересным собеседником.

Вторая после общежительства функция колледжа – обеспечение индивидуального обучения студентов. Индивидуальное обучение – одна из главных отличительных черт системы образования Кембриджа. На факультетах преподаватели работают со студентами по той же схеме, что и у нас: лекции, лабораторные занятия. В колледжах преподаватели работают со студентами индивидуально.

Поступив на первый курс, студент выбирает 4 предмета из 26. По каждому предмету в колледже есть Director of study. В начале семестра он собирает студентов, беседует с ними (это тоже фуршет) и для каждого назначает руководителя (супервайзора). Студент прослушал на факультете лекцию, у него возникли вопросы – с этими вопросами он идет не к лектору, а к своему супервайзору. С супервайзором студент обсудит предстоящую лабораторную работу, и поэтому, придя в лабораторию на факультет, сразу же приступит к ее выполнению, не тратя время на сдачу допусков и инструктаж. В ходе семестра супервайзор контролирует учебу студента. Одновременно он занимается с двумя, максимум с тремя студентами. Это – неформальное общение, стиль которого зависит от преподавателя, от студента, от возникших вопросов. Как правило, супервайзоры – молодые преподаватели, аспиранты. Встречи с супервайзорами происходят по индивидуальному графику, обычно во второй половине дня.

Проблемы места для занятий не существует, поскольку в колледже каждый студент имеет свою комнату (комнаты убирают «постельные», а вот о слугах студенты уже давно забыли). Каждая комната имеет подключение к Интернет. Включать на территории колледжа громкую музыку или телевизор запрещено. Даже из пабов наружу не проникает ни звука. Для занятий имеются довольно большая и комфортабельная библиотека и компьютерный класс. Они работают допоздна, а перед сессией – круглосуточно. Вход открывается университетской карточкой.

Поскольку студенты сами выбирают предметы, то у каждого своя программа обучения. Если, например,

говорить о химиках, то один студент в дополнение к химии может выбрать математику, механику и физику, а другой — математику, биологию и геологию. Согласованием расписания и индивидуальных программ в колледже занимаются тьюторы. В их обязанности входит также поселение студентов и поддержание дисциплины. Довольно обычным делом является полная смена выбора предметов на первом курсе. Студент, поступивший на математику, может после первого года обучения решить, что его больше интересует история искусства. Это совершенно нормальная ситуация.

Интересно, что конкретный набор изученных дисциплин не слишком сильно влияет на дальнейшую карьеру. Кембридж выпускает довольно много математиков: есть факультеты фундаментальной математики, прикладной математики и теоретической физики. Но все они совсем не обязательно в дальнейшем работают математиками. Если студент закончил курс с хорошими отметками, то его с удовольствием возьмут работать и в банк, и в фирму, и в муниципальные структуры.

Важно закончить Кембридж с высокими результатами, а конкретный набор прослушанных курсов не так уж значим. Это, конечно, не касается медицины. Основная цель образования — развить интеллект и навыки учебной и исследовательской деятельности, а не нафаршировать студента конкретными знаниями. Такой подход делает элитарное образование в Кембридже не слишком зависимым от колебаний спроса на рынке труда.

Колорит колледжей дополняют портье (портье Тринити колледжа до сих пор сохранили традиционные шляпы-котелки). Портье дежурят с раннего утра до двух часов ночи. Помимо всего прочего, портье — это локальная почта. Если нужно передать коллеге записку или книгу, их отдадут портье. Вместе с секретарями и менеджерами колледжа они организуют для членов колледжа возможность эффективно и организованно работать.

Теперь можно описать, как выглядит день студента Кембриджа. Утром студенты завтракают в колледже и разъезжаются на велосипедах по факультетам. Утренний Кембридж — это сплошные потоки велосипедистов по узким средневековым улочкам (студентам запрещено пользоваться личными автомобилями). Все факультеты расположены в отдельных зданиях. Поэтому, прослушав лекцию на одном факультете, студент садится на велосипед и едет на другой факультет. После ленча тоже могут быть

лекции или лабораторные работы. Затем — семинары. После этого — встреча с супервайзорами и самостоятельная работа. Обращает на себя внимание большой объем рекомендуемой литературы по каждому из предметов. И, надо сказать, студенты конспектами лекций не ограничиваются (хотя книги в Англии довольно дороги, многие студенты не упускают возможность купить учебник в начале учебного

года на распродаже с большой скидкой). Вечером — большой выбор лекций и концертов в колледжах. В дополнение к этому есть большое число спортивных клубов, клубов по интересам, землячеств. А еще у шести старейших колледжей есть «Бэкс» («Зады») — выходящие на реку Кем живописнейшие сады и лужайки, где на зеленой траве так любят поваляться студенты (но ни в коем случае — не на территории садов для преподавателей).

Во время семестра студенты в колледже ведут очень насыщенную событиями и трудом, напряженную жизнь. И все описанные элементы организации учебы и быта призваны создать атмосферу, стимули-

рующую к такой жизни, и обеспечить ее. Эта атмосфера ощущается с первых же дней пребывания в Кембридже, и именно она становится главным стимулом к интенсивной учебе и научным исследованиям, отгнав на второй план контроль со стороны супервайзоров и предстоящие в конце года экзамены.

БИБЛИОТЕКА

Библиотека университета включает в себя центральную библиотеку, расположенную в огромном отдельном здании, библиотеки факультетов и библиотеки колледжей. Доступ в любую из этих библиотек дает University card. Для студентов младших курсов есть ограничения: они не могут брать книги на дом из центральной библиотеки, первокурсникам не разрешено пользоваться факультетскими библиотеками.

Библиотеки Питерхауза и Клеар колледжа начали формироваться практически с момента их основания. Очень интересны собрания старых книг: рукописи XI–XV веков, инкунабулы, книги с многочисленными пометками Ньютона. Библиотеки для членов колледжей не очень большие — насчитывают по несколько тысяч томов и формируются, главным образом, с учетом интересов тех, кто сегодня активно ведет научную работу. Библиотеки для студентов насчитывают до 40 000 томов. Все книги находятся в открытом доступе. Много книг,



Церковь колледжа Питерхауз



подаренных выпускниками и сотрудниками. В студенческой библиотеке, где представлены все области знания, нашлось немало изданий по истории России: Ключевский в переводе на английский язык, перевод нескольких книг советских авторов, десятка полтора книг по истории дореволюционной и послереволюционной России, написанных английскими авторами, в том числе и книги про «перестройку». Учебников последних лет на полках относительно немного — книги дорожают, и приходится экономить, комплектуя, в первую очередь, общеуниверситетскую библиотеку (колледжи — финансово самостоятельные структуры, но формировать параллельно 34 библиотеки общего профиля — дело слишком затратное). В течение учебного года библиотеки работают с 9 утра до 11 вечера; есть зал, который в конце триместров работает круглосуточно.

Большая часть библиотеки химического факультета отдана журналам. Она формируется по двум каналам:

Кембридж потому стал одним из ведущих центров науки и образования, что все восемь веков своей истории утверждал ценность академической свободы, уважение к личности и единство университетской корпорации

подписка и экземпляры, поступающие членам редколлегий журналов (а таких на химическом факультете довольно много). Во втором случае к журналам нет электронного доступа. Если посоветовать на проблемы с литературой, то в ответ обычно слышишь: «Да, мы вас прекрасно понимаем, у нас тоже плохое снабжение периодикой». В библиотеке представлены многие журналы, но далеко не все. В последние годы ситуация ухудшается, и для старых сотрудников это явно непривычно. Те, с кем довелось говорить, твердо уверены, что в библиотеке обязательно должны быть все основные журналы, и экономить на этом нельзя. Книг в библиотеке относительно немного, новых — практически нет. Несколько десятков компьютеров, установленных в библиотеке, обеспечивают поиск по электронному каталогу и работу с электронными версиями журналов. Есть ксерокс. Доступ в библиотеку — круглосуточный, и книгу

можно взять на дом в любое время дня и ночи; выдаваемые книги регистрируются автоматически.

В центральной библиотеке доступ к подавляющему большинству книг и журналов тоже полностью открыт. Обращаться к библиотекарю приходится только за изданиями последних лет повышенного спроса. Заметим, что библиотекарей, другого обслуживающего персонала очень немного, процесс регистрации и получения читательской карточки компьютеризирован и занимает от силы 10 минут. Возможность просмотреть «живьем» книги по интересующей тебя специальности и выбрать наиболее интересные — это далеко не то же самое, что просмотреть информацию в электронном каталоге. Хранилища заполнены довольно плотно, но в них есть столики для работы. Общее впечатление от знакомства с литературой: книги до 90-х годов представлены у нас переводами весьма неплохо. Но новые книги вызывают белую зависть. Книги британских и европейских издательств представлены практически полностью, чего нельзя сказать об американских. Отсутствующие в библиотеке книги можно заказывать из других библиотек. Традиционной формой работы являются и поездки в Лондон для работы в библиотеках.

Текст>Впрочем, даже в библиотеку факультета сотрудники заглядывают нечасто — у каждого через компьютерную сеть есть доступ и к системе поиска литературы, и к электронным версиям основных научных журналов, причем если международные и американские издания доступны, как правило, за последние 6-7 лет, то в доступе к британским журналам ограничений нет (заметим, что сейчас во всем мире ведется активная работа по переводу печатных изданий в электронный формат, и многие журналы доступны уже с первого выпуска).

Подведем итоги. Кембридж потому стал одним из ведущих центров науки и образования, что все восемь веков своей истории он утверждал ценность академической свободы, уважение к личности и единство университетской корпорации. Кембридж был и остается открытым миру: и среди преподавателей, и среди студентов — представители десятков стран мира. Сберегая традиции, Кембридж достаточно гибок, чтобы находить свои — не заимствованные откуда-то — ответы на все новые вызовы. В этом залог его дальнейшего процветания. В этом и урок для украинских университетов.

Universitates. — 2004. — № 3.



Кембридж с высоты птичьего полета





Бабушка по материнской линии, 1977



Мама, 1975



С мамой



С мамой и бабушкой, 1971





С мамой, 1975



С мамой, 1977



На XI Всесоюзной олимпиаде школьников по химии, Алма-Ата, 1977

Друзья
Юре ка добрысо
намынты от
Дравад Юре.
XI Всесоюзная олимпиада.
В Алма-Ате
ка, горе Кок-Тюбе,
в ресторане "Аул".
14. IV. 77.



Команда Харькова на республиканской олимпиаде школьников по химии (Тернополь, 1978); на переднем плане А. П. Рязанцева



С. Е. В. Рыбак-Акимовой, Тернополь 1978



XI Международная химическая олимпиада, Ленинград, Петродворец, 1979





С одногруппниками Е. Самойловым (слева)
и П. Гаврилюком



Группа X-233 в полном составе на практикуме.
Слева направо задний ряд Евгений Самойлов, Павел Гаврилюк,
Юрий Колесников, Юрий Велихов, Виктор Чергинец,
ближний ряд Александр Шеин, Олег Пикалев,
Сергей Десенко, Юрий Холин



В студенческие годы



На уборке яблок с Сергеем Десенко (сверху),
Юрием Колесниковым и Еленой Павлюк,
Золочев, 1982 (4 курс)



Субботник на Алексеевке





Стройотряд. Трасса Сургут-Уренгой, вблизи станции Когалымская, 1980. Слева – Игорь Аитов, справа – Берард (чемпион Сейшельских островов по боксу), кормилица – Нина Удод



На военных сборах с Сергеем Десенко



На военных сборах. Студенческая группа (отделение) в полном составе с полковником Королевым





С руководителем кандидатской диссертации А. А. Бугаевским, 1986



С официальными оппонентами по докторской диссертации В. К. Яцимирским и В. А. Тертых (справа), 2000





60-летие В. Д. Орлова;
справа от него А. В. Черный, 2001



Кафедра в 2002 году; слева направо сидят Л. Н. Тарасенко, И. Г. Зубилин, Ю. В. Холин, Л. В. Мирошник, А. И. Коробов,
стоят Е. Н. Шуличенко, А. П. Шкумат, Э. Я. Шудренко, В. Н. Котляр, И. В. Христенко



Обсуждение лабораторного
практикума с Л. Н. Тарасенко
и А. И. Коробовым





На 200-летию кафедры с В. А. Тертых, 2004



На 200-летию кафедры с В. К. Яцимирским (слева) и В. Н. Зайцевым, 2004



200-летие кафедры; на переднем плане справа налево В. В. Иванов, Л. А. Слета, Н. О. Мчедлов-Петросян



На международной конференции «Analytical chemistry and chemical analysis» (Киев, 2005) с П. Либерцайтом (слева) и А. Б. Бланком



Подписание договора о сотрудничестве с университетом штата Сан-Пауло в г. Кампинас, Бразилия, 25 мая 2006 года. Слева направо: профессор Йошитака Гушикем; проректор, профессор Юрий Холин; проректор, профессор Фернандо Феррейра Коста





С профессором Кристианом Райхардтом



С академиком Французской Академии наук Кристианом Аматоре

На международной конференции Modern Physical Chemistry for Advanced Materials, посвященной 100-летию со дня рождения Н. А. Измайлова, Харьков, 2007



На международном семинаре по проблемам химического образования, Харьков, октябрь 2008, с Н. Е. Кузьменко и В. В. Луниным (справа)



День выпускника 2008; слева направо В. А. Кравченко, В. Д. Орлов, Д. С. Коняев, С. А. Мерный, А. Ю. Семенов



С И. В. Христенко после защиты ею кандидатской диссертации, 2008





С Ю. А. Тарасенко и Е. А. Решетняк
после защиты кандидатской диссертации
И. В. Христенко, 2008



На кафедре с недавно защитившейся
аспиранткой Эрикой Магоссо (справа)
и бразильской коллегой Мириан
Дос Сантос, 2009



В. П. Антонович и Г. Л. Камалов (справа), Одесса, 2009



На 41 Международной химической олимпиаде
с В. В. Ереминым, Кембридж, 2009



Обсуждение рабочих вопросов с О. Н. Калугиным





Президент НАН Украины Б. Е. Патон вручает Ю. В. Холину медаль «За подготовку научной смены», 2010

VIII Украинская конференция по неорганической химии в рамках Международного года химии ООН, Харьков, 2011, с С. В. Волковым (слева) и И. И. Залюбовским



Слева направо З. Ф. Назыров, В. В. Александров, В. А. Садовничий, И. И. Залюбовский, Н. А. Азаренков, Ю. В. Холин





Слева направо Н. О. Мчедлов-Петросян, В. С. Бакиров, Й. Гушикем, Л. П. Логинова, Ю. В. Холин, 2011



Справа Й. Гушикем и Э. Бенвенутти, слева Ю. В. Холин, В. С. Бакиров, и Т. В. Фиников, 2012

Развитие сотрудничества с бразильскими коллегами-химиками



С В. И. Вершининым и Ю. А. Золотовым (справа), Донецк, 2013



На 45 Международной химической олимпиаде школьников с В. А. Садовничим, Москва, 2013





В. С. Бакиров демонстрирует «Web of Science award 2016», полученную университетом в номинации «Продуктивность, эффективность и интегрированность в мировую науку» (заседание Ученого совета университета 26 декабря 2016 года)



Справа налево Ю. В. Холин, В. С. Бакиров, Н. А. Азаренков, В. А. Катрич, И. А. Гирка





Встреча с представителями областной администрации, 2006



С А. В. Пантелеймоновым,
день выпускника 2009



Ю. В. Холин поздравляет И. В. Карпенко с юбилеем



На встрече со студенческим активом университета.
Слева направо Ю. В. Холин, В. В. Александров, А. Н. Удод



С Т. Е. Кагановской на заседании
Ученого совета университета





С 50-летием поздравляет С. В. Дьячков



С 50-летием поздравляют С. М. Труш (справа) и Т. И. Челомбитько



С 50-летием поздравляют А. С. Кагановский (слева), А. В. Пантелеймонов, А. Ю. Семенов и С. В. Корнеев



С 50-летием поздравляют однокурсники С. М. Десенко и В. В. Липсон



С 50-летием поздравляют сотрудники А. Б. Захаров (справа), А. Б. и О. С. Ткаченко



С 50-летием поздравляет Н. В. Иванова





На Конференции студенческого самоуправления с С. С. Махновским, 2015



С. Н. Кулиш в кабинете Ю. В. Холина на кафедре



В приемной ректора с В. Шевченко (справа), М. Евлаховой и А. Горадзе



В методцентре с Т. А. Марковой



С В. И. Лариным



В приемной ректора; справа налево: И. Н. Дончик, Л. Н. Змий, И. В. Попий, Н. А. Винникова, В. Б. Шевченко





Всеукраинская олимпиада по химии, Тернополь, 2003
Слева направо: Н. Т. Малеева, П. П. Попель, И. И. Кочерга, Ю. В. Холин, О. А. Жикол, С. А. Недилько, В. К. Яцимирский



Харьковчане на 52 Всеукраинской олимпиаде по химии, Львов, 2015
Слева направо: Е. К. Русанова, Дмитрий Царенко, Андрей Малащук, К. С. Гавриленко, Н. О. Онижук, Ю. В. Холин, М. А. Колосов, Алексей Желавский, Ольга Ващенко, Михаил Паркулаб, Вячеслав Оскома, Игорь Муравьев, Марина Мазур, Мария Осокина, Алена Середа





49 Всеукраїнська олімпіада по хімії, Николаев, 2012

Слева направо: Т. І. Войлокова, А. В. Григорович, А. Н. Корсун, Ю. В. Холин, Г. І. Мальченко, Ю. І. Чуйко, К. С. Гавриленко, А. Ю. Усенко, Д. М. Волочнюк, І. А. Запорожець



Всеукраїнська олімпіада по хімії, Николаев, 2012

Слева направо: А. Ю. Усенко, К. С. Гавриленко, Ю. В. Холин, Д. М. Волочнюк, А. Н. Корсун, А. В. Григорович





С. Г. И. Мальченко, 36-я МХО, Германия, 2004



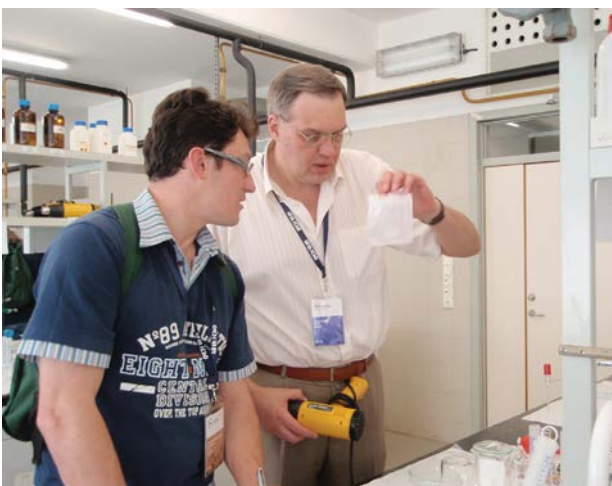
Ю. В. Холин обсуждает с М. А. Колосовым практическую часть тренировочных сборов, Харьков, 2013



С. В. Н. Хвалюком на 44-й МХО, США, 2012



С. В. В. Ереминым на 35-й МХО, Греция, 2003



С. К. С. Гавриленко на 40-й МХО, Венгрия, 2008



С. Д. М. Волочнюком на 44-й МХО, США, 2012



Команды Украины 2002–2015 годов на Международных химических олимпиадах;
участники названы слева направо



2002 / МХО34 / Нидерланды
Олег Вечеркин (серебряная медаль), Харьков
Дмитрий Панов (золотая медаль), Киев
Антон Горохов (серебряная медаль),
Донецкая обл.
Дмитрий Радченко (серебряная медаль), УФМЛ

2003 / МХО 35 / Греция
Сергей Ковалев (золотая медаль),
Луганская обл.
Сергей Павленко (серебряная медаль),
УФМЛ
Александр Туков (бронзовая медаль),
Донецкая обл.
Богдан Барнич (бронзовая медаль),
УФМЛ



2004 / МХО 36 / Германия
Максим Забильский (серебряная медаль),
Донецкая обл.
Антон Ткаченко (серебряная медаль),
Луганская обл.
Павел Драль (золотая медаль),
Хмельницкая обл.
Руслан Полунин (золотая медаль), АРК





2005 / МХО 37 / Тайвань
 Андрей Шелепюк (бронзовая медаль),
 Хмельницкая обл.
 Максим Забильский (серебряная медаль),
 Донецкая обл.
 Михаил Выборный (серебряная медаль),
 Николаевская обл.
 Игорь Витрук (серебряная медаль),
 Ровенская обл.



2006 / МХО 38 / Корея
 Максим Шевченко (золотая медаль), УФМЛ
 Михаил Ломако (серебряная медаль),
 Полтавская обл.
 Николай Глущенко (серебряная медаль),
 Киев
 Иван Мельничук (бронзовая медаль),
 Львовская обл.



2007 / МХО 39 / Российская Федерация
 Остап Червак (серебряная медаль),
 Львовская обл.
 Ольга Балабон (бронзовая медаль),
 Хмельницкая обл.
 Владимир Ткаченко (бронзовая медаль),
 Харьковская обл.
 Кирилл Полищук (бронзовая медаль),
 Одесская обл.





2008 / МХО 40 / Венгрия
Игорь Степаненко (золотая медаль),
Львовская обл.
Кирилл Колесников (золотая медаль),
Донецкая обл.
Остап Червак (золотая медаль), Львовская обл.
Роман Притуляк (серебряная медаль),
Винницкая обл.



2009 / МХО 41 / Великобритания
Андрей Болбат (бронзовая медаль),
Донецкая обл.
Андрей Нещадин (бронзовая медаль),
Львовская обл.
Олег Выборный (бронзовая медаль),
Николаевская обл.
Богдан Ардан (серебряная медаль),
Львовская обл.



2010 / МХО 42 / Япония
Антон Топчий (серебряная медаль), Луганская обл.
Сергей Шишканов (серебряная медаль), Донецкая обл.
Владислав Панарин (бронзовая медаль), Донецкая обл.
Дмитрий Фролов (бронзовая медаль), Львовская обл.



2011 / МХО 43 / Турция
Олег Бородин (бронзовая медаль), Харьковская обл.
Антон Архипов (серебряная медаль), Киев
Петр Кузьменко (бронзовая медаль), Киев
Татьяна Друженко (бронзовая медаль), УФМЛ



2012 / МХО 44 / США
Игорь Чернюх (золотая медаль), Львовская обл.
Дмитрий Шибанов (серебряная медаль), Севастополь
Андрей Стельмах (бронзовая медаль), Львовская обл.
Ирина Запорожец (серебряная медаль), Харьковская обл.



2013 / МХО 45 / Российская Федерация
Никита Онижук (золотая медаль), Харьковская обл.
Андрей Стельмах (золотая медаль), Львовская обл.
Христофор Хохлов (бронзовая медаль), Киев
Александр Выговский (золотая медаль), Харьковская обл.





2015 / МХО 47 / Азербайджан
Андрей Малащук (серебряная медаль), Харьковская обл.
Михаил Пашко (серебряная медаль), Киев
Николай Пашко (серебряная медаль), Киев
Алексей Желавский (серебряная медаль), Харьковская обл.



В Железнодорожном музее на закрытии 40-й МХО,
Будапешт, 2008; вагон толкают К. С. Гавриленко (слева) и В. Н. Хвалюк





Тайвань, 2005



Корея, 2006

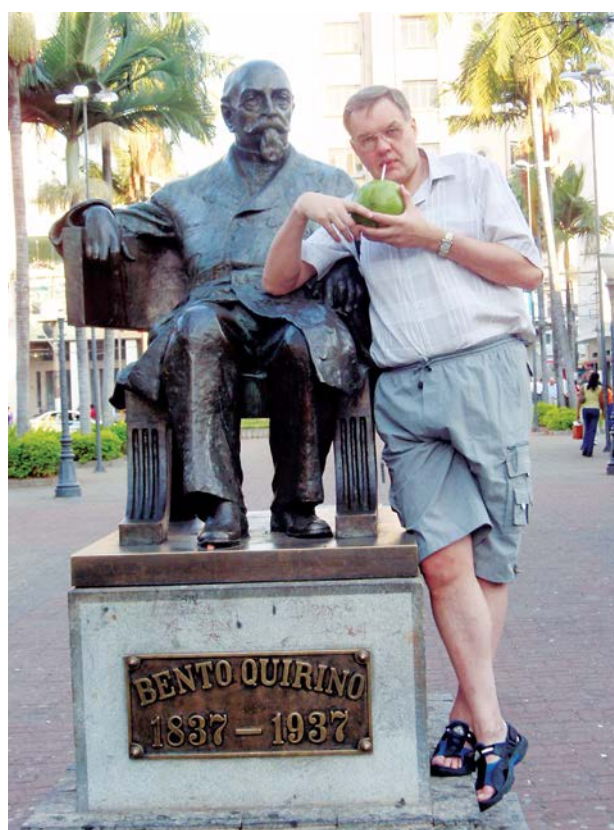


Бразилия, 2006





Вроцлав, 2007



Кампинас, Бразилия, 2008





Фос-ду-Игуасу, Бразилия, 2008



Фос-ду-Игуасу, Бразилия, 2008





Китай, 2008



Кембридж, Великобритания, 2009





Кембридж, Великобритания, 2009



Азов, 2009



Япония, 2010





Япония, 2010



Бразилия (с профессором Й. Гушикемом), 2011





Турция, 2011



США, 2012





Бразилия, 2013



Баку, 2015



Рио-де-Жанейро, 2015



ВОСПОМИНАНИЯ

о Ю. В. ХОЛИНЕ

Уходят друзья.....

В. П. Антонович

В далеком 1966 году мне, начинающему аспиранту, посчастливилось слушать дискуссию между академиком АН УССР Анатолием Кирилловичем Бабко и заведующим кафедрой химической метрологии Харьковского госуниверситета, профессором Николаем Петровичем Комарем. Дело происходило на заседании научного совета по аналитической химии АН УССР в актовом зале Одесских лабораторий ИОНХ АН УССР (бывшее здание Одесского императорского научно-технического общества). Это был спор двух высокообразованных интеллигентных людей, остроумных и даже язвительных, по-разному понимающих необходимость и корректность учета доминирующих равновесий в аналитических системах. Аргументация Н. П. Комаря произвела на молодого химика-аналитика сильное впечатление. Это послужило основой для формирования собственной научной идеологии и устойчивого представления о Харькове как подлинной столице научной жизни Украины. Такие представления многократно подтверждались в беседах с учениками Николая Петровича: А. Б. Бланком, А. А. Бугаевским, Н. О. Мчедловым-Петросяном, которые неожиданно быстро стали для меня научными друзьями, собеседниками, с которыми можно было обсуждать любые химические (и не только!) проблемы. В 80-е годы прошлого века в лаборатории А. А. Бугаевского мне встретился его ученик, который поразил своим «везданствованием». Юрий Валентинович Холин не просто знал, но глубоко и оригинально понимал аналитику, физическую химию растворов, ионные

равновесия, химическую метрологию, уверенно оперировал математическими приемами, мне ранее неизвестными. Уже при первом знакомстве стало понятно, что этот парень «далеко пойдет», причем не «по головам» своих учителей, а собственной дорогой. Так и случилось. Достаточно вспомнить перечень научных достижений, званий и должностей Юрия Валентиновича, чтобы понять: это был самобытный ученый с неисчерпаемым потенциалом. Для меня он стал своеобразным «метрономом» в оценках химических достижений, жизненных явлений. Ю. В. Холин был не просто разнопланово образованным ученым, но и многогранным человеком. Мне были лестны его письма с вопросами «чем Вы сейчас занимаетесь?». Это свидетельствовало о признании им серьезности моих исследований (так мне казалось), выходящих за рамки научных интересов Юры. И каково же было мое изумление, когда, сообщив Ю. В. Холину свою привнесенную озабоченность строгим описанием растворимости гипса в рапе Куяльницкого лимана, я обнаружил в своей электронной почте полный текст недоступной мне статьи английских авторов, в которой теоретически и практически были подробно рассмотрены вопросы физической химии двухфазных систем с участием сульфата кальция при переменной ионной силе раствора. Юра не только из вежливости интересовался моими проблемами, но он хотел быть полезным. Он не изображал из себя вежливого, интеллигентного человека. Он им был.

Неожиданно и непривычно говорить о человеке, который на 22 года моложе тебя,



в прошедшем времени. Но жизнь всегда заканчивается смертью. Теологи утверждают, что в этом состоит высшая справедливость бытия. Прагматичный человек считает трагической нелепостью смерть в 55 лет от перитонита (в начале XXI века!). Думаю, что даже иронично мудрый Юрий Валентинович не взялся бы отвечать на неизбежные и вечные вопросы «Кто виноват?» и «Что делать?».

Еще со школьных времен меня приучили искать в литературном герое, товарище по работе такие черты, которые наиболее полно характеризуют суть человека. Очевидно, из таких требований возникло знаменитое «я бы с ним пошел в разведку». Пытаясь так кратко, но емко охарактеризовать Юрия Валентиновича Холина, мне в голову пришли два слова: *настоящий* и *интеллигент*. Он жил интеллектуальным трудом, причем своим умом. Он был разнообразно и глубоко образован, самостоятельно систематизируя свои знания. В нем не было снобизма образованного человека, но всегда было желание реально помочь товарищу. Он был естественно тактичным человеком, что выдавало глубокий ум и хорошее самовоспитание. Он

умел видеть человека целиком, в сочетании его достоинств и недостатков. Хорошо помню, как, отвечая на мои гневные филиппики в адрес человека, которого Ю. В. Холин поддерживал на «старте», Юра отметил, как этот «нехороший человек» бескорыстно помогал беспомощному старшему коллеге. Юра не был бескомпромиссен. Но он был человечен, умел радоваться жизни в любых ее проявлениях. Мудрый Юрий Валентинович хорошо понимал подспудные причины многих явлений нашей жизни. И только ироничные характеристики выдавали его истинное отношение к людям и событиям.

Без него будет очень неуютно и непривычно. Ушел из жизни замечательно умный человек, не оставив себе замены. В глубине души понимаю, что замена невозможна. Но ты не можешь смириться с мыслью, что дальше жить придется без Ю. В. Холина.

К несчастью, пройдет и это. И остается нам в жизни делать, что должно. Мне кажется, что Юрий Валентинович следовал этому правилу.

10.05.2017

Памяти Юрия Валентиновича Холина

В. Н. Зайцев

Воспоминания о моем друге, Юрии Валентиновиче Холине. Бразильский период – в поисках свободы.¹

Совсем недавно произошло горе. Ушел из жизни мой близкий друг и коллега, профессор Юрий Валентинович Холин. Ему было лишь 55 лет... Все должности и заслуги Юрия Валентиновича подробно изложены в официальном некрологе – как-никак, он был первым проректором Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина. Но мне кажется, что в нашей памяти остается человек, а не его заслуги и должности. Вот именно об этом я и хочу написать в этой статье.

Было это в уже далеких 90-х, когда рухнул СССР. Тогда стали активно открываться двери в Европу и оказалось, что ученые всего мира активно общаются между собой, проводят совместные исследования, сотрудничают. Не скажу, что до 90-х никто никуда не ездил. Но приведу свой пример. Немного ранее тех событий, о которых пойдет речь, я случайно узнал о первом отборе кандидатов на стажировку в Великобританию по гранту The British Council. Ну, я и пошел, и так получилось, что прошел отбор. Когда же стал оформлять документы, то декан факультета мне сказал буквально следующее: «А вы никуда не поедете, вы не член партии, вам партком факультета не давал рекомендации». Так вот, во многих из нас тогда жил страх. Нас убеждали, что каждый иностранец – шпион и хочет разузнать все наши тайны. Многие не

рисковали общаться с учеными из-за рубежа. Да и не имели такой возможности. Чтобы передать ощущения того времени, я расскажу историю одного письма из Британии. Один мой знакомый профессор КНУ получил письмо от британского исследователя, пишущего обзор по ионоселективным электродам. Этот исследователь просил уточнить детали одной малодоступной публикации профессора. Так как упомянутый профессор был не очень силен в английском, он попросил меня перевести. Я перевел и предложил ответить британцу как можно быстрее. Но в то время все было не так просто. Профессор КНУ был не уверен, можно ли ему отвечать британцу. Сходил в КГБ, уточнил – «можно». Написали письмо вместе, вложили интересующую статью, брошюры про академиков Пилипенко и Бабко. Когда все было готово к отправке, мой знакомый профессор засомневался и говорит: «Володя, ты же скоро поедешь в Великобританию, а возьми-ка ты это письмо лучше с собой и отправь там». Ну, я и поехал... через год. Даже позвонил тому британцу. Оказалось, что обзор давно написан и упоминание о научных исследованиях украинского профессора оттуда убрали.

Это я к тому, что людей, не боящихся начинать научное сотрудничество с учеными не из «стран социалистического лаге-

¹ Впервые опубликовано в *Методы и объекты химического анализа*, 2017, Т. 12, No. 2, 99–102

DOI: 10.17721/moca.2017.99-10

Воспроизводится с разрешения автора



ря», в те далекие 90-е было очень немного. Юрий Валентинович Холин был из их числа. Он активно включился в сотрудничество с Бразилией. Причем, как теперь оказалось, с лучшим в Бразилии исследовательским центром в г. Кампинас. Юра приезжал сам в Кампинас и присылал своих учеников. Думаю, что в научном успехе профессора Йошитаки Гушикема, почетного профессора Харьковского национального университета, немалая заслуга и Юрия Валентиновича.

Наша последняя встреча с Юрой происходила в г. Рио-де-Жанейро в 2015 году, куда он приехал для участия в конференции. Но в самом деле он приезжал прощаться. Прощаться с нашим общим другом, профессором Йошитакой Гушикемом, которому уже тогда было далеко за 70, но он продолжал работать в университете Кампинас. В 2015 году Йошитака в очередной раз решил отойти от дел и уйти на пенсию. На конференции ему вручали очередную награду в честь его заслуг в развитии химической науки в Бразилии. Юра мне позвонил из Харькова и предложил принять участие в этой конференции. Йошитака, мол, уже не молодой, неизвестно, когда я еще смогу прилететь в Бразилию и поэтому можем с ним и не увидеться. Вот и напророчил... А профессор Йошитака, между прочим, жив и здоров...

Немного расскажу о той неделе, которую мы провели вместе с Юрой в Рио в 2015 году. Это было прекрасное время. В Рио была весна, пожалуй, лучшая пора, когда еще нет изнуряющей жары и не очень дождливо. Все располагало к хорошему времяпровождению. Я поселил Юру в небольшой квартирке прямо в центре Рио, в районе Лапа – месте вечного веселья. Квартира располагалась в так называемой «вилле». Это большой внутренний дворик за фасадом домов, где расположены маленькие частные дома. Поэтому там было тихо и уютно. При желании 5 минут ходьбы – и ты в центре Лапы, еще 5 минут – и ты на знаменитой Санта-Терезе – в сердце старого центра Рио с видовыми площадками и ресторанами.

Кроме меня и Юры в это время в Рио находилась его бывшая ученица Альбина Михралиева, которая поступила ко мне в аспирантуру. В такой компании Юре скучать было некогда. И мы не скучали. Юра очень радовался своему приезду в Рио. Он буквально светился от впечатлений. Статуя Христа, Сахарная Голова, старый город, музеи. После

похода по музеям сходили в самую старую часть города, где сохранились здания доколониального периода. Тут Юра вспомнил про «знаменитое бразильское пиво».

Ну что же, попробовали и пиво. Вместе с нами по городу гуляли хорошие друзья Юры – ученик Йошитаки, Эдилсон Бенвенутти, с семьей. Вот они пиво и выбирали. Понятно, что Юре пиво понравилось. Ему все тут нравилось. В Бразилии Юра как бы погружался в открытость, доброту и задорность бразильцев. Он тут отдыхал от наших формальностей, становился собой, наслаждался научной работой и отдыхом. Мы, рожденные в СССР, не умеем наслаждаться жизнью. Мы чего-то ждем. Ждем завтра. А завтра не всегда наступает. Мне кажется, и я научился этому только после того, как перебрался жить и работать в Бразилию.

Кажется, в 2006 году мы ездили в Бразилию вдвоем на конференцию по материаловедению. Это была наша первая совместная поездка в Бразилию. Конференция проходила в прекрасном месте, на границе между Бразилией, Аргентиной и Парагваем, в г. Фос-ду-Игуасу. В Сан-Паулу нас встретил профессор Гушикем и мы поехали ... конечно же, сначала в Кампинас. Как я упоминал выше, Университет Кампинас находится в городе Кампинас (штат Сан-Паулу).

Городок всего в один миллион населения, но университет второй в Бразилии! Нас, находящихся в Кампинасе просто проездом, встречали как званых гостей, как известных европейских ученых. Все хотели с нами обсудить проблемы своих научных исследований. В Кампинасе мы провели несколько семинаров для студентов и продолжили нашу поездку на конференцию в Фос-ду-Игуасу автобусом. Всю дорогу Юрий Валентинович не отлипал от окна. Любовался этой роскошной страной, ее природой. Я очень рад, что нам удалось осуществить эту поездку в Игуасу. Там находится самый красивый в мире водопад. Это нужно видеть!

В Бразилию тяжело не влюбиться. Это удивительная страна и удивительные люди. Уверен, что и Юрий Валентинович думал так же. Поэтому он сам часто ездил сюда и отправлял своих учеников. Уверен, что и они полюбили Бразилию. Вот только что, в г. Порту-Алегри, для проведения совместных исследований к ученику профессора Йошитаки приехал ученик Юрия Валентиновича. Очень

рад, что сотрудничество с учеными Бразилии продолжается, даже когда Юры уже нет.

В Бразилии очень уважают ученых из Украины. Когда на вопрос: «вы откуда?», я отвечаю – из Украины, часто слышу – *que legal* (как круто, порт.). Как-то, на выходе из университетского бассейна, ко мне подошел местный профессор и спросил, из какой я страны. На мой ответ он отреагировал так: «Круто, вы же мозги мира!» Я был удивлен, но потом вспомнил такую историю. В Бразилии проводятся вступительные экзамены в университет. Каждый вуз готовит пакет заданий самостоятельно. Попросили и меня подготовить несколько задач. Зная опыт Юры в проведении химических олимпиад, я написал ему с просьбой выслать мне несколько интересных заданий. Он это сделал с удовольствием. Было интересно, как с ними справятся бразильские студенты. Я перевел одну задачу и немного ее упростил. Члены комиссии задачу приняли, но с опаской. После вступительных экзаменов, председатель комиссии с гордостью сообщил мне, что пару абитуриентов таки решило нашу задачу. До сих пор мои коллеги-профессора обсуждают в коридорах, какие у них хорошие студенты, раз они смогли решить задачу из Украины! Хотя отмечу, что подготовка бразильских студентов в области так называемой «описательной химии» (так они называют любимые всеми уравнения по разложению нитратов, реакции азотной кислоты с металлами и т. п.) очень слабая.

Познакомились мы с Юрой, думаю, в году так 1985–1986, когда ко мне в 8-ю лабораторию его привел доцент Бугаевский Александр Анатольевич, научный руководитель дипломной и, кажется, кандидатской диссертации Юрия Холина. Помню эту встречу хорошо. Я тогда сидел в маленькой комнатухе в подвале. И вот заходит Александр Анатольевич и пытается зайти еще кто-то, но он такой большой, что и в двери мои не проходит и потолок ему низковат. Ну, кое-как протиснулся, начали разговор. Я был не очень расположен к сотрудничеству, не понимал, зачем оно мне. Мог ли я тогда предположить, что это сотрудничество приведет к защите двух докторских и кучи кандидатских диссертаций? Юра стал для меня тем большим человеком, от которого можно было ждать только помощь и поддержку.

Я говорю «большим» и в прямом, и в переносном смысле. Думаю, высокий рост Юры и нормальная комплекция располагали людей к нему. Они ему доверяли. Позже, на конференциях и сессиях Научного совета по аналитической химии Юра неоднократно подтверждал право называться самым большим химиком Украины :).

Юра был постоянным участником наших ежегодных сессий Научного Совета НАН Украины по проблеме «Аналитическая химия». Для меня это было важно. Этим он продемонстрировал поддержку моим начинаниям. А поддерживать всегда сложнее, чем критиковать или разрушать.

Начинали мы в 2002 году с Харькова, потом был Ужгород, Днепропетровск, Киев, потом Крым. Проводили сессии Научного совета ежегодно. Фактически каждый, кто занимался в Украине аналитической химией, прошел через «чистилище» Научного совета. Там обсуждались все докторские и большинство кандидатских диссертаций. Уверен, это было очень полезно всем, даже тем, кого критиковали. Кстати, возможно благодаря Совету в Украине было рекордное количество защит докторских диссертаций по аналитике!

Хорошее было время. Приятное и продуктивное. Нам многое удалось сделать вместе: фактически создать совет, начать выпуск научного журнала, научить аналитиков Украины общаться друг с другом на конференциях и сессиях совета. Символично, что последняя большая конференция химиков-аналитиков Украины была в Донецке в 2013 году. Никто тогда и представить себе не мог, что произойдет через год.

А первая наша большая конференция была в 2005 году, в году 100-летия со дня рождения академика А. К. Бабко. Тут были все – и Гушикем (Бразилия), и Золотов (Россия), и Христиан (США, автор учебника по аналитической химии), и Валкарсел (Испания, соавтор не менее знаменитого европейского учебника). В общей сложности было 400 участников.

Наш последний совместный труд – большая обзорная статья в журнале ЮПАК (*Pure Appl. Chem.*, Vol. 80, No. 7, pp. 1561–1592, 2008)*. Мне кажется, что эта статья демонстрирует всю сложность проблемы, в которой попытался разобраться Юрий Валентинович.

* Включена в этот сборник



В статье показано, насколько сложны и плохо описаны химические процессы на границе жидкость – твердое тело, сколько еще предстоит сделать. Но уже другим, возможно, его ученикам. Кстати, насчет учеников. Юрий Валентинович как начал с химических олимпиад еще школьником, так из них и не выходил. Все, кто хоть как-то причастны к этому движению, знают, сколько сил и энергии вложил Юрий Валентинович в сохранение олимпийского движения в Украине. Поищите в интернете его статью «О Международной химической олимпиаде школьников. И не только о ней». Юра был окружен очень талантливыми ребятами, генерирующими вокруг себя, как центры кристаллизации, таких же талантливых и думающих школьников, защищая наше образование от догм и шабло-

нов. Может, именно поэтому, несмотря ни на какие тесты, у нас в Украине еще много прекрасных думающих студентов. Мне есть с чем сравнивать, поверьте!

И последнее, чем хочу закончить мои воспоминания. Так сложилось, что в последние годы мы мало общались. Особенно после моего переезда в г. Рио-де-Жанейро. Но вот, просматривая фотографии, я понял, что несмотря на все занимаемые высокие должности внутри себя мы остаемся такими, как мы когда-то были или, точнее, такими, какими мы всегда хотели быть, но не могли себе этого позволить. Я понял, почему Юрий Валентинович так любил приезжать в Бразилию. Только тут он становился самим собой, не опасаясь насмешливых взглядов. Только тут он снова становился Юрой Холиным.

Юрій Холин – яскравий приклад служіння своїй справі до самозречення

О. А. Запорожець

*Где господствует дух науки, там творится
великое малыми средствами.
Н. И. Пирогов*

В Київському університеті я вперше зустрілась із Юрієм у рік захисту його кандидатської дисертації (1987). Не знаю чому, але Юра мені зразу запам'ятався: високий, статний, скромний, навіть, як мені здалося, сором'язливий. При цьому дуже розумний і ерудований. З того часу наші долі постійно перетинались. У нас навіть напрямки наукових досліджень були дуже схожими, хоч і в різних галузях хімії. В 2000 р. він захистив докторську дисертацію, створивши новий науковий напрямок – кількісний фізико-хімічний аналіз комплексоутворення на поверхні гібридних органо-мінеральних матеріалів. Матеріали його публікацій і зараз широко використовуються хіміками-аналітиками при розробці твердофазних реагентів на основі оксиду силіцію. Оскільки я все своє життя захоплювалась математикою, мені вельми імпонували вміння Юрія Валентиновича застосовувати сучасні математичні підходи у хімії. Мої учні і молоді колеги завжди могли розраховувати на високопрофесійні консультації від нього з питань хімічної метрології. Нам дуже легко було спілкуватись на наукові теми, ми розуміли один одного з півслова. Взагалі, Ю. В. мав фантастичну здатність миттєво схоплювати суть питання, бачити глибинні проблеми і вести дискусію безкомпромісно, але дуже делікатно. Я неодноразово слухала його виступи на наукових школах і наукових конференці-

ях різних рівнів, і мене вражали логіка його мислення і доступність викладення матеріалу будь-якої складності. При цьому він орієнтувався на конкретну аудиторію, але ніколи не опускався до примітивізму. В цьому була його лекторська майстерність! Те ж можна сказати і про його роботу на адміністративних посадах, у складі Наукових і експертних рад. Його виступи були завжди виваженими і аргументованими. До роботи на посаді проректора він підійшов з повною відповідальністю, творчістю і самовіддачею, як він ставився до будь-якої справи, за яку брався. Харківський університет завжди був на крок попереду інших університетів України у реагуванні на проекти документів, що надходили від МОН та інших організацій. Ми часто спілкувались досить пізно ввечері на теми реорганізації освіти в наших університетах (коли я була заступником декана хімічного факультету, а згодом завідуючою кафедрою аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка), і в ході розмови з'ясувалось, що він телефонує зі свого робочого кабінету. Зараз мені вкрай не вистачає його мудрих порад та емоційної підтримки! Юрій Валентинович був трудолюбивим у кращому розумінні цього слова. Думаю, що у тому, що Харківський національний університет імені Каразіна посідає одне з перших місць у міжнародних рейтин-



гах, величезна заслуга Ю. Холіна. Він був державною людиною, мав стратегічне мислення, брав активну участь у розробці стратегії реформування вищої освіти в Україні, активно працював над створенням документів, що регламентують організацію навчального процесу, системи оцінювання якості освіти. На моє глибоке переконання, з часом він став би чудовим ректором рідного університету. Незважаючи на зайнятість, він завжди відгукувався на автореферати моїх аспірантів. При цьому зауваження завжди робив дуже делікатно, але по суті. Мене також захоплювала відданість Ю. В. олімпіадному руху. Сам в минулому переможець міжнародної олімпіади з хімії, він розумів важливість олімпіад різних рівнів для відбору юних талантів і підготовки справжніх хіміків. Багато років поспіль Ю. В. був головою журі Всеукраїнських олімпіад з хімії, науковим керівником команди України на Міжнародних хімічних олімпіадах. Ця робота Ю. Холіна в 2010 р. була відзначена нагородою НАН України «За підготовку наукової зміни». Нас також поєднувала робота у складі Наукової ради з аналітичної хімії НАН України, організаційних комітетів багатьох наукових конференцій, експертної ради ВАК, Експертної ради МОН з хімії, редакційної колегії журналу «Методы и объекты химического анализа» (який, до речі, з 2017 увійшов до наукометричної бази Scopus), Академії наук Вищої школи України. Переді мною лежать Аттестат і посвідчення академіка АН ВШУ, ви-

писані на ім'я Юрія Валентиновича, які він не встиг отримати.

З ним можна було обговорювати будь-які гострі питання, дійти консенсусу. Як людина емоційна, я дуже цінувала в ньому такі риси, як виваженість, стриманість у будь-якій ситуації, а також іронія і самоіронія. З ним завжди було легко і затишно. Зараз дивлюсь на фото і не розумію, чому я пишу про Юрія Холіна у минулому часі. Він зник несподівано, без попередження! Часто, обмірковуючи якісь факультетські або кафедральні проблеми, бачу лагідну, трохи іронічну посмішку і чую, як він у своїй неповторній манері повторює тихим заспокійливим тоном: «Все буде добре». Він просто випромінював душевне тепло. І на душі, дійсно, ставало світліше. Він уособлював у собі найкращі людські риси: чесний, чуйний, ввічливий, делікатний, толерантний, стриманий, дотепний, іронічний, мав аналітичне мислення і вроджену інтелігентність. Ю. Холін – це той рідкісний випадок, коли талант вченого поєднувався із талантом адміністратора. Він завжди знаходив спільну мову з різними людьми: від студента до міністра. При цьому Ю. В. був водночас принциповою, інтелігентною, скромною і доброзичливою людиною, хорошим другом і колегою. Велика і непоправна втрата спіткала не лише його колег, а й всю українську освіту. Воістину Ю. В. Холін залишив по собі світлу пам'ять, приємні спогади і приклад служіння своїй справі до самозречення.

Пам'яті Юрія Валентиновича Холіна – соратники по олімпіадному руху

К. С. Гавриленко, Г. І. Мальченко, С. В. Колотилов, М. А. Колосов

К. С. Гавриленко

Особисто я перший раз зустрівся з Юрієм Валентиновичем у 1995 році, коли мене перший раз залучили до роботи журі Всеукраїнської олімпіади, яка проходила у м. Сімферополь.

Я тоді ще був студентом першого курсу Київського університету імені Т. Шевченка. Юрій Валентинович тоді дуже вразив мене своїм зростом (ефект першого враження). У подальшому ми регулярно зустрічалися з ним на олімпіадах, працювали разом, обговорювали хімічні теми. Для мене було дивним, що, незважаючи на велику різницю у віці (я був молодше Юрія Валентиновича на 15 років), з ним завжди було дуже легко спілкуватися.

У 1998 р. ми разом з Сергієм Колотіловим брали участь у Всеукраїнській студентській олімпіаді, яка того року проходила у Харкові. Юрій Валентинович був головою журі тієї олімпіади. Після закінчення олімпіади він запросив нас до себе на кафедру, і саме в той період ми з Юрієм Валентиновичем стали не просто колегами, а й ще друзями.

Наступного 1999 р., на фіналі Всеукраїнської олімпіади у Харкові, на заключному банкеті, Неля Тимофіївна Малєєва, тоді куратор 11-го класу, у своєму тості про майбутнє наших олімпіад сказала, що вірить: буде час,

коли головою буде Юрій Валентинович... що ж, вже тоді організаторський талант та лідерські якості Юрія Валентиновича було дуже легко розгледіти. Чомусь мені дуже врізався в пам'ять цей її виступ. Через 4 роки її «процтво» збулося повною мірою.

З 2000 по 2007 роки я працював членом журі, брав участь у складанні олімпіадних завдань. У 2003 р., після передчасної смерті свого попередника, І. І. Кочерги, Юрій Валентинович очолив журі Всеукраїнської олімпіади на наступні 11 років. Ці роки запам'ятаються всім членам журі та учасникам олімпіади як одні з найкращих за всю історію олімпіадного руху в нашій країні. Окрім журі, Юрій Валентинович керував роботою науково-методичної комісії зі складання завдань олімпіади, особисто консультував своїх колег щодо підготовки експериментального туру. Практично кожного року, починаючи з 2008-го, Юрій Валентинович особисто організовував і проводив на базі Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна засідання науково-методичної комісії зі складання теоретичного комплекту задач Всеукраїнської хімічної олімпіади. Також за участю та під безпосереднім керівництвом Юрія Валентиновича з 2002 по 2013 роки на базі ХНУ проходили відбірково-тренувальні збори з формування команди нашої країни



для участі в Міжнародній учнівській олімпіаді з хімії. До 2014 р. професор Холін очолював команду нашої країни на Міжнародній олімпіаді. Восени 2007 р. Юрій Валентинович, будучи в Києві, запропонував мені стати куратором класу. Тоді я зрозумів, що таке робота з ним! Підготовка комплекту завдань і кураторство класом на Всеукраїнській олімпіаді вимагають дуже багато часу та уваги, а Юрій Валентинович особисто та перманентно контролював цей процес і, якщо була потреба, підключався і до обговорення, і до складання завдань.

У 2008 р. Юрій Валентинович запропонував мені поїхати на Міжнародну олімпіаду, яка того року відбувалася в м. Будапешт (Угорщина), в якості спостерігача від України. Як я вже писав, командою України на той час керував Юрій Валентинович. Відмовитись було неможливо!

На тій, першій для мене Міжнародній олімпіаді, Ю. В. познайомив мене з колегами зі складу міжнародного журі та загрузив роботою... Вичитування та переклад завдань, інспекція лабораторій, перевірка, арбітраж та робота на засіданнях журі – все це поглинуло мене і стало новим етапом розвитку для мене як олімпіадника. Причому Ю. В. сам, виконуючи левову частку роботи, знаходив можливість передати мені свій досвід та знання. Відверто кажучи, практично всі мої навички з підготовки членів нашої команди, роботи у складі міжнародного журі, з перевірки робіт наших учасників та арбітражу сформувалися саме під впливом Юрія Валентиновича. Системність підходу Юрія Валентиновича, його особиста відповідальність за все, що відбувається на олімпіаді, неодноразово викликали моє захоплення. Перевірка робіт часто закінчувалася далеко за північ, і я добре пам'ятаю моменти, коли я, просинаючись вночі, бачив, як Ю. В. сидить і передивляється нашу перевірку, робить помітки, шукаючи аргументи на користь наших учнів для арбітражу.

Системність підходу Юрія Валентиновича, його організаторський талант та його особисті якості дозволили вивести підготовку юних хіміків на якісно новий рівень та створити повноцінний «олімпіадний цикл», починаючи з участі школярів у Всеукраїнській олімпіаді та закінчуючи виступом нашої збірної на Міжнародній олімпіаді. За всі роки, коли

Юрій Валентинович керував підготовкою та виступом команди України на Міжнародній олімпіаді, **жоден** з наших учнів не приїхав без медалей! 11 золотих, 16 срібних та 17 бронзових медалей – ось внесок Юрія Валентиновича в нашу олімпіадну скарбничку за ті 11 років. І за кожною з цих нагород стоїть ЮНИЙ ХІМІК, з яким Юрій Валентинович працював особисто! Мене завжди захоплювало, що він знав і пам'ятав за іменами усіх членів наших збірних за багато років та підтримував з ними зв'язки і після того, як вони закінчували свою олімпіадну кар'єру. Для нього не було колишніх олімпіадників.

Незважаючи на великий обсяг роботи на олімпіаді, Ю. В. завжди знаходив час і для відпочинку: подивитися музеї, пройтися новими місцями, просто посидіти з колегами за келихом пива. Він дуже багато і цікаво розповідав, жартував, міг і побешкетувати.

Далі були інші країни, інші олімпіади, але ця олімпіада в Будапешті для мене стала однією з найбільш пам'ятних. Кембридж, Вашингтон, Анкара, Баку... на всіх цих олімпіадах, де ми були разом з Ю. В., він постійно знаходив можливість передати мені трохи свого досвіду, навичок, умінь. У 2015 р. у м. Баку Юрій Валентинович оголосив нам, колегам і друзям по міжнародному журі, про закінчення своєї роботи у журі МХО. Не те, щоб це було як сніг на голову, адже Ю. В. вже декілька років передбачав завершення своїх поїздок на Міжнародну олімпіаду, але вірити в це не хотілося. Думаю, що в першу чергу це сталося через дуже велику завантаженість Ю. В. Холіна як проректора університету.

Юрій Валентинович також особисто створив і багато років підтримував першу версію сайту Всеукраїнських хімічних олімпіад, слідкуючи за своєчасним оновленням інформації на ньому.

На жаль для нас і на щастя для всіх інших, хто працював з Юрієм Валентиновичем, його діяльність не обмежувалася лише олімпіадами. Талановитий науковець та видатний організатор, Юрій Валентинович був дуже зайнятий науково-організаційною роботою у своїй *alma mater* –Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна, де він пройшов шлях від доцента до першого проректора. У 2014 році, у зв'язку з великим навантаженням в університеті, Юрій Валентинович передав мені керування на-

шим олімпіадним рухом. Але всі ці три роки аж до останнього часу Юрій Валентинович брав найактивнішу участь у проведенні олімпіадного циклу. Збори науково-методичної комісії зі складання завдань олімпіади так само проходили на початку поточного року у Харкові. Протягом року Юрій Валентинович неодноразово приїздив до Києва, і ми обговорювали з ним актуальні олімпіадні питання, адже у нього було багато ідей щодо вдосконалення нашої системи роботи з дітьми. Щось з його ініціатив ми вже запровадили, щось ще плануємо зробити.

Система, яку створила ця талановита людина, – живе. Живе і працює команда, яку Юрій Валентинович створив і багато років очолював. Команда, якій він передав своє захоплення олімпіадами, свої ідеї, свій підхід до роботи.

У буклеті нашої олімпіади за 2013 рік, який було присвячено 50-річчю хімічних олімпіад у нашій країні, Юрій Валентинович написав: *«...Скоро 10 лет, как нет с нами Ивана Ивановича Кочерги. Для меня, его ученика и преемника на посту председателя жюри всеукраинских химических олимпиад, очень важно, чтобы те принципы, которым он следовал в своей работе, – увлеченность, глубокое уважение к школьникам и коллегам, справедливость и честность, постоянный поиск новых идей и решений, опора на профессионалов и доверие к молодежи – неизменно оставались первоосновой наших олимпиад. Надеюсь, что так и будет».*

З упевненістю можемо сказати, що за весь час роботи Юрія Валентиновича на посту голови журі **так і було**. І для мене, учня і наступника Юрія Валентиновича на посаді голови журі Всеукраїнської олімпіади, наразі ці слова є клятвою та керівництвом до дії. І я впевнений, що саме так і буде!

Г. І. Мальченко

Холин Юрій Валентинович... його внесок у виховання молодого покоління – юних хіміків – не можна переоцінити.

Проведення Всеукраїнських учнівських олімпіад на високому науковому і методичному рівні, результативність участі українських школярів у Міжнародних олімпіадах – це беззаперечно копітка і наполеглива праця самих учасників змагань, їх вчителів, наставників, науковців, методистів ОІППО. Але без таких

творчих особистостей, як Юрій Холин, це було б неможливим.

Хімія – найзахоплюючий шкільний предмет, але не треба забувати, що ця наука експериментальна і, коли не вистачає реактивів, відповідного обладнання, підтримувати інтерес учнів до хімії, спонукати їх до активного здобуття хімічних знань, до участі в інтелектуальних змаганнях дуже складно. Це вдалося здійснити Юрію Холіну завдяки його особистим рисам і здібностям.

Все життя Юрія Валентиновича було пов'язане з хімією, починаючи від захоплення у шкільні роки, коли він особисто брав участь в олімпіадах, до становлення висококласним фахівцем. Про хімічні олімпіади Ю. В. знав усе – як кажуть, «із середини». Його ентузіазм, натхнення і безкорисна праця активно впливали не тільки на пропагування хімічних знань серед учнів, але й на залучення до олімпіадного руху широкого кола науковців, студентів, учителів. Він зібрав навколо себе таких, як він сам – завзятих, серйозних, наполегливих та цілеспрямованих особистостей, переважна більшість з яких самі були переможцями інтелектуальних змагань.

Як голова журі і науковий керівник, Ю. В. розумів свою моральну відповідальність і дуже ретельно ставився до формування складу журі і науково-методичної комісії. Це було запорукою високого рівня професійності членів журі, поваги один до одного та гідного ставлення до учасників олімпіад.

З 2001 по 2011 роки основний склад, ядро Всеукраїнського журі залишився майже без змін – це висококваліфіковані фахівці та одnodумці Юрія Холіна. Вони стали не тільки його опорою, помічниками, але й друзями. Дружні стосунки не заважали, а сприяли виконанню спільної мети.

Потрапити до складу Всеукраїнського журі було почесно, але нелегко. Перш за все треба бути автором завдань, які відповідають певним вимогам (цікаві за змістом і формою, творчі, креативні). Тут жодні особисті відносини не діяли. Холин був непохитним.

Багато зусиль і часу потребувало складання завдань, що пропонувались учасникам Всеукраїнських олімпіад і відбірково-тренувальних зборів. Необхідно було врахувати зміни у шкільних програмах і Програмах Міжнародних олімпіад, а також зміст завдань



підготовчих комплектів, які щороку господарі Міжнародних олімпіад надсилали до країн-учасниць (до речі, англійською мовою), в них окреслювались тематика та рівень складності завдань.

Юрій Валентинович з великим ентузіазмом підтримав молодих вчених, які вигадали для молодших школярів задля підтримки інтересу до хімії нові форми і типи завдань теоретичних турів олімпіад – демонстраційний експеримент. Це були досліди з яскравими зовнішніми ефектами, відео та анімація, застосування творчих завдань, ребусів тощо.

Завдяки його відкритості, порядності, доброзичливості за роки нашої спільної праці між нами склались теплі стосунки. Ми довіряли один одному. Я завжди могла звернутися до нього за допомогою і була впевнена, що він не відмовить, незважаючи на велику завантаженість на своїй основній роботі.

Якщо людина талановита, то вона талановита у всьому. Ю. В. любив музику, цікавився мистецтвом, знаходив можливість відвідати музеї, вистави, був дуже духовною людиною, але при цьому ніколи не нав'язував свої думки. З ним було цікаво, легко і приємно спілкуватись.

Я впевнена у майбутньому хімічних олімпіад завдяки Ю. В. Холіну, який зробив усе можливе і неможливе для виконання головної мети хімічних олімпіад – через творче розв'язання задач стимулювати інтерес і прагнення до знань у такій перспективній галузі науки, як хімія.

Його справа буде гідно продовжуватися Командою, яку він виховав.

Я дякую долі за те, що на моєму життєвому шляху був Юрій Валентинович.

Дуже боляче, утрата велика, я буду згадувати Ю. В. з вдячністю, він назавжди залишиться в моїй пам'яті.

С. В. Колотилов

Кто-то знає Юрія Валентиновича як проєктора Харківського університету, хто-то в першу чергу подумает о нём как о члене жюри и о председателе жюри Всеукраинских химических олимпиад. И в той, и в другой роли Юрий Валентинович сделал очень много для организации работы с молодыми людьми – и студентами, и одаренными школьниками. Думаю, не будет преувеличе-

нием, если я напишу, что работа с олимпиадниками долгие годы держалась именно на энтузиазме Юрия Валентиновича и той команды, которую он собрал. Благодаря заложенной основе, работа со школьниками продолжается и теперь, после того, как Юрий Валентинович ушёл от нас, и, думаю, продолжение дела Юрия Валентиновича может быть лучшей памятью о нём.


Хочу отметить доброту Юрия Валентиновича, скромность и отсутствие даже намека на какое-либо высокомерие в общении с людьми. В разных ситуациях, в которых мне пришлось видаться с Юрием Валентиновичем, – и на конференциях разного уровня, и на химических олимпиадах, и на неформальных встречах, Юрий Валентинович вел себя искренне, старался помочь, внимательно слушал других. Несмотря на свою занятость, Юрий Валентинович никогда не забывал то, о чем его просили, он помнил даже о мелочах, а когда нужна была его помощь, он сам интересовался, всё ли он сделал. Люди всегда тянулись к Юрию Валентиновичу. Я благодарен Юрию Валентиновичу прежде всего за то, что он показал своим примером – можно очень многого достичь, если строить жизнь, опираясь на принципы доброты, теплоты и уважения.

М. А. Колосов

Юрий Валентинович любил и ценил людей. В эту фразу, мне кажется, можно вместить всю его жизнь, самоотверженную работу в университете, олимпиадном деле и науке. Даже не работу – служение. Каким бы ни было настроение, самочувствие или обстоятельства, он всё время трудился на наше с вами благо, благо Университета и Родины. Работал много, планомерно, умно. Чтобы стало лучше по сравнению с тем, что есть теперь.

Вне зависимости ни от чего, Человек всегда для него был главным. Будь это наши многочисленные олимпиадники и студенты, коллектив преподавателей или конкретный сотрудник – Юрий Валентинович всегда искал возможность помочь, подсказать, подтолкнуть в нужном направлении, обеспечить корректное и логичное выполнение работы, часто – попросить о выполнении того или иного и редко – заставить.

Не нажив себе личного богатства, Юрий Валентинович совершил, прежде всего,



огромный задел в создании и воспитании самой большой ценности – человеческого потенциала. Им созданы и в прямом смысле выпестованы коллективы в университете и в большой олимпиадной семье. Люди, долго и тесно работавшие с ним, думаю, навсегда прониклись его упорством в достижении цели, равнодушием и честностью.

Авторитет Юрия Валентиновича был связан с его высочайшим интеллектуальным и духовным уровнем, его взвешенностью, грамотностью, вежливостью и логичностью, а также, конечно, колоссальным объемом обязательств, которые он взвалил на себя и ответственно выполнял. В различных ситуациях его понимание вопроса и способность ориенти-

роваться в ситуации даже не требовала принуждать к чему-либо людей, – собеседник сам приходил к определенному выводу. В то же время, такая глыба, как Юрий Валентинович, не угнетал и не подавлял человека в его собственных привязанностях и стремлениях.

Вспоминая его религиозность, знание поэзии, музыки и живописи, чувство юмора, простое и никогда не скучное общение в неофициальной обстановке, массу добрых вещей, которые он сделал для меня лично, я чувствую искреннюю благодарность и жуткую боль утраты.

Я буду помнить Юрия Валентиновича всегда и постараюсь продолжить его дело.



Ю. В. Холине

В. В. Еремин


Завтра год, как не стало Юры. Мы с ним ровесники: родились в одном году, поэтому у нас всегда совпадали юбилеи. У обоих число и номер месяца – одинаковы, но Юра на три месяца старше. Много общего и в профессии, оба – физхимики. Хотя различий, конечно, больше. Например, Юра побеждал в олимпиадах и даже был призером Международной олимпиады в составе команды СССР, а меня всегда подводило слабое знание органики.

И все же, благодаря каким-то общим чертам, познакомившись, мы сразу почувствовали взаимную симпатию, которая постепенно переросла в дружбу, правда на расстоянии. Наше нечастое живое общение происходило, в основном, на Международных олимпиадах, конференциях в Харькове и в Москве, куда Юра приезжал в командировки. Юра был очень самостоятельным и довольно закрытым человеком, в душу себе лезть не позволял, но иногда у нас случались минуты полной взаимной откровенности, и я очень дорожу воспоминаниями об этих минутах.

Мы впервые встретились с Юрой в Голландии, в 2002-м, на Международной химической олимпиаде (МХО). Для меня это была всего вторая олимпиада, я еще мало кого знал в олимпиадном мире. Более опытные коллеги мне говорили перед олимпиадой, что у команды Украины будет фантастический ментор – и химик крутой, и человек замечательный. В такое сочетание верилось с трудом, но именно так и оказалось на самом деле. Юрин научный авторитет в полной мере проявился на апелляции, где руководители команд обсуждают с жюри оценки. Перед апелляцией мы спросили Юру, есть ли

у него шанс поднять оценку украинским ребятам. Он ответил с намеком: «Будем разговаривать». Намек не обещал корейцам легкой жизни. И действительно, Юра проявил себя в полном блеске: он вел дискуссии с каждым членом жюри так долго и методично, давая своим интеллектом и постоянно апеллируя к научной логике, что те были готовы на все, чтобы только от него поскорее освободиться. Мы апеллировали сразу после Украины и были приятно удивлены: доведенные Юрой до изнеможения члены жюри почти не оказывали сопротивления и согласились на все наши оценки. Правда, нам это не очень помогло: тот год был для России относительно неудачным, и Украина обошла нас в неофициальном командном зачете. И после этого мы много лет помогали друг другу на МХО и всегда взаимно радовались успехам наших ребят. Мы встречались на олимпиадах в Корею, Венгрии, Англии, Турции, США, два раза в Москве. Последняя наша встреча на МХО была в 2015-м, в Баку.

Забавная история связана с Кореей (Юре Корея не понравилась, он не любил влажный климат). Неизменная часть программы олимпиады – покупка сувениров. У каждой страны есть свои традиционные сувениры, в Корею – это керамика и ювелирные украшения, в первую очередь из сапфиров. Вся олимпиада это и покупала. Кроме Юры. Он решил проблему сувениров небанально – купил себе и всем своим родственникам чесалки для спины. Когда Юра появился с ними холле гостиницы, кто-то из молодежи хихикнул. Юрий Валентинович строго ответил: «Это не хи-хи, а пять чесалок!» Фраза стала крылатой.



Несколько раз мы с женой (Лена тоже химик) приезжали в Харьковский университет на конференции, которые организовывал Юра. Конференции были разные, и тематические, и юбилейные, неизменным оставалось одно: гостеприимство и радушие Юры. Он очень гордился своим Университетом и своим родным городом. Благодаря ему каждый приезд был незабываемым: мы видели парад невест на самой большой площади в Европе, были в зоопарке и театре оперы и балета, ездили в Чугуев на родину Ильи Ефимовича Репина. Мы старались ответить ему тем же в Москве, хотя там у Юры всегда было очень мало времени. Он любил книжные магазины, особенно «Академкнигу» на улице Вавилова,

хорошо знал московские музеи, любил и понимал французских импрессионистов. В последний его приезд в Москву они с Леной ходили в Пушкинский музей (его коллекция французской живописи – одна из лучших в России), потом зашли в находящийся рядом храм Христа Спасителя. Юра хотел купить сувениры для крестников, но цены в храме Юру потрясли, хотя удивить его было непросто. В тот приезд я не смог составить ему компанию, но был уверен, что мы еще много раз увидимся. Я и сейчас в этом уверен, но, к несчастью, это будет уже в другом мире.

30 апреля 2018 года



Друг, колега, вчений...

Т. Є. Кагановська

*Виноградную косточку в теплую землю зарю,
и лозу поцелую и спелые гроздья сорву,
и друзей созову, на любовь свое сердце настрою,
а иначе зачем на земле этой вечной живу?
Булат Окуджава*

Здавалося б, зовсім нещодавно пішов від нас Юрій Валентинович Холін. Глибина цієї втрати невідновна, і щем у серці невеликовий. Спершу гостро переживаєш втрату самої людини, пізніше – додається ще й те, ким ця людина була для нас, які фарби зникли з нашого життя разом з нею, чого не буде більше ніколи.

Наше знайомство тривало більше 15 років. На початку моєї трудової кар'єри у Каразінському університеті Юрій Валентинович був доцентом на дружньому хімічному факультеті, а у далекому 2004-му розпочав свою діяльність на посаді проректора з науково-педагогічної роботи. Спершу я сприйняла Юрія Валентиновича передовсім як фахового співробітника, однак він умів у спілкуванні з людьми бути одночасно й керівником, і старшим товаришем, не стираючи меж субординації, без загравань, на переконливому авторитеті. З першого дня знайомства я помітила у ньому важливу особливість – це глибока мудрість і тотальний спокій. Він завжди був спокійним, вдумливим і розсудливим. Навіть важко було розмежувати, де закінчується межа його наукових знань і починається досвід великого професіонала. Пам'ятаю, якось під час спілкування він поділився особистим, тим, що, мовляв, не приваблюють його такі високі посади і якось боязко від усього, що починається, але, «якщо вже довірили, то треба не підвести». Свого часу і я так розпо-

чинала кар'єру в нашому Університеті – все було новим і разом з тим надзвичайно відповідальним, і щоразу згадувала слова Холіна: «Якщо вже довірили, то треба не підвести». У мене завжди було таке відчуття, що ми з Юрієм Валентиновичем знайомі все життя. Насправді, не все. І наукові інтереси у нас були різними. І вік відрізнявся. І не через спільних знайомих. Просто збігалися наші життєві кредо. І у мене були питання, на які він мав відповіді...

Юрій Валентинович Холін був одним із істинно світлих і талановитих особистостей, яких я зустрічала у своєму житті. Він був наділений численними видатними чеснотами, і тут важко виділити щось особливо відмітне. Однак візьму на себе таку сміливість і скажу, що перш за все Юрій Валентинович був ЛЮДИНОЮ. Людиною саме з великої літери. Не за освітою, посадою, покликанням чи здібностями, а через те, що був простим, відкритим, толерантним, добрим, витриманим, чуйним, щирим, відвертим, дружнім, мудрим, розумним і вже потім талановитим професіоналом. Він мав таку здатність, що зазвичай під силу професійному психологу, – розумів, що відбувається в глибинах людської душі, і відчував, як працює складний механізм людських вчинків і дій, у ставленні до людей завжди був щирим і зацікавленим. Через це завжди знав, як підбадьорити, зробити сміливішим, вселити віру у власні сили, запевнити

у результаті і переконати у необхідності. Це такі риси, яким неможливо навчитися. Вони або є, або їх нема.

Юрій Валентинович привертав увагу ще й своєю зовнішністю і манерою спілкування. Високий, статний, привітний, стриманий, упевнений у собі, точний у висловах і жестах, позитивний і усміхнений. Він не був відверто амбіційним, скоріше скромним, проте досяг великих висот у професії, науці й на адміністративній посаді. Його визнавали у широких колах науковців і державників як в Україні, так і за її межами.

У професійному сенсі нам доводилося багато співпрацювати, оскільки Юрій Валентинович очолював науково-педагогічний і методичний напрями освітньої діяльності, пізніше – питання міжнародної співпраці та працевлаштування студентів. Юрія Валентиновича було важко не почути чи не зрозуміти. Надзвичайне уміння перетворювати складне й недоступне на найпростіше було його «коником». Можливо, така здатність є лише у хіміків, завдяки вмінню бачити світ по-іншому, крізь призму молекул і атомів, формул і рівнянь, які для Холина були такими близькими за основною професією, тому й відчував він усе багатство людських пристрастей, намірів, мотивів, поведінкових механізмів, допомагав насолоджуватися розвитком, динамікою, процесом, не губити жодної ланки у ланцюжку. Для Юрія Валентиновича ніколи не існувало не лише складного, а й неможливого. Він завжди легко і просто знаходив шляхи розв'язання будь-якої проблеми, навіть складної чи заплутаної, і завдяки цьому й оточуючі розуміли, що немає нічого складного. Його легка посмішка примушувала так само, як і він сам, дивитися на речі, не ускладнюючи їх, а це теж важливо у наш час, оскільки зазвичай ми робимо навпаки.

Спілкування з Холиним завжди збагачувало і надихало, завжди було легким і радісним, приносило спокій і задоволення. З Юрієм Валентиновичем можна було розмовляти про все – про роботу, політику, хобі чи сім'ю. У ньому було все – і розуміння, і порядність, й інтелігентність. Крім того, завжди було переконання, що від Холина-проректора варто чекати на підтримку і наставництво, а від Холина-старшого товариша – на розуміння, допомогу і розвиток. Така комунікація особисто мені була потрібною. Свого часу через брак управлінського досвіду подекуди

я могла приймати певні рішення інтуїтивно, намагаючись самотужки зрозуміти, як слід поводитися чи які рішення приймати, а спілкування з Юрієм Холиним було для мене ще й своєрідною наукою життєвої мудрості. У моєму житті це якраз той випадок, коли я повністю прислухалася до порад, довіряла їм, вважала їх корисними, правдивими і раціональними.

Я не знала Юрія Валентиновича у приватному житті, але маю глибоке переконання, що його найближчим і найдорожчим людям теж було поруч з ним просто і комфортно.

Юрій Валентинович був дивовижною людиною. Він гармонійно поєднував у собі одночасно дві іпостасі – романтика і реаліста. Він умів однаково вправно і «влаштувати свято», і провести будень. У ньому сполучалося вічне і повсякденне, високе і очевидне. Він був талановитим і великодушним. Без сумніву високоосвічений, такий, що посідав у суспільстві високі щаблі, він ніколи нікого не принизив і не примусив відчувати своє невігластво. Він був благородним і вихованим. Його критика лунала м'яко і доброзичливо, без образ і бюрократичних повчань, так, що хотілося самовдосконалюватися і ставати кращим. Він був надзвичайно толерантним, тому вмів співпрацювати з усіма, з ким доводилося.

Він повністю присвятив себе Університету, навіть віддав себе усього, ще зі студентської лави. Адміністративна посада була для нього не повинністю, а місцем для інновацій та підтримки талантів інших. Поруч з ним хотілося працювати і розвиватися, так, як і він сам; хотілося ставати кращим і розумнішим, зібранішим і толерантнішим, ніж ти був до знайомства з Юрієм Валентиновичем. І поруч з ним не було нічого неможливого.

Він був простим, легким і професійним у всьому – у роботі і в побуті, а це так важливо і така рідкість.

Він був настільки безкорисливим, що це навіть складно уявити в наш час. Він мав величезні зв'язки і знайомства і ніколи їх не використовував. А сам був щедрим у всьому.

Глибину його душевної доброти було важко не помітити. Хтось, можливо, сказав би, що така особливість натури заважає керівництву, але вона Холину тільки допомагала, адже в його керівництві ніколи не було тиску, а виключно авторитет і передовсім авторитет його безсумнівного розуму, мудрості і професіоналізму.



Згадуючи Юрія Валентиновича, хочеться поряд з його іменем поставити такі дефініції, як совість, вірність, послідовність, порядність, справедливість, відповідальність, чесність. Особливо хотілося б наголосити на його інтелігентній манері спілкування, на умінні слухати, чути і відчувати співбесідника. У наш час всі ці моральні імперативи дедалі більше відходять на задній план, тому Юрій Валентинович нам видавався таким собі лицарем, а з його втратою ніби відійшла й часточка суспільної моралі.

Юрія Валентиновича не стало раптово. Як багато він міг ще встигнути для себе, для Університету, для освіти і науки і скільки міг ще передати учням, друзям, колегам і нащадкам?! Він залишив після себе добру пам'ять, світлий спомин і потужний науковий доробок, залишив вдячних учнів і чудовий колектив, які бережуть пам'ять про нього і той світлий образ, який назавжди закарбувався в нашу свідомість і зробив нас кращими.

Юрій Валентинович був без сумніву великою людиною. Університет у цілому і кожен, хто був з ним знайомий, без сумніву, може ним пишатися.

Кращі йдуть від нас рано. Можливо, через те, що такі люди потрібні всюди, а можливо, через недооціненість за життя...

Згадуючи світлий образ Юрія Валентиновича, вкотре переконаєшся, наскільки швидкоплинне життя і думки за принципом «ще встигнеться», «життя попереду», «завтра», «пізніше», «потім» можуть і не справдитися – і це повертає глибокий сум.

Життя Юрія Валентиновича хочеться порівняти із зіркою, яка яскраво, але так недовго пломеніла у височині. Своє покликання він вбачав у тому, щоб служити людям і бути корисним, так і жив усе своє життя. Його збагачувала наука, друзі, колеги, найближчі люди, і він відплачував їм сторицею. Особисто я дуже рада знайомству з Юрієм Валентиновичем і дуже вдячна йому за підтримку, віру у мій успіх і радість за мої перемоги та горда і щаслива, що багато чому змогла у нього навчитися.

Життя іде, минає час..., але одне ми знаємо точно – душа і тепла, негасима у наших споминах і серцях, посмішка Юрія Валентиновича – назавжди!

Памяти Учителя и Друга

А. В. Пантелеймонов

Часто ловлю себя на мысли – как поступил бы Юрий Валентинович в той или иной ситуации? Какие бы слова нашел? С кем бы посоветовался?

Мы познакомились в 2001. Я был второкурсником, а профессор Ю. В. Холин – молодой, полный сил и энергии доктор наук, заведующий кафедрой. Многие ли заведующие выделяют студенту-второкурснику место рядом с собой в своем кабинете, напишут пароль от своего компьютера, ежедневно будут интересоваться успехами в учебе и научной работе? В том же 2001 вышла наша первая совместная статья. Потом – несколько совместных командировок, в которых Ю. В. познакомил меня с отечественными и зарубежными учеными-химиками, один из которых стал оппонентом моей диссертации (профессор Владимир Зайцев), второй – руководителем стажировки в Бразилии (профессор Йошитака Гушикем).

В 2004 Юрий Валентинович – проректор университета, почти каждый день находит время для научной работы, общается со студентами на лекциях и лабораторных занятиях. Так было до мая 2017 года. После защиты магистерской работы я осторожно спросил Юрия Валентиновича, возьмет ли он меня в аспирантуру. В только ему присущей манере он ответил, что было бы гораздо лучше куда-нибудь поехать, но и здесь кто-то должен работать... На том и договорились. Помню защиту диссертации. Очень солнечный апрельский день, слово предоставляется научному руководителю. Ю. В., как всегда, укутавшись

в пиджак, начинает со слов «Я должен что-то сказать? Ну, хорошо...». И предоставляет развернутую, минут на 10, характеристику современного состояния аналитической химии (с цитатами химиков, историков и философов), работы и соискателя. Серьезные вещи он умел подать непринужденно, с юмором, но так, что всем была понятна их серьезность.

В апреле 2013 года он прилетел в Кампинас, и мы вместе с профессором Гушикемом посетили международную конференцию. А по окончании профессор Эдилсон Бенвенутти повез нас на экскурсию в национальный парк Апарадус-да-Серра, предупредив, что пеший маршрут составит около 10 км. С учетом «предрасположенности» Ю. В. к прохождению пеших маршрутов, не удивительна его шутливая ремарка, что если экскурсия ему не понравится, то с Эдилсоном общих дел больше иметь не будем никогда. От экскурсии он был в восторге. Кажется, в Бразилии Юрий Валентинович отдыхал от всех дел.

Никогда уже не зайдет он, то ли улыбающийся, то ли мрачный и задумчивый на ставшую родной ему кафедру, не спросит, как дела. Не предложит кофе и не расскажет об очередной командировке. И это «никогда» ежедневно терзает сердце. На свой 55 день рождения он взял отпуск. Праздновали уже по возвращении, и как-то спонтанно. Кто бы знал, что тогда нам осталось чуть больше трех недель его поддержки, человечности, непревзойденного чувства юмора.

Нам не хватает Вас, дорогой Юрий Валентинович... Светлая Вам память.

* Впервые опубликовано в газете «Харківський університет», 2018, №9 (4087).



Пунктиром о совместно прожитых годах

А. И. Коробов

В начале 1980-х я не работал в университете, но бывал регулярно. В библиотеке, на вычислительном центре; факультативно слушал лекции на механико-математическом факультете. И непременно заходил на чашку чая к своему университетскому старосте, Володьке Кравченко, который после окончания остался работать на кафедре химической метрологии. Во время одного из таких чаепитий открылась дверь – и в комнату, и в мою жизнь вошел новый человек, первокурсник Юра Холин, золотой медалист международной олимпиады по химии среди школьников. В ответ на предложение присоединиться к чаепитию недовольно буркнул: «Некогда, работать надо» и сел за рабочий стол, к нам спиной. Но уже через короткое время пил с нами чай. Это было одной из его характерных черт, которая с годами стала еще более выраженной. Всегда перегруженный делами и планами, он в ответ на предложение отвлекся, пообщаться сначала недовольно буркал, но как-то так, что это не обижало и не отталкивало. И обычно через короткое время либо включался в общение, либо сам затевал еще более интересное. Он вообще привлекал к себе людей.

В том же уютном интерьере чаепитий я познакомился со временем с Сереей Мерным, а затем и с Димой Коняевым. Оба они практически с самого начала студенческой жизни приобщились к научной работе под влиянием Юры, став его учениками, дипломниками, диссертантами и, главное, друзьями. Умение устанавливать и поддерживать искренние и

прочные дружеские отношения с теми, с кем всерьез сотрудничал, было одним из главных Юриных дарований. Это в равной мере относилось и к науке, и к олимпиадному движению, и к административной деятельности. Жизнь обернулась так, что не все его ученики остались в университете, да и в науке, но дружеские отношения это никак не поколебало. На фальшь и обман Юра реагировал резко и внешне хладнокровно, уходил не оглядываясь, но в действительности воспринимал такие нечастые ситуации болезненно и искал свои просчеты.

Кандидатские диссертации мы защитили в одном и том же 1987 году. Но я обратил на это внимание только сейчас. Для Юры это было окончание аспирантуры, своевременная защита и начало трудовой деятельности в НИИ Химии, директором которого незадолго до этого стал Олег Алексеевич Пономарев. Со временем центр нашего общения переместился с четвертого этажа на шестой, на кафедру технической химии, где выполнялась тема, по которой тогда работали Володька и Юра.

Несколько событий, существенно повлиявших на дальнейшую жизнь, пришлось на первую половину 1990 года, года моего возвращения в университет. 28 марта ушел из жизни заведующий кафедрой технической химии В. Н. Толмачев. Выходец с кафедры химической метрологии, чьи научные взгляды и подходы были близки Юре, хотя они и не сотрудничали непосредственно. 30 июня химический факультет и кафедру органической

химии возглавил В. Д. Орлов, а заведующим кафедры технической химии стал доктор тех. наук И. Г. Зубилин. Если говорить о Юре, оба они прекрасно понимали его потенциал, но отнеслись к нему диаметрально противоположно. В 1991 году при поддержке Валерия Дмитриевича Юра перешел на преподавательскую работу, заняв должность доцента кафедры технической химии.

Традиционные чаепития довольно быстро утратили свою камерность. Этому в какой-то мере способствовал изрядный размер комнаты VI-100 с большим столом и маленькой внутренней комнаткой, в которой за двумя компьютерами непонятно как умудрялись расположиться Сережа и Дима. Они в это время взялись за оснащение университета интернетом; были в этом первопроходцами. В то время компьютеры, подключенные к интернету, были интригующей новинкой. Но главное, конечно, было не в размере комнаты и не в интернете, а в людях. После возвращения из армии Сережа Мерный и Саша Кагановский оказались на новом курсе – самом дружном и нестандартном на моей памяти. Комната VI-100 стала для них одним из мест общения. Думаю, в немалой степени благодаря Юре и Володьке. Бывало, заглядываешь в поисках Юры: тишь да гладь, за компьютерами Сережа с Димой, больше никого. А через короткое время уже не сыщешь места у большого стола. Одна из многих запечатленных в памяти мгновенных фотографий того времени: Сережа Мерный, Дима Коняев, Саша Кагановский, Андрей Семенов, Дима Касариков, Валя Зархин, Саша Хват, Наташа Древаль, Ира Черникова, Наташа Суханова, Наташа Полисская, студент биофака Леша Богославский, Вадим Зареченский, Юрины однокурсники Виктория Липсон и Сергей Десенко, А. В. Лузанов, который в это время заведовал кафедрой теоретической химии. Интенсивное, интересное дружеское общение. Володька всегда был готов обеспечить фирменной печеной картошкой с салом неограниченное количество участников этого странного аттрактора. Было видно, что Юра купался в этом стустке молодого интеллекта. Он, начинающий преподаватель, хотел, чтобы именно такими были кафедра, факультет, университет. Чтобы в таком ключе развивались. И какое-то время так и было. К сожалению, не очень долго.

В 1993 году должность ректора покинул И. Е. Тарапов. Я в те годы очень редко посещал официальные мероприятия, но на том странном и малолюдном собрании в актовом зале случайно оказался. Его стилистика не сулила ничего хорошего. И действительно, климат в университете стал, к сожалению, ухудшаться. Воспользовавшись моментом, И. Г. Зубилин сделал все возможное, чтобы избавиться от молодого перспективного преподавателя, никак не вписывавшегося в реалии кафедры. Ему удалось добиться от сотрудников кафедры соответствующего результата голосования: на кафедре не нужен. Валерий Дмитриевич Орлов сумел пресечь такое развитие событий. Юра остался доцентом кафедры и стал заместителем декана по научной работе. Внешне пережил все спокойно; про перенесенный на ногах микроинфаркт мало кому рассказал, и то не сразу. Для меня остается загадкой, как он тогда нашел в себе силы остаться работать в том коллективе. Были у него мысли уйти совсем, но уж слишком прочно он врос корнями в университет к этому времени.

Странный аттрактор тоже не вписывался в реалии кафедры, и его участники все больше это ощущали. К огромному сожалению, трагические события вынудили Володьку уйти из университета и сменить роль гостеприимного хозяина на роль нечастого гостя. Параллельно происходило сокращение финансирования научно-исследовательских тем. Одним из последствий стало объединение нескольких госбюджетных тем (Юриной, А. В. Лузанова и моей). Центр общения переместился на этаж выше, на кафедру теоретической химии, благодаря гостеприимству ее заведующего А. В. Лузанова. В 1994 году он перешел в Институт Монокристаллов, а Юра, Сережа и Дима перебрались ко мне на восьмой этаж, в комнату VIII-33. Это комната, в которой в свое время базировалась созданная И. В. Кривошеем лаборатория молекулярной динамики и структуры, «великолепный людской букет, фейерверк характеров, внешностей, поступков» (В. Н. Ландкоф). Она повидала немало интересных масштабных людей и хранила традиции академической свободы, гостеприимства, понимания.

Эпизодическое общение трансформировалось в многолетнюю совместную работу. Вначале – в рамках общей темы. Я привык работать дома, как это было принято у теоретиков. Юра работал в университете. Он



приходил утром и редко уходил раньше девяти вечера. Этот стиль жизни сохранился до последних дней. Я не придавал особого значения оформлению отчетов. Юра считал важным максимально хорошо представить полученные результаты. Под его влиянием мои отчеты стали намного солиднее.

Для Юры формально основной была преподавательская деятельность. Он приходил в VIII-33 утром и почти сразу уходил на занятия. Возвращался во второй половине дня. Педагогическая нагрузка была большой, разношерстной и мало соответствовала его научным интересам. Много времени и сил уходило на подготовку к занятиям, особенно к новым спецкурсам. Да и обстановка на кафедре оставляла желать лучшего. На научную деятельность ресурсов оставалось мало. Выход виделся в докторантуре, и Юра в 1996 году организовал докторантуру на химическом факультете. Но одновременно выиграл грант сороковского доцента и оказался перед непростым выбором. Для получения гранта обязательно нужно было работать в должности доцента. Время было голодное, и творческой свободой Юре пришлось пожертвовать. У меня к этому времени по формальным и неформальным признакам материал для докторской был почти готов. Преподавательской деятельностью я не был обременен. Но других претендентов на докторантское место не нашлось, и в сентябре 1996 года я поступил в Юрину докторантуру, дабы сохранить сотрудников на теме. Впрочем, даже при этом приходилось подрабатывать.

Юра, оставшись в должности доцента, решил готовить защиту докторской диссертации по монографии. Нарботанный материал ему нужно было разделить с многолетним другом и коллегой Владимиром Зайцевым, работавшим в Киевском национальном. И уже в 1997 году был опубликован трехтомник «Функционализированные материалы» (под общей редакцией академика В. В. Скопенко), который отражал вклад каждого из авторов в соответствии с действовавшими тогда требованиями. Бесспорный авторитет редактора в научных кругах значительно повышал «проходимость» монографии в качестве докторской. И все-таки что-то Юру не устроило в его части, не отвечало его требованиям к самому себе. И он отложил защиту. К тому же Сережа кандидатскую диссертацию защитил в 1997 году, а Дима откладывал.

Финансирование научных исследований в те годы было скудным и нерегулярным; ребятам приходилось подрабатывать.

В 1998 году ректором университета был избран профессор В. С. Бакиров. Сегодня есть все основания утверждать, что это был счастливый выбор. И хотя поначалу не все начинания вновь избранного ректора находили понимание, климат в университете стал постепенно улучшаться. Юра взялся за новую книгу. Я перелистываю ее, вспоминаю, в каких условиях она создавалась, и не перестаю удивляться Юриной целеустремленности, работоспособности и высоте поставленной для себя планки. Книга написана ясно, с настроением, с точно подобранными эпиграфами и цитатами. В ней четко выделены ключевые проблемы и сформулирована позиция автора. Никак не просматривается, что писалась она «в третью смену», после напряженного рабочего дня.

Книга была издана в 2000 году. Назову рецензентов: Валентин Ильич Лебедь, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Харьковского национального университета; Валентин Анатольевич Тертых, доктор химических наук, профессор, Институт химии поверхности НАН Украины; Юрий Яковлевич Фиалков, доктор химических наук, профессор, Национальный технический университет «Киевский политехнический институт»; Виталий Константинович Яцимирский, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко. Для тех, кто знаком с академической средой тех лет, понятно, что названные имена свидетельствуют как об очень высоком уровне работы, так и о немалом авторитете, который Юра к тому времени приобрел в научных кругах.

В январе 2000 года Дима защитил кандидатскую диссертацию. Мой текст тоже уже был готов. Весной мы с Юрой представили наши работы на координационном совещании по проблеме «Неорганическая химия» в Ивано-Франковске. Я защитил диссертацию в ноябре, а Юра в декабре; в один день с ним кандидатскую диссертацию защитил Александр Кагановский. Немногим позже докторскую диссертацию защитила Лидия Павловна Логинова.

Начало нового тысячелетия оказалось для нас связанным со значительными перемена-

ми. Для Юры защита докторской означала переход с должности доцента на должность профессора с очевидной перспективой заведования кафедрой. Я на вопрос декана – чего теперь хочу – не раздумывая даже тридцати КВНовских секунд ответил: устойчивую ставку старшего научного. Пусть даже не ведущего, но целую и без ежегодных увольнений и зачислений. На такой вариант не согласился ректор. Он готов был выделить для меня ставку профессора, но не научного сотрудника. Я не хотел заниматься преподаванием и все-рвез подумывал о переходе в один из академических институтов. Но на другой чаше весов было нежелание расставаться с университетом и многолетние дружеские отношения с Валерием Дмитриевичем, Юрой, другими коллегами. И они перевесили. В феврале 2001 года я перешел на преподавательскую работу на кафедру технической химии, которой заведовал уже Юра. Долго не перебирался в выделенный мне кабинет, трудно расставался со ставшей привычной лабораторией VIII-33, но в конце концов жизнь вошла в новую колею.

2002 год добавил Юре еще две весомые роли. Он со школьных лет был олимпиадником; в 1977–1979 годах выступал на республиканских и всесоюзных школьных олимпиадах по химии; в 1979 году стал золотым медалистом международной олимпиады. И затем совершенно естественно влился в ряды организаторов олимпиад. В состав жюри украинской республиканской олимпиады школьников впервые вошел в 1986 году, будучи еще аспирантом. В 2002 году И. И. Кочерга передал ему пост председателя жюри. Мне не довелось встречаться с Иваном Ивановичем, но я много слышал об этом масштабном нестандартном человеке, о его высочайшей требовательности к уровню проведения олимпиад и неординарных человеческих качествах. Выбор Юры в качестве преемника – это в определенном смысле весомая характеристика. Тренировочные сборы и формирование команды на международную олимпиаду стали проходить в Харькове, и Юра втянул меня в эту деятельность; за мной закрепилась тема «химическая кинетика» и связанные с ней вопросы. Хорошо зная и понимая правила игры, Юра внимательно прочитывал комплект подготовительных задач и составлял

для каждого преподавателя перечень тем и вопросов, которые нужно было разобрать со школьниками. Затем на основании контрольных работ из 8 претендентов отбиралось 4 участника международной олимпиады. За одиннадцать лет – с 2002 по 2012 годы – представители Украины завоевали на международных олимпиадах 44 медали: 9 золотых, 19 серебряных и 16 бронзовых. Другими словами, ни один из участников не остался за чертой. В 2014 году Юра передал эстафету Константину Гавриленко, но посильное участие в работе команды принимал до последнего.

24 марта 2002 года ушел из жизни Иван Евгеньевич Тарапов. У Юры добавилась еще одна роль – главный редактор журнала UNIVERSITATES, который Иван Евгеньевич основал в 2000 году в качестве дискуссионной площадки для обсуждения ключевых проблем образования и науки. Наладить работу удалось не сразу. Если просмотреть журналы тех лет, то обращает на себя внимание значительное количество материалов, которые Юра подготовил сам. Так он вытягивал ситуацию, демонстрируя и в этом качестве свои обязательность и кажущуюся неутомимость. Юра прилагал много усилий для расширения круга тех, кому близки основные идеи журнала. Со временем журнал существенно расширил круг авторов, приобрел свое лицо и свою читательскую аудиторию.

Желанный и долгожданный для многих отпуск в Юрин стиль и образ жизни практически не вписывался. Помню, году в 1995 я отдыхал в Крыму, и Юра приезжал на пару недель просто так отдохнуть и покупаться в море. Но это было редким исключением. Вообще же отпуск использовался обычно для научной работы и завершения многочисленных незавершенных дел. Знакомство с миром и смена обстановки, без которых жизнь не жизнь, реализовывались в ходе поездок на международные олимпиады школьников, научные конференции и стажировки. Одной из таких ярких и поучительных поездок стала стажировка в Кембридже в 2003 году. Мы побывали там по очереди: Юра в сентябре, я в октябре. По итогам поездки опубликовали статью в UNIVERSITATES (№ 3, 2004)*. Примерно в это же время Юра начал тесное сотрудничество с одним из ведущих химиков Бразилии

* Включена в этот сборник



профессором Йошитакой Гушикемом (университет города Кампинас), который со временем стал почетным профессором нашего университета. В рамках этого многолетнего сотрудничества Юра несколько раз ездил в Бразилию, направлял туда своих учеников, принимал бразильских коллег в Харькове.

2004 год – год двухсотлетия университета. И кафедры тоже, т.к. она ведет свою историю со дня основания университета. Понятно, что к этой дате готовились основательно. В марте 2004 года Юра стал проректором по учебно-методической работе и принимал участие в подготовке юбилея уже в новом качестве. Стиль и ритм жизни в приемной и кабинете проректора IV-59 значительно изменились. Юра и раньше был постоянно перегружен делами и замыслами, все старался делать быстро и организованно, концентрированно. Теперь свой казавшийся неисчерпаемым потенциал предстояло распространить на новый немалый круг обязанностей. В приемной помимо секретаря Натальи Владимировны расположились также руководитель Методического центра Татьяна Алексеевна Маркова и Ирина Николаевна Дончик, которая занималась развитием издательской деятельности и, в частности, юбилейными изданиями. Возникла располагающая атмосфера позитива и нацеленности на результат. При этом все годы работы в должности проректора Юра почти всегда утром приходил на кафедру и заканчивал свой рабочий день тоже на кафедре, нередко в 9-10 часов вечера. Он прилагал много усилий, чтобы сохранить на достойном уровне научную компоненту своей жизни.

Химики подготовили к юбилею специальный выпуск серии «Химия» Вестника Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, в который вошли материалы по истории факультета и обзорные статьи *Prōspectē (Self-review)* сотрудников факультета. Статья Юры (совместно с С. Мерным) «Energetic heterogeneity of sorbents: numerical calculation of affinity distributions» представила одно из основных направлений его научной деятельности.

Что касается юбилея кафедры, мы просмотрели множество архивных материалов, сохранившихся в ЦНБ, сделали новые стенды, представляющие историю кафедры. И наконец-то определились с новым названием:

кафедра химического материаловедения (с марта 2004 года). Понятно, что подготовка юбилея университета стояла на первом месте, отнимала много времени и сил. Поэтому празднование юбилея кафедры отложили. Семинар «Актуальные проблемы химического материаловедения» провели только в мае 2005 года. Материалы этого семинара опубликованы в 13(36) выпуске серии «Химия». В частности, и Юрина статья «200 лет кафедре химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина»*.

Постепенно все новые роли были освоены, Татьяна Алексеевна вернулась на привычное место, Ирина Николаевна обрела должность и кабинет директора Издательства, в приемной стало заметно спокойнее. У Юры появилась возможность больше времени уделять научной работе. После изрядного перерыва стали защищать кандидатские диссертации ученики: в 2008 году И. В. Христенко и Э. Магоссо (Бразилия), в 2009 А. В. Пантелеймонов, в 2010 С. В. Корнеев, в 2013 Я. Н. Пушкарева. В 2016 году появился первый научный внук – О. С. Ткаченко, защитивший диссертацию под руководством А. В. Пантелеймонова. В 2010 году кафедра пополнилась еще одним доктором наук – защитил диссертацию В. В. Иванов. Юра всегда искренне радовался успехам учеников и коллег, пожалуй, даже больше, чем своим. После Володиной защиты шутливым тоном сказал мне: «Ну, теперь даже если и помру, кафедра не пропадет». Сегодня эта фраза звучит совсем не так, как тогда. Неужели он что-то предчувствовал?

Совсем уж неожиданно для меня Юра взвалил на себя и дополнительные преподавательские обязанности. После ухода на пенсию в 2012 году Л. В. Мирошник встал вопрос, что делать с курсом ВМС – одним из основных кафедральных курсов. Немного поколебавшись, Юра решил взяться за этот курс на пару с Р. Ю. Ильяшенко, а позднее – с А. Б. Захаровым. Он считал принципиально важным сделать этот курс современным, акцентировав его физико-химическую часть. И вложил в это немало сил. Сохраняя давнюю традицию, он не только читал лекции, но и вел лабораторный практикум в одной из групп.

Красной нитью проходит через все годы воспоминаний неформальное общение

* Включена в этот сборник

в формате чаепитий у Валерия Дмитриевича Орлова, Лидии Павловны Логиновой, Николая Отаровича Мчедлова-Петросяна и других коллег. Обсуждение насущных рабочих и жизненных вопросов вперемешку с новостями, историческими экскурсами, шутками. Юра легко поддерживал общение на любые темы, имел свое хорошо мотивированное мнение по всем ключевым проблемам, нередко читал по памяти стихи, чаще других Ахматову. К нему нередко обращались за советами по самым разным вопросам. Юра притягивал к себе людей, и когда бывал на кафедре, у него в кабинете, как правило, было многолюдно.

В мае 2016 Юра стал первым проректором. Это означало необходимость снова перераспределить время в пользу административной работы. Ритм жизни стал напряженнее, времени на неформальное общение с друзьями и коллегами все меньше. Типичной стала такая ситуация. Он заходил ко мне вечером, довольно поздно, и говорил: «Есть тема, надо бы ее спокойно обсудить». И ... начинались телефонные звонки; многие из них, на мой взгляд, далеко не необходимые. Спокойно поговорить не удавалось даже вечерами. Поэтому я практически перестал звонить ему на мобильный, хотя твердо знал, что он либо возьмет трубку, либо перезвонит при первой возможности. Все возникающие вопросы старался решить посредством электронной почты. Став первым проректором, Юра не изменил обычая начинать и заканчивать рабочий день в своем кабинете на кафедре. Уходил по-прежнему поздно. Час перед уходом – это было время и общения, и решения насущных проблем.

Было видно, что сильно занят, было не очень понятно, чем именно. На все разговоры о необходимости передохнуть и уделить внимание своему здоровью кратко и однообразно отвечал: некогда. Заваривал очередную чашку кофе и закуривал очередную сигарету. В какой-то момент вроде наступил просвет. Юра зашел ко мне довольный и вручил напечатанное новое «Положение об учебном процессе». Стало понятнее, чем он был занят в последнее время. Но очень быстро появились

новые изменения в законодательстве и необходимость вносить дополнительные изменения в Положение. Карусель закрутилась еще быстрее.

Перегруженность делами и общением не смещали ориентиры и не снижали потребность в уединенном творчестве, но выкраивать для этого время становилось все сложнее.

Более-менее спокойно удалось пообщаться 4 апреля 2017 года, в день Юриного 55-летия, в поезде Харьков-Львов. Несмотря на всю занятость, Юра неожиданно решил принять участие в проведении Всеукраинской студенческой олимпиады по химии, хотя от этих олимпиад в последнее время отошел. День рождения был отмечен традиционной вареной колбасой, полной трезвостью и обсуждением многочисленных накопившихся тем. По приезде во Львов была еще свободная первая половина дня – мы сходили в музей икон и, пользуясь прекрасной погодой, прогулялись по старому городу. Вечером – после тестового тура – встреча с друзьями и коллегами, многие из которых участвуют и в студенческих, и в школьных олимпиадах. Подведения итогов Юра не дождался и на второй день уехал в Харьков. Снова занятость.

28 апреля Юра появился на кафедре намного раньше обычного. Это был день факультета. Зашел ко мне и сказал: «Так хорошо, сегодня ничего не болит. Пойдем ко мне». Позвал других сотрудников, завязалось общение. Попутно Юра решал по телефону текущие организационные вопросы. Все было как обычно в этот праздничный для факультета день. Кто-то приходил, кто-то уходил. Но первых было больше, и в кабинете собралось немало людей. Юра явно был в настроении. Запланировал на следующий день работу над новым научным проектом.

Мы распрощались, как это бывало время от времени, в такси, возле моего дома. Я вышел, а они с Антоном поехали дальше. Ничто в этот безмятежный вечер не предвещало беды. Но через два дня для меня началась совсем другая жизнь.



Список научных трудов Ю. В. Холина

Научные публикации

1. Функционализированные материалы. Количественный физико-химический анализ равновесий на поверхности комплексообразующих кремнеземов : монография. – Х. : Око, 1997. – Т. 2. – 138 с.
2. Функционализированные материалы. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов : монография / В. Н. Зайцев. – Х. : Фолио, 1997. – Т. 3. – 138 с.
3. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения : монография. – Х. : Фолио, 2000. – 288 с.
4. Метрологические характеристики методик обнаружения с бинарным откликом : монография / Н. А. Никитина, А. В. Пантелеймонов, Е. А. Решетняк, А. А. Бугаевский, Л. П. Логинова. – Х. : Тимченко, 2008. – 128 с.
5. Тропогеографія: теорія і практика : монографія / А. Н. Некос // Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2015. – 296 с.
6. Хемометричні методи в розв'язанні задач якісного хімічного аналізу та класифікації фізико-хімічних даних / Я. М. Пушкарева, А. В. Пантелеймонов, А. Н. Некос. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2016. – 184 с.
7. Выбор начального приближения для итеративных методов расчета равновесного состава химических систем / А. А. Бугаевский // Докл. АН УССР. Сер. Б. – 1984. – № 5. – С. 31–32.
8. Моделирование химических равновесий в растворах и системах с донными фазами // Материалы 22-й Всес. конф. «Студент и НТП». Секция : Химия. – Новосибирск : Наука, – 1984. – С. 85–89.
9. Применение метода Уайта для расчета равновесного состава растворов / А. А. Бугаевский // Укр. хим. журн. – 1985. – Т. 51, № 4. – С. 571–575.
10. Моделирование равновесий комплексообразования и экстракции по данным о распределении радиоактивного элемента между фазами / А. А. Бугаевский // Радиохимия. – 1985. – Т. 27, № 5. – С. 294–297.
11. Расчет поляризуемости частиц в спиртоводных смесях / А. А. Бугаевский, М. Т. Хищенко // Известия вузов. Химия и хим. технол. – 1985. – Т. 28, № 8. – С. 32–34.
12. К выбору метода расчета равновесного состава растворов / А. А. Бугаевский // Журн. прикл. химии. – 1986. – Т. 59, № 10. – С. 2360–2364.
13. Выбор адекватных моделей равновесных систем / А. А. Бугаевский // Журн. неорг. химии. – 1986. – Т. 31, № 12. – С. 3011–3015.
14. Моделирование равновесий комплексообразования и экстракции по данным о распределении радиоактивного элемента между фазами. 2. Способ повышения адекватности модели / А. А. Бугаевский // Радиохимия. – 1987. – Т. 29, № 1. – С. 29–32.
15. Применение метода Питцера для аппроксимации зависимости логарифмов констант равновесия от концентрации солевого фона / А. А. Бугаевский, В. А. Федоров // Журн. неорг. химии. – 1987. – Т. 32, № 1. – С. 7–12.

16. Усовершенствованный метод моделирования равновесных систем по данным о концентрации одной из частиц / А. А. Бугаевский // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 6. – С. 571–574.
17. Измерения с Cu (II)–селективным электродом при верификации моделей комплексообразования Cu (II) с диаминокислотами / А. А. Бугаевский // Укр. хим. журн. – 1987. – Т. 53, № 10. – С. 1073–1076.
18. Согласование моделей комплексообразования и химическая технология в системах, содержащих один и несколько видов лигандов / А. А. Бугаевский, С. А. Мерный // Известия вузов. Химия и хим. технология. – 1987. – Т. 30, № 10. – С. 28–31.
19. Состав и устойчивость аминотетрааминолиновых комплексов Co (II) и Cu (II), закрепленных на поверхности аэросила / В. В. Скопенко, В. Н. Зайцев, А. А. Бугаевский // Журн. неорг. химии. – 1987. – Т. 32, № 7. – С. 1626–1631.
20. Имитационное моделирование при выборе условий эксперимента по дискриминации / А. А. Бугаевский, С. А. Мерный // Вестник ХГУ. Электрохимия и ионные равновесия в растворах. – Х. : Вища школа. – 1988. – № 319. – С. 38–42.
21. Программы для расчета констант равновесия реакций в растворах по данным о концентрации одной из частиц, растворимости индивидуального вещества или распределении компонента между фазами / А. А. Бугаевский // Деп. УкрНИИНТИ № 1809-Ук 88 от 08.07.88. – 80 с.
22. Комплексы Cu (II), Ni (II), Co (II) с полиакриламидоксимом в водных растворах // Коорд. химия. – 1989. – Т. 15, № 1. – С. 39–43.
23. Гомогенные Ag⁺ буферные растворы на основе тиосульфата для проверки Ag-метрических цепей / А. А. Бугаевский, Л. П. Логинова, Е. Дилавераки // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 9. – С. 1647–1650.
24. Термодинамика взаимодействия 4d ионов с 1,10-фенантролином в водных растворах / А. А. Бугаевский, Е. Дилавераки, Л. П. Логинова // Журн. физ. химии. – 1989. – Т. 63, № 11. – С. 2881–2887.
25. Кислотна дисоціація поліакрилгірксомової кислоти в водяних розчинах / О. А. Бугаевський, Л. В. Мірошник, О. В. Мутін // Доп. АН УРСР. Сер. Б. – 1989. – № 4. – С. 48–51.
26. Выбор состава реагентов в обратных задачах моделирования равновесий в растворах / А. А. Бугаевский // Вестник ХГУ. Химия и термодинамика коорд. соединений. – 1989. – № 340. – С. 85–87.
27. Расчет констант комплексообразования РЗЭ с глюконовой кислотой по данным рН-метрического титрования / Н. А. Костромина, С. А. Мерный, А. А. Бугаевский // Вестник ХГУ. Химия и термодинамика коорд. соединений. – 1989. – № 340. – С. 62–65.
28. К определению состава и устойчивости полиядерных комплексов в растворах / А. А. Бугаевский // Проблемы современной химии координационных соединений. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1989. – Вып. 9. – С. 52–65.
29. Объединение оценок параметров, полученных в нескольких сериях спектрофотометрических или потенциометрических измерений / Л. Е. Никишина, А. А. Бугаевский, М. И. Рубцов, А. В. Мутин, Е. А. Решетняк, Л. Л. Лукацкая // Укр. хим. журн. – 1990. – Т. 56, № 7. – С. 775–778.
30. Выбор модели для описания равновесий комплексообразования CoCl₂ с аминопропилкремнеземами в диметилформамиде / В. Н. Зайцев, Н. Д. Донская // Журн. неорг. химии. – 1990. – Т. 35, № 6. – С. 1569–1574.
31. Моделирование равновесий в растворах фульвокислот природных вод / Г. М. Варшад, А. А. Бугаевский, С. А. Мерный, Т. К. Велюханова, И. Я. Коцеева, А. В. Красовицкий // Химия и технология воды. – 1990. – Т. 12, № 11. – С. 979–986.
32. Равновесия в водных растворах полиакриламидоксима / Л. В. Мирошник, А. А. Бугаевский, А. В. Красовицкий // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. – 1990. – Т. 35, № 6. – С. 783–784.
33. Равновесия протонирования иона этилендиаминтетраацетата в водно-солевых растворах / А. А. Бугаевский, Н. Л. Хименко, Ю. М. Хорошевский // Комплексоны и комплексоны. – Тверь : ТГУ, 1990. – С. 110–116.
34. Применение модели непрерывного распределения констант для описания равновесий с участием макромолекулярных лигандов / С. А. Мерный // Укр. хим. журн. – 1991. – Т. 57, № 7. – С. 399–405.



35. Complexing thermodynamics of 3-amino-5-sulfosalicylic acid with rare-earth elements / T. Baranova, S. Pirkes, A. Bugaevskii, N. A. Kostromina // *Journ. Chem. Thermodynamics*. – 1991. – V. 23. – P. 543–546.
36. Computer-aided determination of the composition and stability of complex compounds in solutions with complicated equilibria / A. A. Bugaevsky // *Anal. Chim. Acta*. – 1991. – V. 249, № 2. – P. 353–365.
37. Определение констант гидролитических равновесий по данным о растворимости гидроксидов Au (III), Pt (IV), Pd (II), Cu (II), Sb (III), Hg (II) / Г. М. Варшал, А. А. Бугаевский, Н. С. Буачидзе, Т. К. Велюханова, О. Г. Касимова, И. В. Кубракова, Г. А. Махарадзе, А. В. Красовицкий // *Вестник Харьк. ун-та*. – 1991. – № 395. – С. 94–97.
38. Процессы комплексообразования на кремнеземах, химически модифицированных аминами различной дентатности / Т. П. Лишко, Л. В. Глущенко, В. Н. Зайцев, А. А. Бугаевский, Н. Д. Донская // *Журн. физич. химии*. – 1991. – Т. 65, № 11. – С. 2996–3004.
39. Модели для описания равновесий с участием макромолекулярных лигандов / Л. В. Мирошник, А. А. Бугаевский, А. В. Мутин // *Неформальные математич. модели хим. термодинамики*. – Новосибирск : Наука, 1991. – С. 26–35.
40. Усиление каталитического действия хлорида меди в присутствии ионов железа (III) / Э. Б. Хоботова, О. Б. Николов, С. Д. Горобец // *Журн. прикл. химии*. – 1992. – Т. 65, № 3. – С. 552–556.
41. Комплексообразование Ni (II), Cu (II) с 2,2'-дипиридилем и 1,10-фенантролином, закрепленными на поверхности аэросила / В. Н. Зайцев, Д. С. Коняев // *Журн. неорг. химии*. – 1993. – Т. 38, № 6. – С. 1023–1028.
42. Расчет констант комплексообразования по данным спектрофотометрии на персональных ЭВМ / А. А. Бугаевский, Д. С. Коняев // *Журн. неорг. химии*. – 1993. – Т. 38, № 2. – С. 350–356.
43. Связь между моделями, описывающими сорбцию химически модифицированных кремнеземами. Модели фиксированных полидентатных центров и химических реакций / В. В. Скопенко, В. Н. Зайцев, Д. С. Коняев, С. А. Мерный // *Журн. физ. химии*. – 1993. – Т. 67, № 4. – С. 728–733.
44. Связь между двумя моделями сорбции химически модифицированными кремнеземами / С. А. Мерный // *Журн. физ. химии*. – 1993. – Т. 67, № 11. – С. 2229–2231.
45. Численный анализ энергетической неоднородности комплексообразующих кремнеземов / С. А. Мерный // *Журн. физ. химии*. – 1993. – Т. 67, № 11. – С. 2224–2228.
46. Кислотно-основные свойства кремнеземов, химически модифицированных аминокетто-группами / В. Н. Зайцев, С. А. Мерный, Н. Д. Донская, Л. Н. Чистякова // *Укр. хим. журн.* – 1993. – Т. 59, № 9. – С. 970–976.
47. Программа «Sorbex» / Д. С. Коняев // *Журн. аналит. химии*. – 1993. – Т. 48, № 5. – С. 918.
48. Программа «Clinp» / Д. С. Коняев // *Журн. аналит. химии*. – 1993. – Т. 48, № 5. – С. 918.
49. Программа «Cas» (Constants Affinity Spectrum) / С. А. Мерный // *Журн. аналит. химии*. – 1993. – Т. 48, № 5. – С. 919.
50. Испытание метода интерпретации сложных равновесий с помощью имитационного моделирования / А. А. Бугаевский // *Вестник ХГУ*. – 1993. – № 378. – С. 72–77.
51. Вивчення стану протіонів в адсорбційному шарі комплексоутворюючих кремнеземів / В. М. Зайцев, С. О. Мерний // *Доповіди НАН України*. 1994. – № 3. – С. 135–139.
52. Комплексообразование серебра (I) с гумусовыми кислотами и геохимическая роль этого процесса / Г. М. Варшал, Т. К. Велюханова, Н. Н. Баранова // *Геохимия*. – 1994. – № 8–9. – С. 1287–1294.
53. Комплексообразование Cu (2+) с азокрасителем 4-метиламино-5-N-метилкарбамоилимидазол-2-азо-4'-бензолсульфо-кислотой в водных растворах / В. В. Болотов, А. А. Джуманазаров, А. О. Онов // *Журн. неорг. химии*. – 1995. – Т. 40, № 2. – С. 492–495.
54. Комплексообразование в адсорбционных слоях кремнеземов с привитыми группами аминокетто- и аминокетто-фосфоновых кислот / В. Н. Зайцев, Г. Н. Зайцева, С. А. Мерный, Л. С. Василик // *Журн. неорг. химии*. – 1995. – Т. 40, № 3. – С. 275–283.
55. Количественный физико-химический анализ равновесий в адсорбционных слоях кремнеземов с привитыми аминокетто-фосфоновой и аминокетто-фосфоновой кислотами / С. А. Мерный // *Журн. физ. химии*. – 1995. – Т. 69, № 6. – С. 1053–1060.
56. Quantitative physicochemical analysis of chemisorption on complexing silicas // *Functional Materials*. – 1995. – V.2, No 1. – P. 23–32.
57. Two algorithms for estimating the energetic inhomogeneity of chemically modified silicas / S. A. Merny // *Functional Materials*. – 1995. – V.2, No 1. – P. 75–84.

58. Аминокремнеземы с решеточным распределением закрепленных групп / В. Н. Зайцев, В. В. Скопенко, Н. Д. Донская, С. А. Мерный // Журн. общ. химии. – 1995. – Т. 65, № 4. – С. 529–537.
59. Кислотно-основные свойства волокнистого сорбента ТИОПАН-1. I. Природа функциональных групп / В. М. Зареченский, Ю. М. Хорошевский, Ю. Е. Казакевич // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 4. – С. 636–642.
60. Кислотно-основные свойства волокнистого сорбента ТИОПАН-1. II. Константы кислотно-основных равновесий / В. М. Зареченский, Ю. М. Хорошевский, Ю. Е. Казакевич // Журн. прикл. химии. – 1995. – Т. 68, № 4. – С. 643–649.
61. Кластерный анализ неполных данных о свойствах веществ и материалов / Д. С. Коняев // Функц. материалы. – 1995. – Т. 2, № 4. – С. 504–510.
62. Комплексообразование Cu^{2+} с алифатическими аминами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема / В. Н. Зайцев, С. А. Мерный, О. А. Варзацкий // Журн. неорг. химии. – 1995. – Т. 40, № 8. – С. 1325–1330.
63. Протолитические свойства 4-метиламино-5-N-метилкарбамоилимидазол-2-азо-4'-бензолсульфокислоты и ее комплексообразование с ионами ртути(II) / В. В. Болотов, А. О. Онов, Н. В. Шахмамедов // Укр. хим. журн. – 1995. – Т. 61, № 9. – С. 60–64.
64. Протолитические свойства и комплексообразование с Cu(II) кремнеземов, химически модифицированных этилендиамином и диэтилентриамином // Журн. неорг. химии. – 1996. – Т. 41, № 3. – С. 459–463.
65. Численный анализ энергетической неоднородности комплексообразующих кремнеземов / С. А. Мерный, В. Н. Зайцев // Журн. физ. химии. – 1996. – Т. 70, № 6. – С. 1065–1071.
66. Фактографическая и библиографическая база данных по свойствам комплексообразующих кремнеземов / Д. С. Коняев // Вісн. Харк. ун-ту. – 1997. – № 395, вип 1. – С. 115–119.
67. Кремнезем, химически модифицированный бензоилфенилгидроксиламином, в сорбции и твердофазном спектрофотометрическом определении Fe(III) / И. В. Христенко // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, № 6. – С. 939–942.
68. Протолитические свойства бензоилфенилгидроксиламина, привитого на поверхность кремнезема / И. В. Христенко, Д. С. Коняев // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71, № 3. – С. 517–520.
69. Микроколоночная фронтальная высокоэффективная жидкостная хроматография хлорида меди(II) на кремнеземе, модифицированном аминоксидофосфоновой кислотой / Н. Р. Сумская, В. Н. Зайцев // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71, № 5. – С. 905–911.
70. Протолитические и комплексообразующие свойства 2-аминометилхинолина, ковалентно закрепленного на поверхности аэросила / И. В. Христенко, Ю. В. Шабаева, Н. Р. Сумская // Журн. неорг. химии. – 1998. – Т. 41, № 1. – С. 82–87.
71. Некоторые уточнения состояния ионов вольфрама(VI) в водном растворе / О. И. Сазонова, Г. М. Розанцев // Журн. неорг. химии. – 1998. – Т. 43, № 11. – С. 1894–1899.
72. Равновесия сорбции ионов переходных металлов кремнеземом, химически модифицированным иминодиуксусной кислотой / Ю. В. Шабаева, И. В. Христенко // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т. 71, № 3. – С. 394–399.
73. Аппроксимация и предрасчет зависимости констант равновесия реакций в растворах от состава и концентрации солевого фона с помощью метода Питцера / А. А. Бугаевский, Д. С. Коняев, А. В. Красовицкий // Журн. общей химии. – 1998. – Т. 68, № 5. – С. 753–757.
74. Влияние фоновых электролитов на протолитические свойства и комплексообразование с медью(II) аминов, привитых на поверхность кремнезема / Ю. В. Шабаева // Журн. прикл. химии. – 1998. – Т. 71, № 9. – С. 1433–1439.
75. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа / С. А. Мерный, Д. С. Коняев // Вісн. Харк. ун-ту. Сер.: Хімія. – 1998. – № 420, вип. 2. – С. 112–120.
76. On the mechanism of platinum group element accumulation in carbonaceous rocks / G. M. Varshal, T. K. Velyuhanova, A. V. Korochantsev, I. Ya. Koscheeva, A. Kh. Galuzinskay // The Geological Soc. of South Africa. Symp. Series S8. 8th Int. Platinum Symp. – Johannesburg : The South African Institute of Mining and Metallurgy, 1998. – P. 415–417.
77. О механизме сорбции ртути(II) гуминовыми кислотами / Г. М. Варшал, И. Я. Кошечева, С. Д. Хушвахтова, О. А. Тютюнник // Почвоведение. – 1998. – № 9. – С. 1071–1078.



78. Взаимодействие ртути с гуминовыми кислотами как определяющий фактор механизма ее концентрирования в объектах окружающей среды / Г. М. Варшал, И. Я. Кошечева, С. Д. Хушвахтова, В. Н. Данилова, Ю. Г. Тацкий, Т. К. Велюханова, И. В. Быков, О. А. Тютюнник, А. Х. Галузинская // Разведка и охрана недр. – 1998. – № 3. – С. 29–31.
79. Построение модели комплексообразования: от результатов измерений к окончательному вердикту / Д. С. Коняев, С. А. Мерный // Вісн. Харк. ун-ту. Сер. : Хімія. – 1999. – № 437, вип. 3 (26). – С. 17–35.
80. Комплексообразование ионов некоторых переходных металлов с алифатическими аминами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема / В. Н. Зайцев, И. В. Христенко, Ю. В. Шабаева // Вісн. Харк. ун-ту. Сер. : Хімія. – 1999. – № 437, вип. 3 (26). – С. 156–159.
81. Silica chemically modified with *N*-benzoyl-*N*-phenylhydroxyl-amine in chemisorption of hydrogen and metal ions / V. N. Zaitsev, E. Yu. Gorlova, I. V. Khristenko // Anal. Chim. Acta. – 1999. – V. 379. – P. 11–21.
82. Equilibria in the grafted layer of silica chemically modified with propionic acid / Yu. V. Shabaeva // Funct. Materials. – 1999. – V. 6, No 1. – P. 131–138.
83. Polythermal study of kinetics and equilibrium for hydrogen ion sorption on aminosilica / A. A. Samoteikin, V. N. Zaitsev, N. R. Sumskaia // Funct. Materials. – 2000. – V. 7, No 1. – P. 144–149.
84. Determination of affinity distributions: numerical algorithm and its application for estimating energetic heterogeneity of complexing silicas and humic substances / S. Myerniy, G. Varshal // Adsorption Science & Technology. – 2000. – V. 18, No 3. – P. 267–294.
85. Механізм сорбції іонів металів силікагелем з ковалентно закріпленими групами *bis-N,N'*(дибутил)-*N''*-пропілфосфортіотриаміду / Г. Н. Зайцева, В. В. Стрелко, В. М. Зайцев, Т. В. Ковальчук // Укр. хим. журн. – 2000. – Т. 66, № 6. – С. 92–96.
86. Sorption on humic acids as a basis for the mechanism of primary accumulation of gold and platinum group elements in black shales / G. M. Varshal, T. K. Velyukhanova, D. N. Chkhetiya, T. V. Shumskaya, O. A. Tyutyunnik, I. Ya. Koshcheeva, A. V. Korochantsev // Lithology and Mineral Resources. – 2000. – V. 35, No 6. – P. 538–545.
87. Комплексообразование свинца(II) с гумусовыми кислотами и влияние этих процессов на подвижность свинца в водах и почвах / Г. М. Варшал, А. А. Нестеров, С. Д. Хушвахтова // Прикладная геохимия. Вып. 2. Экологическая геохимия. – М. : ИМГРЭ, 2001. – С. 459–73.
88. Процессы гидратации в системах, содержащих *n*-пропиламин и хлороводород / О. А. Жикол, Д. С. Коняев, Ю. В. Шабаева // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Сер. : Хімія. – 2001. – № 532, вип. 7(30). – С. 44–51.
89. Гумусовые кислоты как главные природные комплексообразующие вещества // Universitates. – 2001. – № 4. – С. 28–34.
90. Объединение наборов параметров, полученных в нескольких сериях измерений и содержащих оценки низкой точности / Л. П. Логинова, А. В. Пантелеймонов // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Сер. : Хімія. – 2001. – № 532, вип. 7(30). – С. 195–197.
91. Протолитические и ассоциативные равновесия роданида Б в водных растворах / Н. О. Мчедлов-Петросян // Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія. – 2002. – № 573, вип. 9 (32). – С. 115–129.
92. Устойчивость гетероядерных комплексов бора и щелочноземельных металлов с оксиэтилендифосфоновой кислотой / Н. А. Костромина, О. В. Левчук, Л. Б. Коваль // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 3. – С. 5–7.
93. Determination of the affinity constants of FeCl₃, CuCl₂ and ZnCl₂ for a nitrogen-containing organosilane bonded on Al₂O₃-cellulose acetate hybrid material surface from ethanol solution / A. M. Lazarin, R. Landers, Y. Gushikem // J. Colloid Int. Sci. – 2002. – V. 254, No 1. – P. 31–38.
94. Состав и устойчивость комплексов щелочноземельных металлов с оксиэтилендифосфоновой кислотой / О. В. Левчук, Н. В. Костромина // Укр. хим. журн. – 2002. – Т. 68, № 2. – С. 69–72.
95. Математическое моделирование результатов рН-потенциометрических исследований в вольфрамванадиевых растворах / Г. М. Розанцев, О. И. Сазонова // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 3. – С. 459–465.
96. Aluminum phosphate dispersed on a cellulose acetate fiber surface - Preparation, characterization and application for Li⁺, Na⁺ and K⁺ separation / A. M. Lazarin, C. A. Borgo, Y. Gushikem // Analyt. Chim. Acta. – 2003. – V. 477, No 2. – P. 305–313.

97. Chemisorption of hydrogen ions on aminosilica surfaces at different temperatures / S. A. Myerniy, Y. V. Shabaeva, I. V. Khristenko, A. A. Samoteikin, N. R. Sumskaaya // *Adsorption Sci. & Technol.* – 2003. – V. 21, No 1. – P. 53–66.
98. О достоверной оценке метрологических характеристик тестового анализа / Е. А. Решетняк, Н. А. Никитина, Н. В. Светлова, В. М. Островская // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна.* – 2003. – № 596, вип. 10 (33). – С. 90–99.
99. Комплексообразование Cu(II) с аминокруппами на поверхности модифицированных кремнеземов / И. В. Христенко // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна.* – 2003. – № 596, вип. 10(33). – С. 171–175.
100. Сорбционная иммобилизация ксиленолового оранжевого на поверхности силикагеля и физико-химические свойства гибридного материала / С. В. Корнеев // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна.* – 2003. – № 596, вип. 10(33). – С. 175–182.
101. Зондирование поверхности аминокремнеземов сольватохромным бетаиновым индикатором Райхардта / И. В. Христенко, Н. О. Мчедлов-Петросян // *Вісн. Харк. нац. ун-ту ім. В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія.* – 2003. – № 549, вип. 8(31). – С.115–118.
102. The ion exchange properties and equilibrium constants of Li^+ , Na^+ and K^+ on zirconium phosphate highly dispersed on a cellulose acetate fibers surface / C. A. Borgo, A. M. Lazzarin, Y. Gushikem // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2004. – V. 15, No 1. – P. 50–57.
103. Surface modification with phosphoric acid of $\text{SbO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ prepared by the sol-gel method: Structural-textural and acid sites studies and an ion exchange model / M. S. P. Fransisco, W. S. Cardoso, Y. Gushikem, R. Landers // *Langmuir.* – 2004. – V. 20. – P. 8707–8714.
104. Adsorption of metal halides from ethanol solutions by a 3-n-propylpyridiniumsilsesquioxane chloride-coated silica gel surface / R. V. S. Alfaya, S. T. Fujiwara, Y. Gushikem // *J. Colloid Int. Sci.* – 2004. – V. 269. – P. 32–36.
105. Агрегирование родамина Б в воде / Н. О. Мчедлов-Петросян // *Журн. прикл. химии.* – 2004. – Т. 77, № 3. – С. 421–429.
106. Тест-метод определения суммы металлов реактивной индикаторной бумагой и его метрологические характеристики / Е. А. Решетняк, В. М. Островская, Н. А. Никитина, А. В. Пантелеймонов // *Журн. аналит. химии.* – 2004. – Т. 59, №10. – С. 1101–1108.
107. Исследование структуры углеродистого вещества и его влияние на распределение золота в рудах Сухого Лога / И. Я. Кощеева, Н. В. Корсакова, С. Д. Хушвахтова, В. Н. Данилова, О. А. Тютюнник, А. Х. Галузинская // *Крупные и суперкрупные месторождения: закономерности размещения и образования : сб. науч. тр. – М. : ИГЕМ РАН, 2004. – 430 с.*
108. Energetic Heterogeneity of Sorbents: Numerical Calculation of Affinity Distributions / S. Myerniy // *Вісн. Харк. нац. ун-ту. Сер. : Хімія.* – 2004. – № 626, вип. 11(34). – С. 351–366.
109. A mathematical simulation of H^+ ions chemisorption by anilinepropylsilica / Y. Khoroshevskiy, S. Korneev, S. Myerniy, F. A. Pavan, J. Schifino, T. M. H. Costa, E. V. Benvenuti // *J. Colloid Int. Sci.* – 2005. – V. 270. – P. 424–431.
110. The Li^+ , Na^+ and K^+ ion exchange reaction process on the surface of mixed oxide $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{Sb}_2\text{O}_5$ prepared by the sol-gel processing method / C. U. Ferreira, J. E. Gonçalves, Y. Gushikem // *Ecletica Quimica.* – 2005. – V. 30, No 1. – P. 51–58.
111. Cellulose acetate – Al_2O_3 hybride material coated with N-propyl-1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane chloride. Preparation, characterization and study of some metal halides adsorption from ethanol solution / G. Splendore, E. V. Benvenuti, Y. Gushikem // *J. Braz. Chem. Soc.* – 2005. – V. 16, No 2. – P.147–152.
112. Физико-химические и сорбционные свойства гибридного материала, полученного иммобилизацией ксиленолового оранжевого на поверхности силикагеля / С. В. Корнеев // *Журн. прикл. химии.* – 2005. – Т. 78, № 1. – С. 73–78.
113. Зондування поверхні кремнезему сольватохромними бетаїновими індикаторами Райхардта / І. В. Христенко, М. О. Мчедлов-Петросян // *Фізико-хімія систем і міжфазних конденсованих границь : зб. наук. пр. – К. : Вид.-полігр. центр «Київський університет», 2005. – Вип. 2. – С. 73–77.*
114. Сорбція іонів гідрогену та важких металів гумусовими кислотами / Г. М. Варшал, І. Я. Кощеева, С. О. Мерний // *Фізико-хімія систем і міжфазних конденсованих границь : Зб. наук. пр. – К. : Вид.-полігр. центр «Київський університет», 2005. – Вип. 2. – С. 51–55.*
115. К разработке нечетких критериев идентификации в качественном химическом анализе / А. В. Пантелеймонов // *Вісн. Харк. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія.* – 2005. – № 669, вип. 13(36). – С. 127–132.



116. Визуальное обнаружение Cu(II), Zn(II), Pb(II) с помощью гибридного материала, полученного сорбционной иммобилизацией ксиленолового оранжевого на силикагеле / С. В. Корнеев, Ю. А. Галян // Вісн. Харк. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія. – 2005. – № 669, вип. 13(36). – С. 124–126.
117. Probing of chemically modified silica surfaces by solvatochromic pyridinium *n*-phenolate betaine indicators / I. V. Khristenko, N. O. Mchedlov-Petrossyan, C. Reichardt, V. N. Zaitsev // Colloid Journal. – 2005. – V. 68, No 4. – P. 511–517.
118. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-*n*-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride / Н. А. Magosso, А. V. Panteleimonov, Y. Gushikem // J. Colloid Int. Sci. – 2006. – V. 303. – P. 18–24.
119. Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: Binding of metal chlorides with 3-*n*-propylpyridinium silsesquioxane chloride ion exchanger / А. М. S. Lucho, А. V. Panteleimonov, Y. Gushikem // J. Colloid Int. Sci. – 2007. – V. 310. – P. 47–56.
120. О взаимодействии хрома(III) с гумусовыми веществами почв, вод, донных осадков / И. Я. Кощеева, С. Д. Хушвахтова, В. В. Левинский, В. Н. Данилова // Геохимия. – 2007. – № 2. – С. 208–15.
121. *n*-Propylpyridinium chloride modified poly (dimethylsiloxane) elastomeric networks: Preparation, characterization, and study of metal chloride adsorption from ethanol solutions / F. Pissetti, Н. А. Magosso, I. V. P. Yoshida, Y. Gushikem, S. O. Myernyi // J. Colloid Int. Sci. – 2007. – V. 314. – P. 38–45.
122. Согласование результатов количественного физико-химического анализа и зондирования поверхности аминокремнезёмов сольватохромным бетаиновым индикатором Райхардта / И. В. Христенко // Вісн. Харк. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія. – 2007. – № 770, вип. 15(38). – С. 245–250.
123. Научное наследие Н. А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии / сб. науч. тр. под ред. В. И. Лебеда, Н. О. Мчедлова-Петросяна, Ю. В. Холина. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2007. – 675 с.
124. Некоторые методические и вычислительные проблемы количественного физико-химического анализа / С. А. Мерный, Д. С. Коняев, А. В. Пантелеймонов // Научное наследие Н. А. Измайлова и актуальные проблемы физической химии. – Х. : ХНУ имени В. Н. Каразина, 2008. – С. 525–553.
125. Modern Physical Chemistry for Advanced Materials / N. O. Mchedlov-Petrossyan // Chemistry Intern. – 2008. – V. 30, No 3. – P. 27–28.
126. Органо-кремнеземные материалы с иммобилизованными ксиленоловым оранжевым и кальцеином: получение, физико-химические свойства, обнаружение ионов металлов / С. В. Корнеев, И. В. Христенко, F. Pissetti, Y. Gushikem // Методы и объекты хим. анализа. – 2008. – Т. 3, № 1. – С. 64–74.
127. Metal ions adsorption from ethanol solutions on ethylenediamine modified poly(dimethylsiloxane) elastomeric network / F. Pissetti, I. V. P. Yoshida, Y. Gushikem // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – V. 328. – P. 21–27.
128. Хемометрические методы в контроле подлинности продуктов и пищевого сырья / Я. Н. Краснянчин, А. В. Пантелеймонов // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – Т. 5, № 3. – С. 118–147.
129. Quantitative physicochemical analysis of equilibria on chemically modified silica surfaces / V. Zaitsev // Pure Appl. Chem. – 2008. – V. 80, No 7. – P. 1561–1592.
130. Synthesis and applications of functionalized silsesquioxane polymers attached to organic and inorganic matrices / Y. Gushikem, E. Benvenuti // Pure Appl. Chem. – 2008. – V. 80, No 7. – P. 1593–1611.
131. Методики качественного анализа с бинарным откликом: метрологические характеристики и вычислительные аспекты / А. В. Пантелеймонов, Н. А. Никитина, Е. А. Решетняк, Л. П. Логинова, А. А. Бутаевский // Методы и объекты хим. анализа. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 128–146.
132. Материалы Международной конференции «Modern Physical Chemistry for Advanced Materials», посвященной 100-летию со дня рождения проф. Н. А. Измайлова / В. И. Лебедь, Н. О. Мчедлов-Петросян // Журн. физ. химии. – 2008. – Т. 82, № 9. – С. 1607.
133. Adsorption of metal ions on novel 3-*n*-propyl (methylpyridinium) silsesquioxane chloride polymers surface. Study of heterogeneous equilibrium at the solid-solution interface / Н. А. Magosso, N. Fattori, Y. Gushikem // J. Braz. Chem. Soc. – 2009. – V. 20, No 4. – P. 744–752.
134. Надежность идентификации аналитов с помощью искусственных нейронных сетей / Я. Н. Краснянчин, А. В. Пантелеймонов // Вісн. Харк. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія. – 2010. – № 895, вип. 18(41). – С. 39–46.

135. Surface functionalization of SBA-15 and a nonordered mesoporous silica with a 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane derivative: Study of CuCl_2 adsorption from ethanol solution / C. M. Maroneze, H. A. Magosso, A. V. Panteleimonov, Y. Gushikem // *J. Colloid Int. Sci.* – 2011. – V. 356. – P. 248–256.
136. Построение цветowych шкал для визуальной колориметрии. Представление результатов анализа / Е. А. Решетняк, В. Н. Шевченко // *Методы и объекты химического анализа.* – 2011. – Т. 6, № 4. – С. 188–197.
137. Квантово-химическое моделирование состояния приповерхностного слоя аминокремнеземов / А. Ю. Барабан, В. В. Иванов, И. В. Христенко // *Вісн. Харк. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія.* – 2012. – № 1026, вип. 21(44). – С. 297–302.
138. Адсорбция индигокармина аминоксерогелем из водных растворов / А. Ю. Барабан, В. В. Кравченко, Р. В. Сухов // *Вісн. Харк. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія.* – 2012. – № 1026, вип. 21(44). – С. 287–296.
139. Классификации химико-аналитических данных на основе объединения нейронной сети Кохонена и вероятностной нейронной сети / Я. Н. Пушкарева, Н. П. Титова, О. И. Юрченко // *Вісн. Харк. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія.* – 2012. – № 1026, вип. 21 (44). – С. 212–217.
140. Идентификация образцов воды источников и рек г. Харькова; сравнение методов многомерного анализа данных / Я. Н. Пушкарева, А. Б. Следзевская, Н. П. Титова, О. И. Юрченко, В. В. Иванов, А. В. Пантелеймонов // *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия.* – 2012. – Т. 53, № 6. – С. 405–412.
141. Построение моделей, описывающих протолитические равновесия на поверхности аминоксерогеля / А. Ю. Барабан, И. В. Христенко, О. С. Ткаченко, Р. В. Сухов, О. И. Юрченко // *Хімія, фізика та технологія поверхні.* – 2012. – Т. 3, № 1. – С. 45–52.
142. Highly-controlled grafting of mono and dicationic 4,4'-bipyridine derivatives on SBA-15 for potential application as adsorbent of CuCl_2 from ethanol solution / N. Fattori, C. M. Maroneze, H. A. Magosso, Y. Gushikem // *J. Colloid Int. Sci.* – 2012. – V. 384. – P. 137–142.
143. Квантово-химические расчеты гидратации модельных кремнеземов, модифицированных алифатическими аминами / А. Ю. Барабан, В. В. Иванов, И. В. Христенко // *Журн. физ. химии.* – 2012. – Т. 86, № 2. – С. 244–251.
144. The classification of solvents based on solvatochromic characteristics: the choice of optimal parameters for artificial neural networks / Y. Pushkarova // *Central European Journal of Chemistry.* – 2012. – V. 10, No 4. – P. 1318–1327.
145. Hybrid silica-organic material with immobilized amino groups: surface probing and use for electrochemical determination of nitrite ions / O. Tkachenko, A. Rahim, A. Baraban, R. Sukhov, I. Khristenko, Y. Gushikem // *Journal of the Sol-Gel Science and Technology.* – 2013. – V. 67, No 1. – P. 145–154.
146. Алгоритм идентификации объектов в качественном химическом анализе на основе нечетких критериев сходства / А. В. Пантелеймонов // *Журн. аналит. химии.* – 2013. – Т. 68, № 11. – С. 1056–1062.
147. Вплив природи температури на структурні, морфологічні та сорбційні властивості ормосилів з іммобілізованими аміногрупами / О. С. Ткаченко, І. В. Христенко, А. А. Міхралієва, А. В. Пантелеймонов // *Вісн. Харк. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія.* – 2013. – № 1085, вип. 22(45). – С. 167–178.
148. A procedure for meaningful unsupervised clustering and its application for solvent classification / Y. Pushkarova // *Central European Journal of Chemistry.* – 2014. – V. 12, No 5. – P. 594–603.
149. Probing silica-organic hybrid materials using small probes: simulation of adsorption equilibria influenced by cooperativity effects / O. Tkachenko, A. Baraban, E. V. Benvenutti, Y. Gushikem, A. V. Panteleimonov // *Adsorption Science & Technology.* – 2014. – V. 32, No 4. – P. 305–320.
150. Silica functionalized with 1-propyl-3-methylimidazolium chloride as an efficient adsorbent for the removal of Eosin Yellow and Reactive Blue 4 / O. Tkachenko, I. Padalko, A. Korobov, Y. Gushikem, A. V. Panteleimonov // *Chemical Engineering Journal.* – 2014. – V. 254. – P. 324–332.
151. Adsorption of transition metal chlorides by silica with grafted 1-*n*-propyl-3-methylimidazolium chloride / M. O. Onizhuk, I. V. Khristenko, I. I. Chuiko, O. S. Tkachenko, Y. Gushikem, A. V. Panteleimonov // *Journal of the Brazilian Chemical Society.* – 2015. – V. 26, No 6. – P. 1160–1170.



152. Рівноваги адсорбції аніонних барвників Еозину жовтого та Активного блакитного аміновмісними ормосилами / О. С. Ткаченко, А. А. Міхралієва, Р. В. Сухов, А. В. Пантелеймонов // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т. 6, № 4. – С. 504–519.
153. Квантово-хімічні оцінки констант дисоціації. Тестові розрахунки / Н. О. Онижук, В. В. Иванов, А. В. Пантелеймонов // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Сер. : Хімія. – 2016. – Вип. 26(49) – С. 65–72.
154. Свободные энергии гидратации силанольных групп кремнеземов в теории функционала плотности / Н. О. Онижук, В. В. Иванов, А. В. Пантелеймонов // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Сер. : Хімія. – 2017. – Вип. 28(51) – С. 24–29.
155. Растворимость бензоата калия и гомоассоциация бензойной кислоты в ацетоне, содержащем 5 мольных процентов ДМСО / С. Т. Гога, Н. В. Ефимова, Ю. В. Исаенко, Н. О. Мчедлов-Петросян // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Сер. : Хімія. – 2017. – Вип. 29(52). – С. 69–74.
156. Alternative methods for constructing of linear regressions / М. О. Onizhuk, V. V. Ivanov, A. V. Panteleimonov // Methods and Objects of Chemical Analysis. – 2017. – V. 12, No 3. – P. 105–111.
157. Heterogeneous polarity and surface acidity of silica-organic materials with fixed 1-*n*-propyl-3-methylimidazolium chloride as probed by solvatochromic and fluorescent dyes / I. V. Khristenko, A. V. Panteleimonov, R. Y. Iliashenko, A. O. Doroshenko, V. V. Ivanov, O. S. Tkachenko, E. V. Benvenuti // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2018. – V. 538. – P. 280–286.
158. Dissociation Constants of Silanol Groups of Silic Acids: Quantum Chemical Estimations / М. О. Onizhuk, A. V. Panteleimonov, V. V. Ivanov // Journal of Structural Chemistry. – 2018. – V. 59, No 2. – P. 261–271.
159. Electrochemical oxidation of quercetin in aqueous and ethanol-water media with the use of graphite/chemically modified silica ceramic electrode / М. О. Onizhuk, O. S. Tkachenko, A. V. Panteleimonov, V. V. Varchenko, K. Belikov // Ionics. – 2018. – V. 24, No 6. – P. 1755–1764.
160. α -Aminophosphonate derivatives of triethoxysilane for the synthesis of surface-modified silica / М. А. Kolosov, Y. I. Chuyko, O. G. Kulyk, A. V. Mazepa, V. V. Zavarzin // Synthetic Communications. – 2020. – V. 50, No 1. – P. 123–128.

Статті, посвященні проблемам образования

161. Государственный экзамен по химии для бакалавров: результаты и проблемы / Л. П. Логинова, А. В. Черный // Вісн. Харк. нац. ун-ту. Сер. : Хімія. – 2002. – № 573, вип. 9 (24). – С. 358–360.
162. Наука и образование в университете Кембриджа / А. И. Коробов // UNIVERSITATES: наука и просвещение. – 2004. – № 3. – С. 4–16.
163. Висока якість університетської освіти – вимога часу / В. С. Бакіров, З. З. Зиман // Вища освіта України. – 2005. – № 1. – С. 15–19.
164. 200 лет кафедре химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина // Вісн. Харк. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія. – 2005. – № 669, вип. 13(36). – С. 10–16.
165. Управління якістю освіти в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна / Вплив університетської автономії на удосконалення якості освіти: нагальні завдання та ризики. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2007. – С. 23–34.
166. Горькая правда об украинской школе. Результаты исследования TIMSS-2007 // Проблемы сучасної освіти : зб. ст. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2009. – С. 65–79.
167. Химическое образование в классических университетах. Украинские реалии / О. Н. Калугин // Современные тенденции химического образования: фундаментальность и качество. – Москва : Изд-во Моск. ун-та, 2009. – С. 13–36.
168. Автономія університетів: думка академічної спільноти / В. С. Бакіров, О. І. Кізілов, А. М. Ніколаєвська. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2009. – 170 с.
169. Некоторые проблемы академической мобильности студентов внутри Украины / [редкол.: В. И. Астахова и др.] // Академическая мобильность – важный фактор образовательной евроинтеграции Украины. – Харьков : Изд-во НУА, 2010. – С. 17–19.
170. Подготовка химиков в классических университетах в контексте реформирования системы высшего образования Украины / О. Н. Калугин // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева, 2011. – Т. 55, № 4. – С. 81–88.
171. Володимир Миколайович Толмачов. До 100-річчя від дня народження // Вісн. Харк. нац. ун-ту імені В. Н. Каразіна. Сер. : Хімія. – 2015. – Вип. 25(48) – С. 60–63.

Научно-методические публикации

172. Метод. указания к использованию программ для расчета констант комплексообразования в растворах (для студентов 4-го курса химического ф-та) / А. А. Бугаевский. – Х. : ХГУ, 1987. – 40 с.
173. Конкурсна програма з хімії : збірник конкурсних програм з хімії для середньої загальноосвітньої школи / Л. О. Слета. – К. : Міносвіти України, Інститут системних досліджень освіти, 1995. – С. 192–214.
174. Загальна хімія в задачах : навч. посібник / Л. О. Слета, А. В. Чорний. – Х. : Фолио, 1996. – 142 с.
175. Методична збірка теоретичних і експериментальних завдань з курсу «Високомолекулярні сполуки» : навч. посібник / Н. І. Гуляєва, І. К. Іщенко. – Х. : ХДУ, 1997. – 59 с.
176. Конкурсные задачи по химии с решениями : учеб. пособ. / Л. А. Слета, А. В. Черный. – Х. : Гимназия, 1997. – 96 с.
177. Методичні вказівки до вивчення курсів «Загальна і хімічна екологія» і «Охорона природи» / І. Г. Зубілін, В. К. Юшко. – Х. : ХДУ, 1997. – 21 с.
178. Репетитор по химии. Для школьников и абитуриентов : учеб. пособ. / Л. А. Слета. – Х. : Фолио, 1998. – 400 с.
179. Хімія. Посібник для учнів 8 класу середніх навч. закладів : навч. посібник / Л. О. Слета. – Х. : Фолио, 1999. – 224 с.
180. Научные основы охраны природы и рациональное природопользование : учеб. пособ. / И. Г. Зубилин, В. К. Юшко. – Х. : Фолио, 1999. – 170 с.
181. 1001 задача з хімії з відповідями, вказівками, розв'язаннями : навч. посібник / Л. О. Слета, А. В. Чорний. – Х. : Ранок, 2000. – 364 с.
182. 1001 задача з хімії з відповідями, вказівками, розв'язаннями : навч. посібник / Л. О. Слета, А. В. Чорний. – Х. : Ранок, 2001. – 368 с.
183. Кількісний фізико-хімічний аналіз комплексоутворення у гетерогенних системах : навч. посібник. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2002. – 38 с.
184. Олімпіади з хімії. Збірник задач : навч. посібник / І. І. Кочерга, Л. О. Слета, О. А. Жикол, В. Д. Орлов, С. А. Комихов. – Х. : Ранок, 2002. – 400 с.
185. Цікава хімія для вчителів і учнів : навч. посібник / Л. О. Слета, Т. М. Гранкіна. – Х. : Основа, 2003. – 96 с.
186. Молекули / Л. О. Слета // Я готуюсь до уроку хімії. 8 клас. – К. : Редакції загальнопедагогічних газет, 2003. – Вип. 1. – С. 18–24.
187. Атоми та хімічні елементи / Л. О. Слета // Я готуюсь до уроку хімії. 8 клас. – К. : Редакції загальнопедагогічних газет, 2003. – Вип. 1. – С. 25–30.
188. Підготовка учнів до хімічних олімпіад : навч. посібник / І. І. Кочерга, Л. О. Слета, О. А. Жикол. – Х. : Основа, 2004. – 144 с.
189. 1001 задача по химии с ответами, указаниями, решениями : учеб. пособие / Л. А. Слета, А. В. Черный. – М. : Илекса ; Харьков : Ранок, 2005. – 368 с.
190. 2002 задачи по химии : учеб. пособие / Л. А. Слета. – Х. : Фолио, 2003. – 685 с.; Ростов-н/Д : Феникс, 2007. – 688 с.
191. Інформатика та інформаційні технології для хіміків : навч. посібник / І. В. Христенко, В. В. Іванов, А. В. Пантелеймонов. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2011. – 60 с.
192. Статистичні та хемометричні методи в хімії : навч. посібник / І. В. Христенко, В. В. Іванов, А. В. Пантелеймонов. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – 40 с.
193. Всеукраїнські олімпіади з хімії. Завдання та розв'язки : навч. посібник : в 2 ч. / О. Ю. Усенко, Д. М. Волочнюк, К. С. Гавриленко та ін.; за ред. проф. Ю. В. Холина. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – Ч. 1. – 258 с.; Ч. 2. – 288 с.
194. Проблематика «зеленої хімії» в курсі екології для хіміків / І. В. Христенко, А. В. Пантелеймонов // Проблеми сучасної освіти : зб. наук-метод. пр. – Х. : Вид. ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – Вип. 3. – Ч. 2. – С. 63–66.
195. Аналітична хімія. Загальні положення. Рівноваги. Якісний та кількісний аналіз : навч. посібник / О. І. Юрченко, О. А. Бугаєвський, А. В. Дрозд, В. В. Мельник. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. – 344 с.
196. Сучасні підходи до побудови освітніх програм : метод. матеріали [Електронний ресурс] / С. О. Кравцов, Т. О. Маркова. – Режим доступу : <http://www.univer.kharkov.ua/docs/work/curricula.pdf> 2014 р.



Рецензии на книги

197. М. Мелоун, Й. Хавел «Равновесия в растворах» / А. А. Бугаевский // Журн. аналит. химии. – 1988. – Т. 43, № 9. – С. 1723–1724.
198. Евсеев А. М., Николаева Л. С. «Математическое моделирование равновесий в растворах» / А. А. Бугаевский, Л. В. Мирошник, А. В. Красовицкий // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. 44, № 9. – С. 1721.
199. Сальников Ю. И., Глебов А. Н., Девятов Ф. В. «Полиядерные комплексы в растворах» // Известия вузов. Химия и хим. технол. – 1990. – Т. 33, №10.
200. Н. А. Костромина, Я. З. Волошин, А. Ю. Назаренко. «Клатрохелаты: синтез, строение, свойства». // Коорд. химия. – 1994. – Т. 20, № 1. – С. 79–80.

Патенты

201. Спосіб отримання іонообмінного композиту (пат. 93359 Україна, МПК C02F 1/42 (2006.01)) / О. С. Ткаченко, А. В. Пантелеймонов // Бюл. № 18/2014 3/1.
202. Спосіб візуального бінарного тестування сульфат-іонів в пробах зворотних супутньо-пластових вод (патент) / О. О. Решетняк, Н. М. Німець, В. Є. Асмолов, А. В. Пантелеймонов // Пат. 57810 Україна, МПК G01N 33/18 (2011.01), G01N 21/29 (2011.01) Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна. № u201010731; заявл. 06.09.2010; опубл. 10.03.2011, бюл. № 5/2011. – 4 с.
203. Спосіб виготовлення електрода для електрохімічного визначення аскорбінової кислоти (пат. 117782 Україна, МПК G01N 27/327 (2006.01), G01N 33/15 (2006.01)) / А. В. Пантелеймонов, О. С. Ткаченко // Бюл. № 13/2017.

Тезисы докладов

204. Определение состава и устойчивости комплексов в системах со сложными равновесиями / А. А. Бугаевский // 6-я Всес. школа-семинар «Прим. мат. методов для описания и изучения физико-химических равновесий». – Новосибирск, 1989. – Ч. 1. – С. 27–28.
205. Устойчивость комплексов CuCl_2 с лигандами, закрепленными на поверхности аэросила / В. Н. Зайцев, В. В. Скопенко, А. А. Бугаевский // Укр. респ. конф. по неорг. химии. – К. : КГУ, – 1986. – С. 74.
206. Влияние растворителей на состав и устойчивость комплексов переходных металлов с гетероциклическими основаниями, привитыми на поверхность SiO_2 / В. В. Скопенко, В. Н. Зайцев, А. А. Бугаевский // I Всес. конф. «Химия и применение неводных растворов». – Иваново : ИХНР АН СССР, 1986. – Т. 3. – С. 406.
207. Search for physicochemical models of complexing and extraction equilibria from data of component distribution between phases. / А. А. Bugaevsky // ISEC "88. Int. Solvent Extraction Conf. – Moscow, 1988. Conference Papers. – Vol. 2. – P. 299–302.
208. Влияние природы аниона на процессы взаимодействия неводных растворов солей Cu (II), Co (II), Pd (II) с химически модифицированными кремнеземами / В. Н. Зайцев, Н. Д. Донская // 2-я Всес. конф. «Химия и применение неводных растворов». – Харьков : ХГУ, 1989. – Т. 1. – С. 29.
209. Комплексообразование Cu (II) с аминопропилкремнеземами различного генезиса: эксперимент и сопоставление моделей / С. А. Мерный // 12-я Укр. респ. конф. по неорг. химии. – К. : КГУ, 1989. – Т. 2. – С. 275.
210. Models for the description of complex formation equilibria with macromolecular ligands / L. V. Miroshnik // 28 Int. Conf. Coord. Chem. Gera, GDR. – 1990. – V. 1. – P. 2–7.
211. Complicated models of complex formation in solution: search and proof / А. А. Bugaevsky // 28 Int. Conf. Coord. Chem. Gera, GDR. – 1990. – V. 1. – P. 2–1.
212. Влияние дентатности закрепленных полиаминов на состав и устойчивость комплексов металлов / В. Н. Зайцев, Т. П. Лишко, Л. В. Глущенко и др. // Тез. докл. XVII Чугаевск. совещ. по химии комплексных соед. – Минск, 1990. – Ч. 1. – С. 151.
213. Как учесть особенности закрепленных лигандов и комплексов при описании термодинамики процессов комплексообразования? / С. А. Мерный, В. А. Кравченко // Тез. докл. XVII Чугаевск. совещ. по химии комплексных соед. – Минск, 1990. – Ч. 2. – С. 310.

214. Кислотно-основные свойства слабоосновных анионитов на основе аминопропил-кремнеземов / В. Н. Зайцев, Н. Д. Донская, С. А. Мерный и др. // Всес. конф. «Иониты-91». – Воронеж : ВГУ, 1991. – С. 256–257.

215. Решение некорректных задач, возникающих при описании протолитических и комплексообразующих свойств сорбентов на основе химически модифицированных кремнеземов / С. А. Мерный // Тез. докл. 2-й Всес. конф. «Мат. методы и ЭВМ в аналит. химии». – М. : ГЕОХИ АН СССР, 1991. – С. 95.

216. Комплексообразующие свойства кремнеземов с закрепленными на поверхности аминогруппами / В. В. Скопенко, В. Н. Зайцев, Н. Д. Донская и др. // XIII Укр. конф. з неорг. хімії : тези доп. – Ужгород, 1992. – Ч. 2. – С. 168.

217. Прогнозирование состава и устойчивости закрепленных комплексов и оптимизация условий сорбции ионов металлов модифицированными кремнеземами / Д. С. Коняев, В. Н. Зайцев, В. А. Кравченко // XIII Укр. з неорг. хімії : тези доп. – Ужгород, 1992. – Ч. 2. – С. 142.

218. Комплексообразование на поверхности химически модифицированных кремнеземов: взгляд через призму количественного физико-химического анализа // 1-я Междунар. конф. «Химия высокоорганизованных веществ и научные основы нанотехнологии» : автореф. докладов. – СПб., 1996. – Ч. II. – С. 330–331.

219. Закономерности комплексообразования на поверхности химически модифицированных кремнеземов по данным количественного физико-химического анализа / С. А. Мерный // XIV Укр. конф. з неорг. хімії : тези доп. – К., 1996. – С. 23.

220. Новое программное обеспечение для исследования равновесий комплексообразования / С. А. Мерный, Д. С. Коняев // XIV Укр. конф. з неорг. хімії : тези доп. – К., 1996. – С. 76.

221. Протолитические и комплексообразующие свойства 2-амино-метилхинолина, привитого на поверхность кремнезема / Ю. В. Шабаева // Тез. доп. укр. конф. «Хімія азотвмісних гетероциклів» (ХАГ-97). – Х., 1997. – С. 184.

222. Математическое моделирование ситуации в водных растворах вольфрамванада-тов при соотношении V:W = 2:4 / О. И. Сафонова, Г. М. Розанцев // Матеріали вузівської наукової конференції професорсько-викладацького складу за підсумками науково-дослідницької роботи: хімія. – Донецьк : ДонДУ, 1997. – С. 110–113.

223. Изучение состояния анионов ванадия (V) в водном растворе путем математического моделирования ситуации / О. И. Сафонова, Г. М. Розанцев // Благородные и редкие металлы : сборник информ. материалов II Междунар. конф. «БРМ-97». – Донецьк, 1997. – Ч. II. – С. 66–67.

224. Estimating energetic heterogeneity: a numerically stable algorithm and its use for characterization of complexing silicas, fulvic and humic acids / S. Mernyi, G. Varshal // Third Int. Symp. «Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids» Proceedings. Poland. August 9–16. – 1998. – P. 74–75.

225. Робастное оценивание параметров в задачах количественного физико-химического анализа / С. А. Мерный, Д. С. Коняев // Всеукр. конф. з аналіт. хімії : тези доп. – Ужгород, 1998. – С. 61.

226. Концентрирование и хроматографический анализ гексаметилендиамина в сточных водах / В. А. Каминская, Н. Р. Сумская, А. В. Черный // Всеукр. конф. з аналіт. хімії : тези доп. – Ужгород, 1998. – С. 84.

227. Сорбция благородных металлов битумами / Г. М. Варшал, А. В. Корочанцев, Т. К. Велюханова и др. // Углеродсодержащие формации в геолог. истории : тезисы докл. межд. симп. – Петрозаводск, 1998. – С. 119–120.

228. Химически модифицированные кремнеземы как основа для создания химических сенсоров / В. Н. Зайцев, Я. Легранд, М. Лехаитр и др. // XVI Межд. съезд по общей и прикладной химии. Реф. докладов и сообщений. – М. ; СПб., 1998. – № 3. – С. 264.

229. Energetic heterogeneity effects in chemisorption of hydrogen and metal ions by complexing silicas, carbonaceous rocks and humic acids / S. Myerniy, G. Varshal // Scientific materials of IV Polish Ukrainian Symposium on theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications & X Chromatographic Conf. Science-Industry «Chromatographic methods in the analysis of food and ecotoxicology». – Lublin (Poland) : Wydawnictwo Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej, 1999. – PP.03.

230. Interactions in the system mercury–humic acids–fulvic acids as the main processes, controlling the mercury dispersion and accumulation in the environment / G. M. Varshal,



I. Ya. Koscheeva, S. D. Khushvakhtova // Mercury as a Global Pollutant. 5th Int. Conf. – Rio de Janeiro, 1999. – P. 345.

231. Два лика химической метрологии и современное искусство анализа данных // Всеукр. конф. з аналіт. хімії, присвячена 100-річчю від дня народження проф. М. П. Комаря : тези доп. – Х., 2000. – С. 34.

232. Изотермы сорбции ди-*L*-пролината меди (II) в условиях обращеннофазной хроматографии / Н. Р. Сумская, С. В. Положишник // Всеукр. конф. з аналіт. хімії, присвячена 100-річчю від дня народження проф. М. П. Комаря : тези доп. – Х., 2000. – С. 263.

233. Estimating energetic heterogeneity: a numerically stable algorithm and its use for characterization of complexing silicas, fulvic and humic acids / S. Mernyi, G. Varshal // III Int. Symp. «Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids» (ISSHAC III). – Torun, 1998. – P. 74–75.

234. Политермическое исследование комплексообразования на поверхности аминокремнеземов / Ю. В. Шабаева // XV Укр. конф. з неорг. хімії з міжнар. участю : тези доп. – К. : Вид.-полігр. центр «Київський ун-т», 2001. – С. 24.

235. Проверка нормальности распределения первичных данных и результатов количественного физико-химического анализа / С. А. Мерный, Д. С. Коняев, И. В. Христенко // XV Укр. конф. з неорг. хімії з міжнар. участю : тези доп. – К. : Вид.-полігр. центр «Київський ун-т», 2001. – С. 125.

236. Особенности комплексообразования на поверхности химически модифицированных кремнеземов: обобщение результатов количественного физико-химического анализа / С. А. Мерный, Д. С. Коняев, И. В. Христенко // Матер. XX Междунар. Чугаевск. конф. по коорд. химии. – Ростов н/Д. : Изд-во Рост. ун-та, 2001. – С. 70–72.

237. Методы анализа данных в количественном физико-химическом анализе процессов комплексообразования / С. А. Мерный, Д. С. Коняев // Матер. XX Международ. Чугаевск. конф. по коорд. химии. – Ростов н/Д. : Изд-во Рост. ун-та, 2001. – С. 467–468.

238. Хемометрические методы в количественном физико-химическом анализе / С. А. Мерный, Д. С. Коняев // Сесія наукової ради з проблеми «Аналітична хімія». – Х., 2002. – С. 27.

239. Сорбционные процессы на поверхности функционализированных материалов: преодоление ловушек и ложных решений при количественном описании комплексообразования и ионного обмена // Матеріали Міжнар. симп. «Сучасні проблеми фізичної хімії». – Донецьк, 2002. – С. 116.

240. Зондирование поверхности аминокремнеземов сольватохромным бетаиновым индикатором Райхардта / И. В. Христенко // Актуальні проблеми аналітичної хімії : матеріали сесії Наукової Ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – Ужгород, 2003. – С. 21.

241. Математические методы проверки гипотез в тестовом анализе / А. В. Пантелеймонов, Е. А. Решетняк // Збірка тез доповідей Четвертої Всеукр. наукової конф. студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – К. : КНУ, 2003. – С.13–14.

242. Особенности комплексообразования на поверхности и в матрицах гибридных материалов и в микрогетерогенных средах / Л. П. Логинова, Н. О. Мчедлов-Петросян, И. В. Христенко, Н. А. Водолазкая, О. С. Чернышева, С. В. Корнеев, Е. Н. Шуличенко, С. А. Мерный // XXI Междунар. Чугаевск. конф. по коорд. химии : тез. докл. – К., 2003. – С. 398–399.

243. Исследование поверхности кремнеземов сольватохромными индикаторами Райхардта / И. В. Христенко // IV Всерос. конф. молодых ученых «Современные проблемы теор. и эксп. химии» : тез. докл. – Саратов : Юл, 2003. – С. 313.

244. Усовершенствованный метод исследования метрологических характеристик методик визуального тестового анализа / А. В. Пантелеймонов // Тези 5-ї Всеукр. конф. студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – К, 2004. – С. 151.

245. Подходы к оценке метрологических характеристик визуальных тестовых методик / А. В. Пантелеймонов // Тези Сесії Наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – Дніпропетровськ, 2004. – С. 51–52.

246. Желатиновые пленки с пиридилазорезорцином как реакционная среда для реакций комплексообразования / Е. Н. Шуличенко, А. А. Васкевич // Тези Сесії Наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – Дніпропетровськ, 2004. – С. 62–63.

247. Статистические модели функций распределения вероятностей в тестовом анализе / А. В. Пантелеймонов // II Всерос. симп. «Тест-методы химического анализа». – Саратов : Научная книга, 2004. – С. 80.

248. Развитие метрологических основ визуального тестового анализа / А. В. Пантелеймонов, Е. А. Решетняк, Н. А. Никитина // II Всерос. симп. «Тест-методы хим. анализа». – Саратов : Научная книга, 2004. – С. 17.
249. Аномальное комплексообразование переходных металлов с 4-(2-пиридилазо)-резорцином в желатиновых пленках / Е. А. Решетняк, Н. А. Никитина, Л. П. Логинова // Тези доп. XVI Укр. конф. з неорг. хімії. – Ужгород, 2004. – С. 85–86.
250. Зондирование поверхности аминокремнеземов стандартным бетаиновым индикатором Райхардта / И. В. Христенко // Тези доп. XVI Укр. конф. з неорг. хімії. – Ужгород, 2004. – С. 264.
251. Модификация поверхности силикагеля ксиленоловым оранжевым / С. В. Корнеев // Тези доп. XVI Укр. конф. з неорг. хімії. – Ужгород, 2004. – С. 264–265.
252. Application of fuzzy sets theory to solving tasks of multicomponent qualitative analysis / A. Panteleimonov // Int. Conference «Analyt. chem. and chem. analysis» Book of abstracts. – K., 2005. – P. 48.
253. Робастные методы обработки данных химического эксперимента с применением теории нечетких множеств / А. В. Пантелеймонов // VI Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». Зб. тез доповідей. – К., 2005. – С. 167.
254. Синтез и применение в визуальном тестовом анализе гибридного материала на основе кремнезема и ксиленолового оранжевого с повышенной гидролитической устойчивостью / С. В. Корнеев // Сесія Наук. ради з проблеми «Аналітична хімія». – Одеса, 2006. – С. 45.
255. Surface modification with phosphoric acid of $\text{SiO}_2/\text{Nb}_2\text{O}_5$ prepared by sol-gel method: a structural-textural and acid sites studies and ion exchange model / Y. Gushikem, M. S. P. Francisco, W. S. Cardoso, R. Landers // VI Int. Conf. on Solid State Chemistry. – Prague, 2004. – P. 208.
256. Реакционная способность привитых алифатических аминов и свойства среды в приповерхностном слое аминокремнеземов / И. В. Христенко // III Всерос. конф. «Химия поверхности и нанотехнология». – СПб., 2006. – С. 159.
257. Вычислительные аспекты определения метрологических характеристик методик визуального тестового анализа / А. В. Пантелеймонов // Матеріали Сесії Наук. ради НАНУ з проблеми «Аналіт. хімія». – Х., 2007. – С. 32.
258. Quantitative physico-chemical analysis of processes at interfaces of hybrid silica-organic materials / S. Myerniy, A. Panteleimonov, I. Khristenko // Book of abstracts. Int. conf. «Modern Physical Chemistry for Advanced Materials». – K., 2007. – P. 25–26.
259. Chemometric tools at building models of equilibria on surfaces of hybrid silica-organic materials / A. Panteleimonov // Book of abstracts. Int. conf. «Modern Physical Chemistry for Advanced Materials». – K., 2007. – P. 304–306.
260. Silica based materials with immobilized calcein / S. Korneev // Book of abstracts. Int. conf. «Modern Physical Chemistry for Advanced Materials». – K., 2007. – P. 246.
261. *n*-Propylpyridinium chloride-modified poly (dimethylsiloxane) elastomeric network: preparation, characterization and study of metal ion adsorption from ethanol solution / F. L. Pissetti, H. A. Magosso, I. V. P. Yoshida, Y. Gushikem // Book of abstracts. Int. conf. «Modern Physical Chemistry for Advanced Materials». – K., 2007. – P. 312–314.
262. Metrological characteristics of visual test analysis: chemometric consideration and new computational tools / A. Panteleimonov // Book of abstracts of 4th Black Sea Basin Conference on Analyt. Chem. Sunny Beach, 2007. – P. 141.
263. New chemometric tools for handling primary data of quantitative physico-chemical analysis / V. Ivanov, A. Panteleimonov // Book of abstracts of 4th Black Sea Basin Conference on Analyt. Chem. Sunny Beach, 2007. – P. OM5.
264. Гибридные материалы на основе кремнезема и комплексообразующих красителей трифенилметанового ряда: получение, сорбционные свойства, использование в визуальном тестовом анализе металлов / С. В. Корнеев, И. В. Христенко // Сесія Наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – Х., 2007. – С. 12.
265. Вычислительные аспекты определения метрологических характеристик методик визуального тестового анализа красителей трифенилметанового ряда: получение, сорбционные свойства, использование в визуальном тестовом анализе металлов / А. В. Пантелеймонов / Сесія Наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – Х., 2007. – С. 32.



266. Желатиновые пленки с иммобилизованным 2,4-пиридилазорезорцином и хромогенные реакции комплексообразования в них / Е. Н. Шуличенко, А. А. Васкевич // Сесія Наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія». – Х., 2007. – С. 112.

267. Metal halides adsorption on the 3-N-propylmethylpyridinium silsesquioxane chloride polymer / H. A. Magosso, N. Fattori, Y. Gushikem // XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry. I Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry. – Foz do Iguacu, 2008. – P. 59.

268. Silicas with immobilized xylenol orange and calcein: preparation, complexing properties and analytical use / S. Korneev, I. Khristenko // XIV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry. I Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry. – Foz do Iguacu, 2008. – P. 62.

269. Органо-кремнеземные гибридные материалы: получение золь-гель методом, физико-химические и комплексообразующие свойства / С. В. Корнеев, И. В. Христенко, Y. Gushikem, H. A. Magosso // XVII Укр. конф. з неорг. хімії: тези доповідей. – Львів, 2008. – С. 15.

270. Surface functionalisation of ordered and non-ordered mesoporous silica with 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2] octane derivative: A comparative study of CuCl_2 adsorption on the matrix surface from ethanol solution / Y. Gushikem, C. M. Maroneze, H. A. Magosso, A. V. Panteleimonov // Book of abstracts. Solid State Chemistry. – Czech Republic; Prague, 2010. – P. 65.

271. Sol-gel synthesis and adsorption properties of silica-organic hybrid material with immobilized diphenylcarbazone / I. V. Khristenko, A. Y. Baraban // Book of abstracts. «XII Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interface Phenomena and their Technological Applications simultaneously with 2nd COMPOSITUM Conference Hybride Nanocomposites and their Applications». – Ameliówka (Kielce), Poland, August 24–28. – 2010.

272. Моделирование процессов гидратации поверхности ксерогелей, модифицированных алифатическими аминами / А. Ю. Барабан, В. В. Иванов // IV Всерос. конф. «Химия поверхности и нанотехнологии», 28 сентября – 4 октября 2009 г. – Хилово, 2009. – С. 85.

273. Effects of cooperativity and energetic heterogeneity at adsorption on surfaces of hybrid silica-organic materials / A. Panteleimonov, I. Khristenko, S. Korneev, H. Magosso, Y. Gushikem // Book of abstracts XII Polish-Ukrainian Symposium «Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological Applications» simultaneously with 2nd COMPOSITUM conference «Hybrid Nanocomposites and Their Applications». – Poland, Kielce-Ameliowka, 2010. – P. 63.

274. Выбор оптимального базиса для *ab initio* расчетов энергии гидратации приповерхностного слоя силикагелей / А. Ю. Барабан, В. В. Иванов, Т. М. Войтко // «Хімічні Каразінські читання – 2010», 19–22 квітня 2010 р. – Х., 2010.

275. Качественный химический анализ как задача классификации объектов / А. В. Пантелеймонов, Я. Н. Краснянчин // Збірка тез доповідей Наук. конф. з аналіт. хімії, присвяченої 100-й річниці з дня народження проф. І. В. П'ятницького. – К. : КНУ, 2010. – С. 92.

276. Искусственные нейронные сети в решении задач качественного химического анализа / Я. Н. Краснянчин, А. В. Пантелеймонов, О. И. Юрченко // Збірка тез доповідей річної Сесії Наукової Ради НАНУ з проблеми «Аналітична хімія», 16–20 травня 2011 р. – Гурзуф, 2011. – С. 38.

277. Построение цветовой шкалы сравнения: представление результатов визуального тестирования / Е. А. Решетняк // Збірка тез доповідей річної Сесії Наукової Ради НАНУ з проблеми «Аналітична хімія», 16–20 травня 2011 р. – Гурзуф, 2011. – С. 17.

278. Моделирование условий протонирования аминоксерегелей в приповерхностном слое аминоксерегелей / А. Ю. Барабан, В. В. Иванов, И. В. Христенко // Всеукр. конф. з міжнар. участю, присвячена 25-річчю Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, 11–13 травня 2011 р. – К., 2011. – С. 47–48.

279. Оценивание энергетической неоднородности органо-кремнеземных гибридных материалов по данным об адсорбции малых молекул и ионов / С. А. Мерный, А. Ю. Мясоедов // Всеукр. конф. з міжнар. участю, присвячена 25-річчю Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України, 11–13 травня 2011 р. – К., 2011. – С. 48–49.

280. Классификация растворителей с применением хемометрических методов / Я. Н. Краснянчин, А. В. Пантелеймонов // XVIII Укр. конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 27 червня – 1 липня 2011 р. – Х., 2011. – С. 254.

281. Объединение наборов параметров физико-химических равновесий с использованием теории нечетких множеств / А. В. Пантелеймонов // XVIII Укр. конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 27 червня – 1 липня 2011 р. – Х., 2011. – С. 279.

282. Characterization of aminoxerogels by means of surface probing / I. Khristenko, A. Baraban, O. Tkachenko // XIII Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and Experimental

Studies of Interface Phenomena and their Technological Application simultaneously with 4th COMPOSITUM Conference Hybride Nanocomposites and their applications». – К., 2012. – P. 53.

283. Characterization of cooperativity and energetic heterogeneity effects which exert influence on binding sorbates by hybrid materials // I Workshop on Multifunctional Hybrid Materials. Book of abstracts. – Porto Alegre, 2013. – P. 3.

284. A procedure for building models of equilibria on surfaces of hybrid silica-organic materials / A. V. Panteleimonov, Y. Gushikem // Materials of 11th International Conference on the Fundamentals of Adsorption. – Baltimore, 2013. – P. 141.

285. Идентификация аналитов с использованием методов теории нечетких множеств / А. В. Пантелеймонов // IX Всеукр. конф. з аналітичної хімії: тези доповідей. – Донецьк, 2013. – С. 11.

286. Новые электрохимические сенсоры на основе органо-кремнеземных гибридных материалов / О. С. Ткаченко, А. В. Пантелеймонов // IX Всеукр. конф. з аналітичної хімії: тези доповідей. – Донецьк, 2013. – С. 140.

287. Равновесия сорбции хлоридов меди (II) и кобальта (II) кремнеземом, химически модифицированным 1-пропил-3-метилимидазолий хлоридом / Н. О. Онижук, Y. Gushikem, О. С. Ткаченко, А. В. Пантелеймонов // VI Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання». – Х. : ХНУ, 2014. – С. 262.

288. Электрохимические сенсоры на основе органо-кремнеземных материалов для определения нитрит-ионов / О. С. Ткаченко, А. В. Пантелеймонов // Київ. конф. з аналітичної хімії: Сучасні тенденції. – К. : КНУ, 2014. – С. 136.

289. Физико-химические характеристики приповерхностного слоя и сорбционные свойства гибридных материалов на основе кремнезема с закрепленными органическими реагентами / А. В. Пантелеймонов, О. С. Ткаченко, Р. Ю. Ильяшенко, И. В. Христенко, В. В. Иванов, А. Ю. Барабан, Н. О. Онижук, Y. Gushikem, E. V. Benvenuti // XIX Укр. конф. з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7–11 вересня 2014 р. – Одеса, 2014. – С. 13.

290. Рабочий электрод на основе ормосила с закрепленным 1-пропил-3-метилимидазолий хлоридом для вольтамперометрического определения кверцетина, дофамина и аскорбиновой кислоты / Н. О. Онижук, О. С. Ткаченко, Y. Gushikem, А. В. Пантелеймонов // VII Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання». – Х. : ХНУ, 2015. – С. 90.

291. Протолітичні властивості кремнеземних матеріалів, які модифіковані амінофосфоновими кислотами / А. А. Міхралієва, Т. Ю. Семенчук, М. О. Колосов, А. В. Пантелеймонов // VII Всеукр. наук. конф. студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання». – Х. : ХНУ, 2015. – С. 161.

292. Ионнообменные композиты на основе кремнеземов с закрепленными органическими нитрогеновскими группами / О. С. Ткаченко, А. В. Пантелеймонов // Всеукр. конф. з міжнар. участю, присвячена 85-річчю з дня народження академіка НАН України О. О. Чуйка «Хімія, фізика та технологія поверхні»: тези доповідей. – К., 2015. – С. 66.

293. A novel electrochemical sensor based on silica modified with 1-methylimidazolium chloride / О. Tkachenko, M. Onizhuk, A. V. Panteleimonov, Y. Gushikem // Сучасні проблеми електрохімії: освіта, наука, виробництво: зб. наук. пр. – Х. : НТУ «ХПІ», 2015. – С. 70.

294. Heterogeneous surface polarity and acidity of alkyl- and amino-functionalized silica-organic materials / I. V. Khristenko, R. Yu. Iliashenko, A. V. Panteleimonov, О. Tkachenko, A. O. Doroshenko, E. V. Benvenuti // XIV Brazil Brazilian MRS Meeting, September 27 – October 1 2015. – Rio de Janeiro, 2015. – K.OR6.18.

295. Розвиток підходів до моделювання рівноваг в роботах Харківської школи хіміків-аналітиків // Тези доповідей Київ. конф. з аналітичної хімії. Сучасні тенденції. 7–9 жовтня 2015 р. – К., 2015. – С. 17.

296. Sorption and complexing equilibria at the surface of nitrogen containing weakly and strongly basic organo-silica anion exchangers / О. S. Tkachenko, M. O. Onizhuk, A. V. Panteleimonov, E. V. Benvenuti // XVII Brazilian MRS Meeting, September 16 – 20 2018. – Natal, 2018. – T.O3.1.



Краткая информация о соавторах публикаций, авторах воспоминаний и людях на фотографиях

Бабушка по материнской линии. Сафонова Лидия Григорьевна. 25.11.1912, Харьков – 17.02.1994, Харьков.

В 1936 году окончила Харьковский институт инженеров железнодорожного транспорта имени С. М. Кирова по специальности «Эксплуатация железных дорог». Работала на Южной железной дороге на разных должностях; с января 1952 года – заместитель начальника планово-экономического отдела.

Мама. Холина Галина Анатольевна. 24.12.1937, Иркутск – 10.08.2018, Харьков. В 1945 году окончила с золотой медалью среднюю школу № 136, в 1961 году – Харьковский медицинский институт по специальности «Санитария». Трудовую деятельность начала в Кунаевецкой районной больнице (1961–1965). Большую часть жизни проработала на Дорожной санитарно-эпидемиологической станции Южной железной дороги (1965–1994), более 20 лет в должности заведующей отделом. Затем, до выхода на пенсию в 1998 году, в Дорожной поликлинике врачом-инфекционистом. В 1993 году в знак признания долголетней безупречной работы на железнодорожном транспорте и в Управлении Южной железной дороги получила постоянный пропуск ветерана.

Азаренков Николай Алексеевич. Доктор физико-математических наук, профессор, академик НАН Украины, заслуженный деятель науки и техники Украины, проректор по научно-педагогической работе Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Александров Владимир Викторович. Кандидат экономических наук, профессор, директор Каразинской школы бизнеса, в 1999–2016 годах первый проректор Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Аматоре Кристиан (Amatore Christian). Выдающийся химик, действительный член АН Франции.

Антонович Валерий Павлович. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом аналитической химии и физико-химии координационных соединений Физико-химического института имени А. В. Богатского АН Украины (Одесса), входит в президиум Научного совета НАН Украины по проблеме «Аналитическая химия».

Бакиров Виль Савбанович. Доктор социологических наук, профессор, академик НАН Украины, член-корреспондент НАПН Украины, заслуженный деятель науки и техники Украины, ректор Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Бенвенутти Эдилсон (Edilson Valmir Benvenutti). Профессор Федерального университета Риу-Гранди-ду-Сул (Бразилия). Специалист в области неорганической химии и химии наноструктурированных материалов. Основные направления научных исследований – химия гибридных материалов на основе диоксида кремния, метод золь-гельсинтеза, оптические, электрохимические устройства, катализаторы, адсорбенты, сенсоры и биосенсоры.

Бланк Аврам Борисович (1933–2007). Доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Украины, многие годы заведовал отделом аналитической химии функциональных материалов и объектов окружающей среды НТК «Институт монокристаллов» НАН Украины, в 1994–2002 годах заместитель директора этого института, по совместительству долгое время был профессором кафедры химической метрологии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина; входил в президиум Научного совета НАН Украины по проблеме «Аналитическая химия».

Бугаевский Александр Анатольевич (1937–2018). Доктор химических наук, профессор, выпускник кафедры химической метрологии Каразинского университета, на которой впоследствии работал всю жизнь, с 1995 года в должности профессора; научный руководитель кандидатской диссертации Ю. В. Холина.

Вершинин Вячеслав Исаакович. Доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии, заслуженный профессор Омского государственного университета.

Винникова Наталья Анатольевна. Доктор политических наук, доцент философского факультета, Ученый секретарь Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Войлокова Татьяна Ивановна. Учитель химии Харьковской гимназии № 47, в 2012 году руководитель команды Харьковской области на Всеукраинской химической олимпиаде школьников.

Волков Сергей Васильевич (1935–2016). Доктор химических наук, профессор, академик НАН Украины, заслуженный деятель науки и техники Украины, лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники. Вся профессиональная деятельность связана с Институтом общей и неорганической химии, где он прошёл путь от инженера до директора института; многолетний председатель Научного совета НАН Украины по проблемам неорганической химии, членом которого был Ю. В. Холин.

Волочнюк Дмитрий Михайлович. Доктор химических наук, профессор кафедры супрамолекулярной химии Института высоких технологий Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, заведующий отделом химии биологически активных веществ Института органической химии НАН Украины, член жюри Международной Менделеевской олимпиады по химии и Всеукраинской химической олимпиады.

Воробьева Людмила Ивановна. Кандидат биологических наук, доцент, декан биологического факультета (2005–2016), заведующая кафедрой генетики и цитологии (2005–2016) Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Гавриленко Константин Сергеевич. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, председатель жюри Всеукраинской химической олимпиады школьников, преемник Ю. В. Холина на этом посту.

Гирка Игорь Александрович. Доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент НАН Украины, декан физико-технического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Горадзе Анна Владимировна. Заместитель директора Центра связей с общественностью Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Григорович Алексей Владиславович. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ Химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Гушикем Йошитака (Yoshitaka Gushikem). Профессор Государственного университета г. Кампинас (Бразилия). Окончил факультет химии Университета Сан-Паулу (1966) и получил докторскую степень по химии в том же университете (1971). Специалист в области неорганической химии. Получил несколько наград, среди которых: *Premio Zeferino Vaz* (самому продуктивному исследователю); Премия журнала Бразильского химического общества (2003). Почетный доктор Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина. Член Академии наук штата Сан-Паулу (2007); Орден «За научные заслуги» категории «Комендадор» (2008). Действительный член Бразильской академии наук (2009); Медаль Эдуардо Дж. С. Вичи (2009).



Десенко Сергей Михайлович. Доктор химических наук, профессор, заведующий отделом органической и биоорганической химии НТК «Институт монокристаллов», одноклассник Ю. В. Холина, «со-олимпиадник» и друг со школьных времен.

Дончик Ирина Николаевна. Директор Издательства Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Дос Сантос Мириан (Mirian Paula dos Santos). Преподаватель Государственного университета Паулиста Жулио де Мескита Филью (Бразилия). Имеет степень PhD в Государственном университете Кампинаса по неорганической химии (2007). Специалист в области неорганической химии с акцентом на дифракцию рентгеновских лучей, координационные соединения (комплексы переходных металлов) и химию материалов.

Дьячков Сергей Владимирович. Кандидат исторических наук, доцент кафедры истории древнего мира и средних веков Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, директор университетского лицея.

Евлахова Маргарита Дмитриевна. Начальник отдела документации Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Еремин Вадим Владимирович. Доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической химии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова, друг и многолетний соратник Ю. В. Холина по международным химическим олимпиадам.

Жикол Олег Анатольевич. Кандидат химических наук, научный сотрудник Лаборатории компьютерной химии НТК «Институт монокристаллов»; куратор класса на 4 этапе Всеукраинской химической олимпиады школьников.

Завгородний Анатолий Антонович (1958–2012). Кандидат физико-математических наук, доцент, начальник учебной части (1999–2005), декан физического факультета (с 2005 года), заведующий кафедрой физики низких температур (с 2011 года) Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Зайцев Владимир Николаевич. Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Украины. Закончил Киевский национальный университет (1981), стипендиат Британского Совета (Великобритания) и Фулбрайт (США), лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники. С 1991 по 2014 год работал в Киевском национальном университете имени Тараса Шевченко. В настоящее время профессор Папского католического университета Рио-де-Жанейро. Научное сотрудничество с Ю. В. Холином начал с 1986 года, со временем оно переросло в крепкую дружбу. Совместно опубликованы одна монография и много научных статей.

Залюбовский Илья Иванович (1929–2013). Доктор физико-математических наук, профессор, член-корреспондент НАН Украины, Заслуженный деятель науки и техники УССР, лауреат Государственной премии УССР и Государственной премии Украины в области науки и техники, почетный гражданин г. Харькова, проректор по научной работе Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (1967–2013).

Запорожец Ирина Александровна. Выпускница химического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, серебряная медалистка 44 Международной химической олимпиады школьников (США, 2012).

Запорожец Ольга Антоновна (1958–2019). Доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой аналитической химии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко.

Захаров Антон Борисович. Кандидат химических наук, доцент кафедры химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Змий Лилия Николаевна. Кандидат социологических наук, руководитель пресс-службы Центра связей с общественностью Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Золотов Юрий Александрович. Доктор химических наук, профессор, академик РАН, лауреат Государственной премии СССР, заведующий кафедрой аналитической химии химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Зубилин Иван Георгиевич. Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой технической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (1990–2001).

Иванов Владимир Венедиктович. Доктор химических наук, профессор кафедры химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Иванова Наталья Валентиновна. Старший преподаватель кафедры теории культуры и философии науки Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина; директор культурно-просветительского центра современного искусства «Ермилов Центр»; исполнительный директор Ассоциации выпускников, преподавателей и друзей Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Кагановская Татьяна Евгеньевна. Доктор юридических наук, профессор, заслуженный юрист Украины, декан юридического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Кагановский Александр Семенович. Кандидат химических наук, генеральный директор ООО «АС Капитал Менеджмент», член Наблюдательного совета, член правления Ассоциации выпускников, преподавателей и друзей Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Калугин Олег Николаевич. Кандидат химических наук, профессор, декан химического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Камалов Герберт Леонович. Доктор химических наук, профессор, академик НАН Украины, заслуженный деятель науки и техники Украины, лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники; иностранный член Национальной академии наук Армении; заведующий отделом катализа Физико-химического института НАНУ (Одесса).

Карпенко Иван Васильевич. Доктор философских наук, профессор, декан философского факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Катрич Виктор Александрович. Доктор физико-математических наук, профессор, лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, Заслуженный деятель науки и техники; проректор по научной работе Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Колосов Максим Александрович. Кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, член жюри Всеукраинской химической олимпиады в 2002–2017 годах.

Колотилов Сергей Владимирович. Доктор химических наук, заместитель директора по научной работе, заведующий отделом пористых веществ и материалов Института физической химии имени Л. В. Писаржевского НАН Украины, член жюри Всеукраинской химической олимпиады в 1996–2017 годах.

Коняев Дмитрий Сергеевич (1970–2013). Выпускник химического факультета Харьковского государственного университета имени В. Н. Каразина 1992 года, кандидат химических наук. Диссертацию «Методы анализа данных и химической информатики в исследовании комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов» защитил в 1999 году под руководством Ю. В. Холина.

Корнеев Сергей Вячеславович. Кандидат химических наук, заведующий химико-аналитической лабораторией Украинского научно-исследовательского института природных газов (Харьков). Диссертацию «Гибридные кремнезем-органические материалы с иммобилизованными красителями трифенилметанового ряда: получение, физико-химические и комплексообразующие свойства» защитил в 2010 году под руководством Ю. В. Холина.

Коробов Александр Исаакович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (с 2016 г.).



Корсун Александр Николаевич. Научный сотрудник кафедры неорганической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина; член жюри 4 этапа Всеукраинской химической олимпиады школьников.

Котляр Владимир Николаевич. Кандидат химических наук, доцент кафедры химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Кочерга Иван Иванович (1942–2003). Кандидат химических наук, доцент, декан естественно-географического факультета Нежинского государственного университета имени Н. В. Гоголя (1979–2003), председатель жюри Всеукраинской олимпиады школьников по химии (1987–2002); в 2002 году передал этот пост Ю. В. Холину.

Кравченко Владимир Александрович. В 1979–1993 годах научный сотрудник кафедры химической метрологии и кафедры технической химии Харьковского государственного университета имени В. Н. Каразина, много лет работавший в научной группе совместно с Ю. В. Холиным.

Кузьменко Николай Егорович. Доктор физико-математических наук, профессор кафедры физической химии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Кулиш Сергей Николаевич. Доктор педагогических наук, профессор, начальник Службы управления персоналом Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Ларин Василий Иванович. Доктор химических наук, профессор, директор НИИ Химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Лебедь Валентин Ильич. Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (1991–2000), профессор кафедры (2000–2012), профессор-консультант; куратор студенческой группы, в которой учился Ю. В. Холин, оппонент по докторской диссертации.

Либерцайт Петер (Peter Lieberzeit). Профессор кафедры аналитической химии химического факультета Венского университета (Австрия).

Липсон Виктория Викторовна. Доктор химических наук, профессор, лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники; заведующая отделом медицинской химии Института проблем эндокринной патологии НАМН Украины, профессор кафедры органической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина; однокурсница Ю. В. Холина.


Логинова Лидия Павловна. Доктор химических наук, профессор, заведующая кафедрой химической метрологии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (2002–2011); многолетний соавтор Ю. В. Холина.

Лузанов Анатолий Витальевич. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой теоретической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (до 1994 года), ведущий научный сотрудник НТК «Институт монокристаллов».

Лунин Валерий Васильевич (1940–2020). Доктор химических наук, профессор, академик РАН, декан (1992–2018), впоследствии президент (с 2018 года) химического факультета Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Магоссо Эрика (Hérica Aparecida Magosso). Закончила факультет химии Государственного университета Лондрина (2004); получила докторскую степень по неорганической химии в Государственном университете Кампинаса (UNICAMP) в 2008 г. под руководством профессора Йошитаки Гушикема и профессора Юрия Холина. Область интересов: разработка новых адсорбентов. В настоящее время работает адъюнкт-профессором на кафедре химии Федерального университета Санта-Катарины (Бразилия).

Малеева Нели Тимофеевна. Кандидат химических наук, доцент химического факультета Донецкого национального университета; многолетний куратор 11 класса, член жюри Всеукраинской олимпиады школьников по химии (1973–2008).



Мальченко Галина Ивановна. Методист Института инновационных технологий и содержания образования, координатор интеллектуальных соревнований по химии МОН Украины.

Маркова Татьяна Алексеевна. Директор учебного центра методической работы Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Махновский Сергей Сергеевич. Кандидат педагогических наук, председатель профкома студентов, аспирантов и докторантов (2003–2020), заместитель начальника Службы управления персоналом Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Мерный Сергей Алексеевич. Выпускник химического факультета Харьковского государственного университета имени В. Н. Каразина 1992 года, кандидат химических наук, диссертацию «Разработка, верификация и применение моделей, описывающих равновесия сорбции компонентов растворов комплексующими кремнеземами» защитил в 1997 году под руководством Ю. В. Холина.

Мирошник Людмила Владимировна. Кандидат химических наук, доцент кафедры химического материаловедения (до 2012 года включительно).

Мчедлов-Петросян Николай Отарович. Доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАН Украины, заслуженный деятель науки и техники Украины, лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, заведующий кафедрой физической химии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, заслуженный профессор университета.

Назыров Зариф Фятихович. Кандидат физико-математических наук, профессор, заместитель директора учебно-научного Института «Каразинская школа бизнеса», в 2009–2019 годах проректор по научно-педагогической работе Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Недилько Сергей Андреевич. Доктор химических наук, профессор кафедры неорганической химии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко, член жюри Всеукраинской олимпиады школьников по химии.

Онижук Никита Олегович. Выпускник химического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, золотой медалист 45-й Международной химической олимпиады школьников (Россия, 2013).

Орлов Валерий Дмитриевич (1941–2017). Доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки и техники Украины, заведующий кафедрой органической химии (1990–2015), декан химического факультета (1990–2006), заслуженный профессор Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Пантелеймонов Антон Витальевич. Кандидат химических наук, доцент кафедры химического материаловедения, проректор по научно-педагогической работе Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина; диссертацию «Новые хемометрические способы обработки данных аналитического эксперимента» защитил в 2009 году под руководством Ю. В. Холина.

Попель Павел Петрович. Кандидат химических наук, доцент кафедры неорганической химии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко; член жюри Всеукраинской олимпиады школьников по химии.

Попий Ирина Васильевна. Директор центра документации Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Райхардт Кристиан (Reichardt Christian). Известный немецкий химик, профессор Марбургского университета, почётный доктор Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (2009).

Решетняк Елена Александровна. Кандидат химических наук, доцент кафедры химической метрологии Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.



Розанцев Георгий Михайлович. Доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической, органической и аналитической химии Донецкого национального университета имени Василя Стуса.

Русанова Елена Константиновна. Учитель химии Харьковской общеобразовательной школы I-III ступеней № 36 города Харькова, руководитель команды Харьковской области 2015 года на Всеукраинской олимпиаде по химии.

Рыбак-Акимова Елена Валентиновна (1961–2018). Кандидат химических наук, золотая медалистка X Международной химической олимпиады школьников 1978 года, член жюри Всеукраинских химических олимпиад 1982–1991 годов, с 1992 года работала в США.

Рязанцева Анна Павловна (1922–2010). По окончании Второй мировой войны начала работать ассистентом кафедры неорганической химии Каразинского университета; работала на кафедре до выхода на пенсию. Талантливый педагог, много времени и сил отдавала подготовке школьников к олимпиадам по химии. Многие ее воспитанники становились победителями и призерами олимпиад разного уровня.

Садовничий Виктор Антонович. Доктор физико-математических наук, профессор, академик РАН, ректор Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова.

Самойлов Евгений Алексеевич. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник НИИ Химии Харьковского национального Университета имени В. Н. Каразина (до 2020 года), однокурсник Ю. В. Холина.

Семенов Андрей Юрьевич. Выпускник химического факультета Харьковского государственного университета имени В. Н. Каразина 1992 года, кандидат химических наук.

Слета Людмила Алексеевна. Кандидат химических наук, доцент, много лет работала на химическом факультете Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина; соавтор Ю. В. Холина по вопросам подготовки одаренных школьников; в настоящее время проживает в США.

Тарасенко Лолита Николаевна. Инженер I категории кафедры химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Тарасенко Юрий Александрович. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией электрохимии наноматериалов, Институт химии поверхности имени А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины.

Тертых Валентин Анатольевич. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией хемосорбции, Институт химии поверхности имени А. А. Чуйко Национальной академии наук Украины. Оппонент Ю. В. Холина по докторской диссертации.

Ткаченко Анастасия Богдановна. Инженер I категории кафедры химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.


Ткаченко Олег Сергеевич. Кандидат химических наук, доцент кафедры химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Труш Светлана Михайловна. Заместитель главного бухгалтера по бюджету Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина (1984–2017).

Удод Анатолий Николаевич. Кандидат экономических наук, доцент, проректор по экономическим и социальным вопросам Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Усенко Александр Юрьевич. Финансовый директор Торгового дома «Бусел» (Киев); куратор 11 класса на 4 этапе Всеукраинской химической олимпиады школьников.

Фиников Тарас Владимирович. Кандидат исторических наук, доцент. Первый проректор (1993–2003), проректор по международным проектам (2003–2009) Университета экономики и права «Крок»; заместитель министра образования и науки Украины (2009–2010), член Коллегии МОН Украины,



член Аккредитационной Комиссии Украины, член Наблюдательного Совета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, Президент Международного благотворительного фонда «Міжнародний фонд досліджень освітньої політики».

Хвалюк Виктор Николаевич. Кандидат химических наук, доцент химического факультета Белорусского государственного университета, главный наставник национальной сборной команды школьников Белоруссии на Международной химической олимпиаде (IChO).

Христенко Инна Васильевна. Кандидат химических наук, доцент кафедры химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина. Диссертацию «Характеристики реагентов в приповерхностном слое комплексообразующих кремнеземов по данным зондирования поверхности» защитила в 2008 году под руководством Ю. В. Холина.

Челомбитько Тамара Ивановна. Заместитель главного бухгалтера Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Чергинец Виктор Леонидович. Доктор химических наук, профессор, лауреат Государственной премии Украины в области науки и техники, заведующий лабораторией Института сцинтилляционных материалов НАН Украины, однокурсник Ю. В. Холина.

Черный Анатолий Васильевич. Кандидат химических наук, доцент химического факультета Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина, заместитель декана химического факультета (1995–2006).

Чуйко Юлия Ивановна. Специалист Управления качества образования Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина; документальное сопровождение 4 этапа Всеукраинской химической олимпиады школьников; руководитель команды Украины на Международной Менделеевской олимпиаде по химии.

Шевченко Вера Борисовна. Помощник ректора Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Швед Елена Николаевна. Доктор химических наук, профессор кафедры неорганической, органической и аналитической химии, директор учебно-научного центра экспериментальной химии Донецкого национального университета имени Василя Стуса.

Шкумат Анатолий Петрович. Кандидат химических наук, доцент кафедры химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Шудренко Эльвира Яковлевна. Инженер I категории кафедры химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Шуличенко Елена Николаевна. Заведующая лабораторией кафедры химического материаловедения Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Яцимирский Виталий Константинович (1941–2011). Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко. Оппонент Ю. В. Холина по докторской диссертации.