

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені В.Н. КАРАЗІНА

КОРНЄЄВ СЕРГІЙ В'ЯЧЕСЛАВОВИЧ



УДК 544.72+544.03

ГІБРИДНІ КРЕМНЕЗЕМ-ОРГАНІЧНІ МАТЕРІАЛИ З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ
КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИМИ БАРВНИКАМИ ТРИФЕНІЛМЕТАНОВОГО
РЯДУ: ДОБУВАННЯ, ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ
ВЛАСТИВОСТІ

02.00.04 – фізична хімія

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Харків – 2010

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник:

доктор хімічних наук, професор
ХОЛІН ЮРІЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ,
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Міністерства освіти і науки України,
проректор з науково-педагогічної роботи

Офіційні опоненти:

доктор хімічних наук, професор
ТАРАСЕНКО ЮРІЙ ОЛЕКСАНДРОВИЧ,
Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України,
завідувач лабораторії електрохімії вуглецевих та
неорганічних наноматеріалів

кандидат хімічних наук, доцент
ЄЛЬЦОВ СЕРГІЙ ВІТАЛІЙОВИЧ,
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Міністерства освіти і науки України,
доцент кафедри фізичної хімії

Захист відбудеться «14» травня 2010 р. о 16⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61077, м. Харків, пл. Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна (Україна, 61077, м. Харків, пл. Свободи, 4).

Автореферат розісланий «2» квітня 2010 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
кандидат хімічних наук

В.Г. Панченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Органо-кремнеземні гібридні матеріали із закріпленими органічними сполуками, здатними утворювати комплекси з іонами металів, знаходять широке використання, зокрема, як твердофазні аналітичні реагенти. Добути орґано-кремнеземні гібриди можна нековалентним закріпленням реагенту на поверхні кремнезему, силанізацією поверхні кремнезему з можливою подальшою хімічною модифікацією, за допомогою золь–гель синтезу. Ковалентне закріплення органічних реагентів за реакціями силанізації та подальшої хімічної модифікації суттєво змінює їх властивості внаслідок взаємодії прищеплених реагентів із залишковими силанольними групами та енергетичної неоднорідності поверхні. Даних щодо зміни реакційної здатності реагентів іммобілізованих при золь-гель синтезі значно менше. Комплексоутворюючі барвники трифенілметанового ряду при взаємодії з іонами багатьох металів утворюють стійкі комплекси, що є забарвленими або флуоресціюють. Гетерогенізація згаданих барвників відкриває перспективу створення твердофазних аналітичних реагентів для концентрування, виявлення та визначення іонів важких і перехідних металів. Особливий інтерес, з огляду на принципи зеленої хімії, викликають способи закріплення, що уникають багатостадійних процедур та використовують мінімальну кількість реагентів.

Актуальність теми дисертаційної роботи визначається необхідністю а) спрощення методик іммобілізації органічних аналітичних реагентів (як при нековалентному закріпленні, так і при золь-гель синтезі), б) виявлення чинників, що змінюють властивості закріплених реагентів порівняно з нативними аналогами, а також в) потребою у створенні нових твердофазних аналітичних реагентів шляхом гетерогенізації комплексоутворюючих органічних барвників.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дослідження за темою дисертації проводилися на кафедрі хімічного матеріалознавства ХНУ імені В.Н. Каразіна відповідно до НДР № 0103U004212 «Керування хімічними рівновагами в гетерогенних та мікрогетерогенних середовищах, перспективних для тестових та гібридних методів аналізу», відповідно до координаційних планів Наукової ради НАН України з проблеми «Неорганічна хімія», а також за Договором про співробітництво між ХНУ імені В.Н. Каразіна та Університетом штату Сан-Пауло в Кампінасі (Бразилія).

Мета і завдання дослідження: добути орґано-кремнеземні матеріали із закріпленими комплексоутворюючими барвниками трифенілметанового ряду з міцним утримуванням модифікатора та на основі дослідження фізико-хімічних і комплексоутворюючих властивостей цих матеріалів охарактеризувати особливості іммобілізованих реагентів порівняно з нативними аналогами.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі **завдання**:

- опрацювати методику сорбційної іммобілізації трифенілметанових комплексоутворюючих барвників на поверхні кремнезему, що забезпечує стійкість модифікаторів до вимивання, визначити кінетичні і термодинамічні характеристики процесу сорбційної модифікації;
- обрати умови закріплення трифенілметанових барвників за допомогою золь-гель синтезу, що забезпечують високу стійкість матеріалів до вимивання модифікаторів;
- перевірити гіпотезу про зниження впливу енергетичної неоднорідності на перебіг реакцій за участю реагентів, закріплених при золь-гель синтезі, у порівнянні з реакціями на

хімічно модифікованих поверхнях кремнезему. З цією метою дослідити вплив указаних ефектів на протонізацію закріпленої монодентатної основи зі значно простішою будовою, ніж будова трифенілметанових барвників;

- визначити морфологічні характеристики добутих гібридних матеріалів, константи рівноваги реакцій взаємодії іонів металів із закріпленими барвниками, спектральні характеристики іммобілізованих барвників та металокомплексів і на основі одержаних даних дійти висновків щодо впливу іммобілізації на властивості реагентів;
- дослідити можливість застосування добутих гібридних матеріалів для виявлення іонів металів-токсикантів.

Об'єкт дослідження: орґано-кремнеземні гібридні матеріали з іммобілізованими орґанічними реагентами, їхні фізико-хімічні та комплексоутворюючі властивості.

Предмет дослідження: добування гібридних матеріалів із закріпленими ксиленоловим оранжевим (КО) і кальцеїном (КЦ), морфологічні і фізико-хімічні характеристики гібридних матеріалів, взаємодія іонів H^+ та іонів металів із закріпленими реагентами (аніліном, КО, КЦ), спектральні властивості іммобілізованих барвників і металокомплексів.

Методи дослідження: кількісний фізико-хімічний аналіз, електронна спектроскопія дифузного відбиття, скануюча вакуумна електронна спектроскопія, ІЧ-спектроскопія, атомно-абсорбційна спектроскопія, потенціометрія, спектрофотометрія, рентгеноспектральний аналіз, математичні методи параметричної ідентифікації моделей рівноважних систем.

Наукова новизна одержаних результатів. Визначено умови нековалентного сорбційного закріплення та закріплення при золь-гель синтезі ксиленолового оранжевого і кальцеїну, які забезпечують міцне утримування модифікаторів (з матеріалів, добутих сорбційним закріпленням, вимивається до 10 % барвників, з матеріалів, добутих за золь-гель методом, – 0-3.5 %). Встановлено, що сорбцію силікагелями барвників з водних (КО), водно-етанольних (КЦ) розчинів можна описати простою моделлю дифузії з напівнескінченного розчину, в рамках цієї моделі оцінено коефіцієнти дифузії барвників. Високі значення констант рівноваги процесів сорбції КО з розчинів з рН 1.68 ($(2-5) \cdot 10^4$ л·моль⁻¹) і КЦ з розчинів з рН 3.20 (10^5 л·моль⁻¹) вказують на високу спорідненість поверхневих груп силікагелів до барвників. Побудовано адекватні моделі рівноваг протонізації аніліну в складі ксерогелю та зв'язування іонів Cu(II), Zn(II), Pb(II) ксиленоловим оранжевим, що знаходиться у складі гібридних матеріалів. Встановлено, що, на відміну від кремнеземів з хімічно модифікованою поверхнею, для матеріалів з реагентами, закріпленими при золь-гель синтезі, ефекти енергетичної неоднорідності проявляються значно слабше. За даними про спектральні властивості закріплених КО та КЦ та за відомостями про основність аніліну в складі гібридних матеріалів зроблено висновок про те, що і при закріпленні реагентів за золь-гель технологією їхня взаємодія з поверхневими силанольними групами залишається чинником, що визначає відмінність властивостей іммобілізованих сполук від нативних аналогів. Визначено інтервали ненадійності та межі виявлення іонів Cu(II), Zn(II), Pb(II) та їх суми за допомогою хромогенної реакції комплексоутворення іонів металів з іммобілізованим КО, інтервал ненадійності та межу виявлення Cu(II) за тушінням флуоресценції кальцеїну у складі гібридного матеріалу.

Практичне значення одержаних результатів. Опрацьовані в роботі методики добування матеріалів із закріпленими комплексоутворюючими барвниками трифенілметанового ряду є простими і забезпечують високу стійкість барвників до вимивання в умовах експлуатації. Швидка контрастна зміна забарвлення матеріалів з іммобілізованим КО при контакті з розчинами, що містять іони Cu(II) , Zn(II) , Pb(II) , тушіння флуоресценції КЦ при контакті гібридного матеріалу з розчинами солей Cu(II) дозволяють рекомендувати нові матеріали як твердофазні аналітичні реагенти для виявлення іонів металів у розчинах. Навіть без попереднього концентрування, виявлення іонів Cu(II) , Zn(II) у розчинах можливе при їх концентраціях на рівні ГДК.

Доведення того, що добування гібридних матеріалів за золь-гель технологією суттєво знижує ефекти енергетичної неоднорідності закріплених реагентів, спрощує прогнозування властивостей матеріалів на етапі синтезу й вибір оптимальних умов їхнього практичного використання.

Результати досліджень використано у навчальному процесі кафедри хімічного матеріалознавства ХНУ імені В.Н. Каразіна при оновленні змісту навчальної дисципліни „Кількісний фізико-хімічний аналіз комплексоутворення, сорбції та іонного обміну” та при виконанні кваліфікаційних робіт бакалаврів і магістрів, керівником яких був здобувач.

Особистий внесок здобувача. Аналіз літературних даних, синтез та характеристики фізико-хімічних і комплексоутворюючих властивостей матеріалів із закріпленими КО та КЦ, обробку експериментальних даних, побудову моделей, що описують рівноваги та кінетику сорбції, вивчення умов використання матеріалів у тестовому аналізі здобувач виконав особисто. Формулювання мети, постановка задач дослідження, формулювання висновків, узагальнення результатів виконані спільно з науковим керівником проф. Ю.В. Холіним. Автор глибоко вдячний к.х.н. М.В. Борисенко (зав. відділу оксидних нанокompозитів Інституту хімії поверхні імені О.О. Чуйка НАН України), акад. Й. Гушикему та д-ру Ф. Піссетті (Університет штату Сан-Пауло в Кампінасі, Бразилія) за вимірювання площі поверхні; д-ру Ф. Піссетті за вимірювання на електронному скануючому мікроскопі; проф. Е. Бенвенутті та проф. Т. Коста (Федеральний університет штату Ріо Гранде до Сул, Порто-Алегрі, Бразилія) за синтез та визначення морфологічних характеристик матеріалів із закріпленим аніліном; доц. Ю.М. Хорошевському (ХНУ імені В.Н. Каразіна) за проведення експерименту з дослідження протолітичних властивостей закріпленого аніліну; к.х.н. С.О. Мерному (ХНУ імені В.Н. Каразіна) за надання програми для характеристики енергетичної неоднорідності поверхні; Ю.О. Галян, кваліфікаційними роботами якої керував здобувач, за допомогу у виконанні експериментів з аналітичного використання матеріалів із закріпленими КО та КЦ; ст. викл. А.В. Пантелеймонову (ХНУ імені В.Н. Каразіна) за надання програми для визначення параметрів кривих ефективності в задачах тестового виявлення з бінарним відгуком.

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені на міжнародних та українських наукових конференціях: XXI Межд. Чугаевская конф. по коорд. химии (Київ, 2003), XVI та XVII Укр. конф. з неорг. хімії (Ужгород, 2004; Львів, 2008), сесія Наукової ради НАН України з проблеми “Аналітична хімія” (Харьков, 2007), Intern. Conf. “Modern Physical Chemistry for Advanced Materials” (Харків, 2007), XIV Brazilian Meeting on Inorg. Chem. & I Latin American Meeting on Biol. Inorg. Chem. (Фоз-до-Ігуасу, Бразилія, 2008).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 11 наукових праць, з яких 5 статей у наукових фахових виданнях та 6 тез доповідей на наукових конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаних літературних джерел. Робота викладена на 157 сторінках машинописного тексту, містить 29 таблиць, 61 рисунок та бібліографію з 240 посилань.

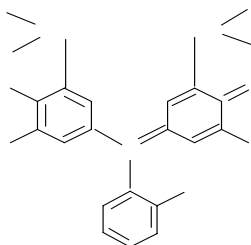
ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** охарактеризовано сучасний стан добування, дослідження та використання гібридних органо-кремнеземних матеріалів, обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету і завдання дослідження, зазначено наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів.

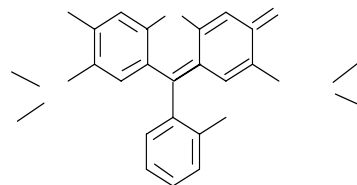
У **першому розділі** наведено огляд літератури, в якому надано загальну характеристику органо-кремнеземних гібридів, обговорено методи їх синтезу, охарактеризовано напрями використання. Обґрунтовано потребу в простих методиках, що забезпечують міцне утримування модифікаторів. Розглянуто стан робіт зі створення і застосування твердофазних аналітичних реагентів.

У **другому розділі** охарактеризовано об'єкти дослідження, реагенти, методики експерименту та обробки результатів. При виборі в якості модифікаторів КО та КЦ (рис. 1) враховували, що комплексоутворення КО з іонами багатьох металів у розчинах відбувається з чітким і контрастним кольоровим переходом, а реакція КЦ з іонами Cu(II) у слабкокислому середовищі супроводжується тушінням яскраво-зеленої флуоресценції. Незважаючи на використання цих барвників при створенні різноманітних гібридних матеріалів, бракує інформації про фізико-хімічні характеристики матеріалів та метрологічні характеристики візуально-тестових аналітичних методик. Матеріал із аніліном, закріпленим при золь-гель синтезі, було обрано з тієї причини, що більша простота дослідження протолітичних властивостей однокислотної основи дозволяє на модельному об'єкті випробувати розрахункові методи та перевірити гіпотези про вплив іммобілізації на властивості модифікатора.

Ксерогелі із закріпленими КО та КЦ добували за методикою¹, в якій були змінені концентрація каталізатора та час визрівання гелю. Проводили гідроліз та поліконденсацію тетраетоксисилану у водно-етанольних розчинах барвників, використовуючи як каталізатор гелеутворення $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$. Після визрівання (3-4 год.) гель висушували за допомогою мікрохвильового випромінювання потужністю 450-850 Вт, подрібнювали та надалі вивчали фракції з діаметром частинок 250–500 мкм.



Ксиленоловий оранжевий



Кальцеїн

Рис. 1. Структурні формули використаних трифенілметанових барвників.

¹ Моросанова Е.И., Великородный А.А., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Патент № 948113454 // Бюл. изобр. – 1999, № 28.

Адсорбцію барвників силікагелями і солей металів гібридними матеріалами вивчали у статичних умовах при 20°C (табл. 1). Досліджено сорбцію КО з водних розчинів з рН 1.68, КЦ з розчину з рН 3.20, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ – з водних розчинів з рН 5.8 (ацетатний буфер). Адсорбцію (N_f , моль·г⁻¹) сорбатів (М) визначали як $N_f = \frac{V \cdot (t(M) - [M])}{m}$, де V – об'єм розчину, л; m – маса наважки сорбенту, г; t(M) і [M] –

початкова й рівноважна молярні концентрації М у розчині відповідно. Вимірювали електронні спектри поглинання забарвлених зразків та за величинами дифузного відбиття ($0 < R < 1$) знаходили значення функції Гуревича-Кубелки-Мунка $F = \frac{(1-R)^2}{2R}$. Процедури

візуального визначення іонів металів відпрацьовували для ксерогелів з питомими концентраціями КО 21 мкмоль·г⁻¹ і КЦ 0.62 мкмоль·г⁻¹ та силікагелю із сорбційно закріпленим КО (18 мкмоль·г⁻¹). У контактні колби з наважками гібридних матеріалів з іммобілізованим КО додавали розчини нітратів Cu(II), Zn(II) та Pb(II) з рН 5.0-5.2, через 15 хв. матеріали відділяли від розчинів, висушували при 105°C та порівнювали їхнє забарвлення із забарвленням „холостого досліду”. Наважки матеріалу із закріпленим КЦ приводили в контакт з розчинами, що містив Cu(II), доводили рН до 3.4, висновок про присутність Cu (II) робили за гасінням жовто-зеленої флуоресценції КЦ.

Кінетику сорбції описували в межах простої моделі сорбції з напівнескінченного розчину², в якій початковий етап сорбції подає рівняння $C(t)/C(0) \approx 1 - 2 \cdot b \cdot \sqrt{t}$, де C(0) – початкова концентрація сорбату, C(t) – концентрація в момент часу t, b – підгоночний параметр, пов'язаний з коефіцієнтом дифузії, константою сорбційної рівноваги та ефективною сорбційною ємністю.

Ідеальну адсорбцію описували рівнянням ізотерми Ленгмюра

$$N_f = t_Q \times \frac{\beta \cdot [M]}{1 + \beta \cdot [M]}, \quad (1)$$

де t_Q – питома концентрація активних сорбційних центрів (ефективна сорбційна ємність, моль·г⁻¹), β – константа сорбційної рівноваги.

Таблиця 1.

Характеристики органо-кремнеземних матеріалів, використаних для сорбції іонів металів

Матеріал	Питома концент- рація барвника, мкмоль·г ⁻¹	Питома поверхня, м ² ·г ⁻¹	Істинна густина, г·см ⁻³	Об'єм пор, см ³ ·г ⁻¹	Частка барвника, що вимива- ється, % ¹
ксерогель– КО	31	688±11	2.21±0.03	2.12±0.02	3.5
ксерогель–КЦ	0.62	703±12	2.19±0.04	2.10±0.03	<1
КО–Сг ²	28	430±10	2.38±0.05	1.27±0.02	9.5
КЦ–Сг	18	450±10	2.33±0.04	1.31±0.03	2.5

¹ При рН 5.8 (КО) и при рН 3.5 (КЦ); ² Сг – силікагель.

Для визначення t_Q і β використовували лінеаризовану форму рівняння (1):

² Zhmud B.V., Pecheniy A.B., Golub A.A. // Functional Materials. – 1995. – V. 2. – № 1. – P. 44–49.

$$\frac{1}{G} = \frac{[M]}{N_f} = \frac{1}{\beta \cdot t_Q} + \frac{1}{t_Q} [M], \quad (2)$$

де G – коефіцієнт розподілу, л·г⁻¹. Для близьких до лінійних залежностей G^{-1} від $[M]$ лінійним методом найменших квадратів (МНК) знаходили коефіцієнти рівняння (2), а за ними – шукані параметри t_Q і β . Окрім рівняння (2), для визначення t_Q і β застосовували нелінійний зважений і незважений МНК. В останньому випадку мінімізували критерій

$$\chi_{\text{эсп}}^2 = \sum_{k=1}^n w_k \xi_k^2, \quad (3)$$

де зважені відхилення $\xi_k = w_k^{1/2} \times (A_k^{\text{розрахунок}} - A_k^{\text{експеримент}})$, A – величина властивості, що вимірюється (N_f або $[M]$), $w_k = 1/\sigma_k^2$ – статистичні ваги, σ_k – стандартне відхилення $A_k^{\text{експеримент}}$. Статистичну адекватність апроксимації моделлю вимірюваних величин $A_k^{\text{експеримент}}$ перевіряли за критерієм χ^2 . Мінімізацією критерію (5) оцінювали параметри і більш складних моделей, в яких, однак, не враховується енергетична неоднорідність реагентів.

Також використовували модель енергетичної неоднорідності поверхні, в якій вважають, що стехіометрично ідентичні сорбційні центри Q можуть мати різну спорідненість до частинок сорбату M . За ізотермами адсорбції знаходили функцію $p(\beta)$ – густину розподілу центрів Q за константами сорбційних рівноваг β . Для розрахунків використовували алгоритм³, призначений для відтворення як широких, так і вузьких розподілів $p(\beta)$. Адекватність моделі оцінювали за значеннями Δ – максимального відхилення $|f^{\text{експеримент}} - f^{\text{розрахунок}}|$, де f – ступінь заповнення сорбційних центрів частинками сорбату. Здатність випробуваного алгоритму знаходити вузькі розподіли $p(\beta)$ в роботі перевірили при описі ізотерм адсорбції, що адекватно відтворювалися рівнянням ізотерми Ленгмюра.

При визначенні метрологічних характеристик тестових процедур візуального виявлення іонів металів спочатку виявляли інтервали концентрацій розчинів солей металів, в яких частина спостерігачів відмічала зміну забарвлення (матеріали з закріпленням КО) або гасіння флуоресценції (матеріали з закріпленням КЦ) після контакту з розчинами солей металів. В цих «інтервалах ненадійності» (Δc) обирали декілька (6–8) концентрацій аналіта (c_i), за результатами опитування незалежних спостерігачів розраховували частоти виявлення

$$P_i^{\text{емп}} = \frac{n_i}{N_i}, \quad \text{де } N_i - \text{загальна кількість випробувань для концентрації } c_k, n_i - \text{число}$$

ствердних відповідей про присутність аналіта, і за отриманими даними будували криві ефективності $P(c)$. Для цього концентраційні залежності $P_i^{\text{емп}}$ апроксимували неспадними обмеженими 0 и 1 функціями (випробували функції розподілів експоненціального, Гауса, Вейбулла та Пуассона). За кривими ефективності знаходили нижню та верхню межі інтервалу ненадійності – концентрації $c_{5\%}$ і $c_{95\%}$ (межа виявлення), для яких $P(c) = 0.05$ и 0.95 відповідно.

У третьому розділі досліджено вплив введення аніліну до складу ксерогелів на протолітичні властивості цієї однокислотної основи. Вивчено рівноваги протонізації

³ Khoroshevskiy Y., Korneev S., Myerniy S., Kholin Y., Pavan F.A., Schifino J., Costa T.M.H., Benvenuti E.V. // J. Col. Interf. Sci. – 2005. – V. 284. – № 2. – P. 424–431.

аніліну в зразках з питомими концентраціями основи 0.71 та 1.30 $\text{ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$ (матеріали 1 та 2) при 25°C . Адсорбція іонів H^+ близька до ідеальної, але при описі сорбції H^+ матеріалом 1 рівнянням (2) виявилось, що коефіцієнт кореляції r дорівнює лише 0.97 (рис. 2), а при сорбції на матеріалі 2 при найвищих значеннях коефіцієнтів розподілу H^+ (найменших $[\text{H}^+]$) спостерігаються систематичні й значні відхилення розрахованих величин $(1/G)$ від експериментальних (рис. 3), що вказує на доцільність урахування енергетичної неоднорідності. Оцінюючи енергетичну неоднорідність молекул аніліну, знаходили функції $p(\lg K_H)$ – густини розподілу груп аніліну за логарифмами констант протонізації. Розподіли були вузькими (рис. 4, 5), а їхні основні максимуми практично співпадали зі значеннями $\lg K_H$, визначеними на основі застосування моделі ідеальної адсорбції (табл. 2). Знайдені оцінки Δ (0.07 для матеріалу 1, 0.08 для матеріалу 2) відтворювалися при значному варіюванні параметрів, що керували роботою алгоритму, що є ознакою адекватності моделі.

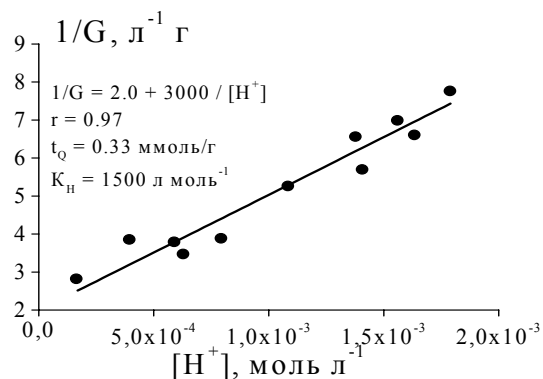


Рис. 2. Залежність $1/G$ від $[\text{H}^+]$ для сорбції іонів H^+ матеріалом 1. Тут і на рис. 3-5 наведено дані для сорбції з розчину з іонною силою (I) $0.096 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ (фоновий електроліт NaNO_3)

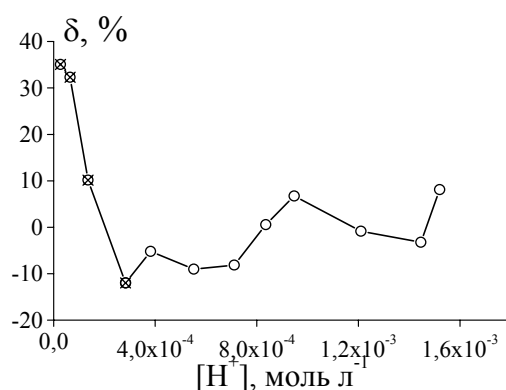


Рис. 3. Залежність δ , % від $[\text{H}^+]$ для сорбції іонів H^+ матеріалом 2,

$$\Delta = \frac{(1/G)_{\text{розрахунок}} - (1/G)_{\text{експеримент}}}{(1/G)_{\text{експеримент}}} \times 100.$$

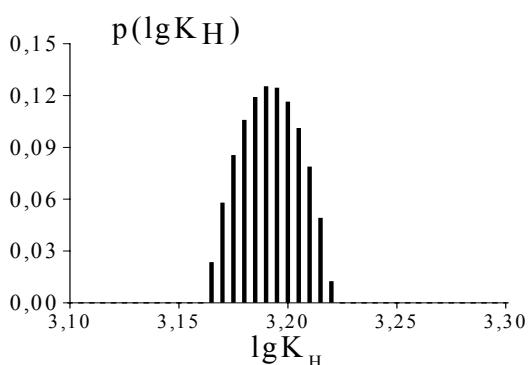


Рис. 4. Розподіл закріплених груп аніліну за $\lg K_H$ для матеріалу 1.

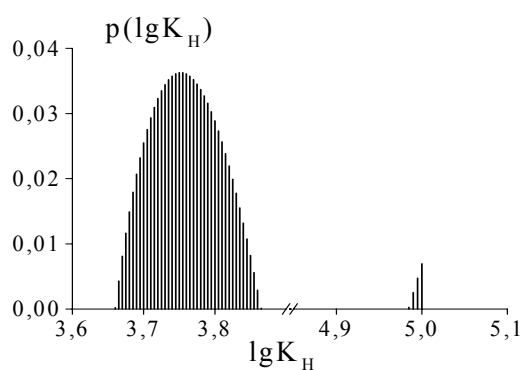


Рис. 5. Розподіл закріплених груп аніліну за $\lg K_H$ для матеріалу 2.

Результати моделювання рівноваг сорбції іонів H^+ матеріалами з іммобілізованим аніліном при $I = 0.096$ моль·л⁻¹ (тут і далі в дужках наведені стандартні відхилення параметрів, $\chi^2_f(5\%) - 5\%$ -ва точка розподілу χ^2 для числа ступенів свободи f)

Модель	Матеріал 1	Матеріал 2
Ідеальна адсорбція		
t_Q , ммоль·г ⁻¹	0.33 (0.03)	0.50 (0.02)
$\lg K_H$	3.19 (0.11)	3.77 (0.07)
Міцне зв'язування протиіонів		
$\lg \sigma_H$	3.18 (0.02)	3.85 (0.03)
$\chi^2_{\text{експ}}$	$6.1 < \chi^2_{f=10}(5\%) = 18.3$	$17.5 < \chi^2_{f=11}(5\%) = 19.7$
Вільна міграція протиіонів		
$\lg \gamma_H$	0.26 (0.08)	1.14 (0.05)
$\chi^2_{\text{експ}}$	$34.4 > \chi^2_{f=10}(5\%) = 18.3$	$25.4 > \chi^2_{f=11}(5\%) = 19.7$

Статистичні ваги розраховано для моделі похибок, за якою стандартні відхилення рН становлять 0.02 (матеріал 1) та 0.04 (матеріал 2).

Одержані результати свідчать про незначну енергетичну неоднорідність поверхні матеріалів із закріпленим аніліном і вказують на суттєву відмінність матеріалів, добутих за золь-гель технологією, від кремнеземів з прищепленими на поверхню аліфатичними амінами, для яких характерні широкі розподіли ($10^3 < K_H < 10^8$).

Протонізація аніліну в складі ксерогелів супроводжується переходом протиіонів NO_3^- з фази розчину у тверду фазу. Розглянуто два граничні випадки –міцна фіксація протиіонів біля заряджених центрів



де Q – анілін, або вільна міграція у приповерхневому шарі $\overline{Q} + H^+ + NO_3^- \xrightarrow{\gamma_H} \overline{QH} + \overline{NO_3^-}$. Гіпотеза про вільну міграцію не дозволяє адекватно відтворити експериментальні дані, тоді як модель міцного зв'язування значно краще описує експеримент (табл. 2). Подібний висновок раніше було зроблено при моделюванні адсорбції H^+ кремнеземами з прищепленими аліфатичними амінами. Термодинамічні константи рівноваги (σ_H^T) реакції (4) оцінили екстраполяцією концентраційних констант σ_H на нульову іонну силу розчину (рис. 6). Оцінити зміну основності аніліну при закріпленні дозволило порівняння значень K_H аніліну у водних розчинах з K_H , знайденими при однакових іонних силах для зразків з різними питомими концентраціями аніліну (рис. 7). При закріпленні аніліну константа протонізації знижується на 1–1.5 порядки, причому зниження тим більше, чим нижче питома концентрація закріпленого реагенту. Як і у випадку кремнеземів з прищепленими амінами, це пояснюється взаємодією іммобілізованої основи з поверхневими силанольними групами, Отже, і у випадку матеріалів, добутих за золь-гель технологією, цей чинник визначає відмінність закріплених реагентів від нативних аналогів.

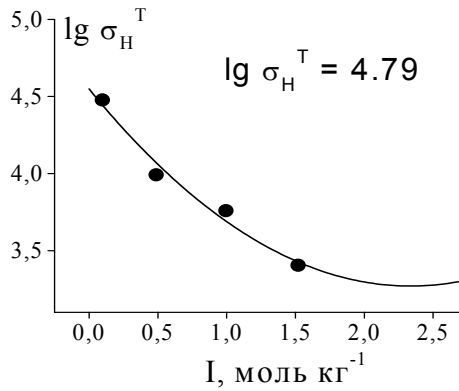


Рис. 6. Залежність $\lg \sigma_H^T$ від іонної сили розчину.

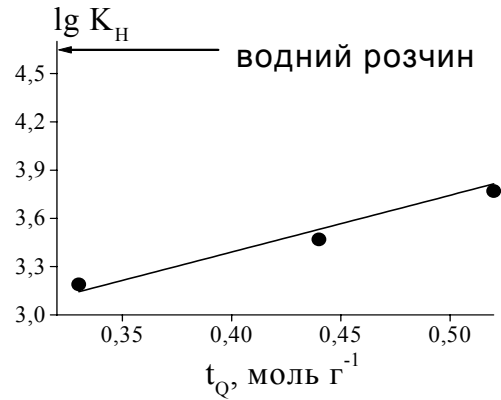


Рис. 7. Залежність $\lg K_H$ від t_Q ($I = 0.096$ моль·л⁻¹)

В четвертому розділі охарактеризовано синтез гібридних матеріалів з іммобілізованими ксленоловим оранжевим і кальцеїном, вплив закріплення на спектральні властивості барвників й описано рівноваги сорбції солей металів гібридними матеріалами. КО сорбційно закріплювали на силікагелі, приготованому з гідрогелю метилкремнієвої кислоти й витриманому 3 год. при 450 °С (СГ I 450), силікагелі «Chemapol» L 5/40, витриманому протягом 3 год. при 450 °С (СГ II 450) та силікагелі «Chemapol» L 5/40, прожареному при 900 °С протягом 2 год. (СГ II 900) (табл. 3). КЦ сорбційно закріплювали на зразку СГ II 900. СГ I 450 мав досить високу ємність до КО (до 17 мкмоль·г⁻¹), але барвник легко вимивався, адсорбція КО зразком СГ II 450 була низькою (до 0.1 мкмоль·г⁻¹).

Таблиця 3.

Морфологічні характеристики силікагелів та матеріалів, добутих сорбційним закріпленням КО і КЦ

Силікагель	Питома поверхня, м ² ·г ⁻¹	Об'єм пор, см ³ ·г ⁻¹	Істинна густина, г·см ⁻³	Частка барвника, що вимивається, %
СГ I 450	117±6	0.87±0.01	2.18±0.01	
СГ II 450	510±12	1.64±0.05	2.17±0.06	
СГ II 900	445±9	1.29±0.02	2.31±0.06	
КО-Сг	430±10	1.27±0.02	2.38±0.05	9.5*
КЦ-Сг	450±10	1.31±0.03	2.33±0.04	2.5**

* При pH 5.8; ** при pH 3.5.

Силікагелі СГ I 450 та СГ II 450 з сорбованим КО було визнано непридатними для використання в якості твердофазних аналітичних реагентів (на низьку спорідненість поверхні немодифікованого силікагелю до КО раніше вказували О.А. Запорожець та співавтори). Зразок СГ II 900 виявився більш перспективним. В його ІЧ-спектрі збереглася вузька смуга поглинання при 3740-3750 см⁻¹ валентних коливань ізольованих силанольних груп, тобто збереглися активні адсорбційні центри. Сорбційна ємність СГ II 900 по відношенню до КО при pH 1.68 складала 28 мкмоль·г⁻¹ (одержали матеріал КО-Сг), до КЦ при pH 3.20 – 18 мкмоль·г⁻¹ (матеріал КЦ-Сг), причому сорбовані барвники досить міцно утримувалися на поверхні (табл. 3). Коефіцієнти дифузії (D) КО з розчинів, визначені за моделлю дифузії з напвнескінченного розчину, виявилися близькими для трьох досліджених зразків силікагелів і мало залежали від початкових концентрацій (C₀) барвника у розчині (рис. 8). Певне зниження (до 7·10⁻¹⁰ м²·с⁻¹) коефіцієнту дифузії КЦ пов'язане, ймовірно, з домінуванням в умовах експерименту (pH 3.2) аніонної форми КЦ H₃L³⁻, тоді як КО в розчині з pH 1.68 знаходився в менш іонізованій H₅L⁻ та нейтральній H₆L формах.

Коефіцієнти дифузії барвників на декілька порядків нижче за коефіцієнти дифузії, що характеризують сорбцію малих іонів хімічно модифікованими кремнеземами.

Лінійність залежності зворотних коефіцієнтів розподілу ($1/G$) від рівноважних концентрацій барвників (приклад наведено на рис. 9) вказує, що адсорбція близька до ідеальної. Як і при вивченні протонізації закріпленого аніліну, оцінки ефективних сорбційних ємностей t_Q та констант умовних сорбційних рівноваг β (табл. 4), знайдені за допомогою різних розрахункових процедур, збігаються в межах похибок визначення.

Розподіл сорбційних центрів за константами сорбційних рівноваг є вузьким, у випадку КО практично зводяться до δ - функції (табл. 5), що узгоджується з ідеальним характером адсорбції. Спорідненість поверхневих центрів до КЦ дещо вище, ніж до КО.

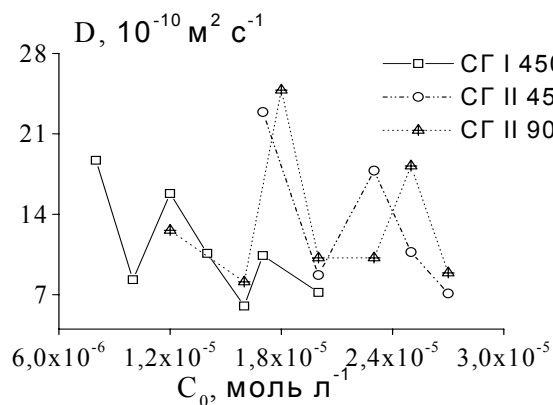


Рис. 8. Залежність коефіцієнтів дифузії КО (D) від початкових концентрацій КО.

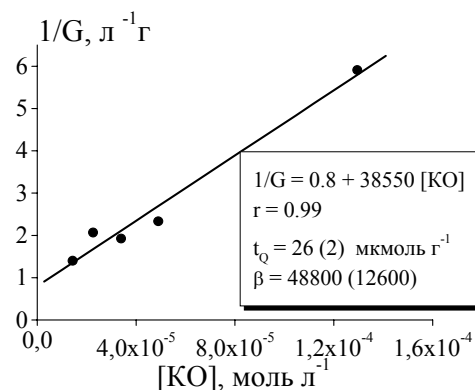


Рис. 9. Залежність $1/G$ від $[KO]$ для зразка СГ II 900.

Таблиця 4.

Результати визначення параметрів рівноваг сорбції КО та КЦ

Сорбат	Сорбент	t_Q , мкмоль·г ⁻¹	$\lg \beta$	$\chi^2_{\text{експ}} (\chi^2_f(5\%))$
КО	СГ I 450	25 (2)	4.3 (0.3)	4.6 (12.6)
	СГ II 900	28 (2)	4.65 (0.14)	5.7 (11.1)
КЦ	СГ II 900	18 (3)	5.15 (0.3)	5.3 (7.8)

При призначенні статистичних ваг приймали, що відносні стандартні відхилення значень адсорбції дорівнюють 5 %.

Таблиця 5.

Опис рівноваг сорбції барвників матеріалом СГ II 900 в моделі енергетичної неоднорідності

Сорбат	t_Q , мкмоль г ⁻¹	Інтервал $\lg \beta$	Частка центрів, %	Δ
КО	28	4.62–4.64	100	0.06
КЦ	18	4.9–5.1	53	0.03
		5.1–5.3	47	

Найбільш міцного утримання барвників досягнуто при використанні золь-гель технології (табл. 6), причому вдається закріпити до 88 мкмоль·г⁻¹ КО та 44 мкмоль·г⁻¹ КЦ. Електронні мікрофотографії ксерогелів із закріпленим КО демонструють близьку до сферичної геометрію частинок та близькість їх за розмірами (рис. 10). На стійкість барвників до вимивання з ксерогелів впливає, насамперед, кількість введеного до реакційної суміші каталізатора гелеутворення $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$ (рис. 11). Крім того, значущими є потужність мікрохвильового випромінювання, що використовується для висушування гелю, та рН робочого розчину.

Таблиця 6.

Характеристики гібридних матеріалів, добутих за золь-гель технологією і використаних для сорбції іонів металів

Матеріал	Питома концентрація барвника, мкмоль·г ⁻¹	Питома поверхня, м ² ·г ⁻¹	Істинна густина, г·см ⁻³	Об'єм пор, см ³ ·г ⁻¹	Частка барвника, що вимивається, %
ксерогель-КО	31	688±11	2.21±0.03	2.12±0.02	3.5*
ксерогель-КЦ	0.62	703±12	2.19±0.04	2.10±0.03	<1**

* При рН 5.8; ** при рН 3.5.

При проведенні золь-гель синтезу можна добути матеріали, придатні до багаторазового використання як сорбентів іонів металів (до 20 циклів сорбції-десорбції). Підвищену стійкість включених до складу ксерогелів барвників до вимивання можна пояснити їх міцною фіксацією при стискуванні пор, що відбувається при видаленні води та спирту в процесі висушування гелю.

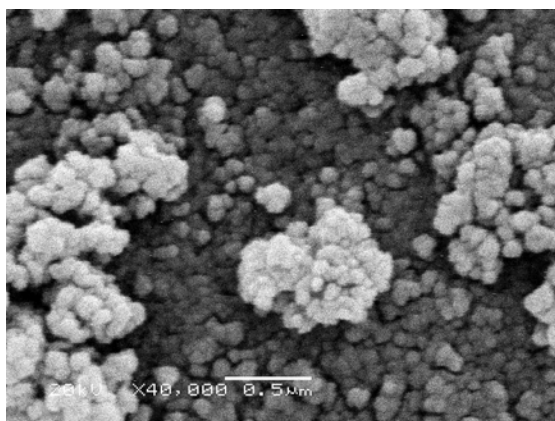


Рис. 10. Електронна мікрофотографія матеріалу із закріпленим КО (питома концентрація 7.6 мкмоль·г⁻¹).

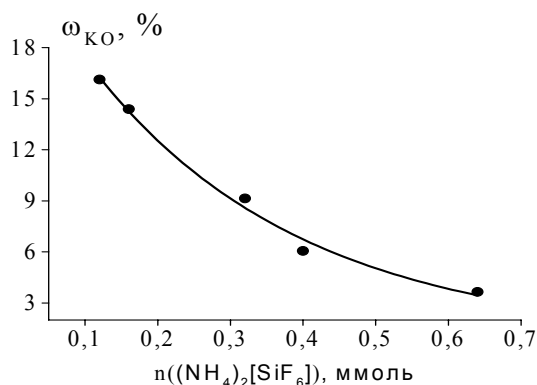


Рис. 11. Залежність частки КО (ω_{КО},%), що вимивається з ксерогелю при рН 5.8, від кількості речовини (NH₄)₂[SiF₆] у реакційній суміші.

Спектри поглинання барвників (рис. 12), закріплених сорбційно або при золь-гель синтезі, при близьких питомих концентраціях барвників відрізняються мало. При розкладанні спектрів закріпленого КО на Гаусові складові виділяються смуги поглинання з максимумами при 405-430 нм (форми барвника H₄L²⁻ та H₃L³⁻) та 525-570 нм (H₂L⁴⁻). Порівняно зі спектрами КО у водних розчинах спостерігаються гіпсохромні зсуви. Спектри поглинання закріпленого КЦ також можна розкласти на дві Гаусові складові. Перша широка смуга демонструє максимум при 400-440 нм, а друга – при 470-480 нм. Оскільки в спектрі поглинання КЦ у водному розчині з рН 3.2 наявні смуги поглинання з максимумами при 454 и 474 нм, можна зробити висновок, що закріплення КЦ приводить до гіпсохромного зсуву максимуму короткохвильової смуги. Поява у спектрах поглинання іммобілізованого КО довгохвильового плеча, викликаного поглинанням форми H₂L⁴⁻, яка домінує у водних розчинах при рН > 7 та проявляється у спектрах при рН > 5, вказує на те, що властивості середовища у приповерхневому шарі сприяють підвищенню ступінчастих констант дисоціації барвника. Гіпсохромні зсуви у спектрах поглинання КО та КЦ, закріплених за золь-гель технологією та сорбційно, є ознакою взаємодії барвників з

поверхневими силанольними групами, яка виступає чинником, що визначає відмінність властивостей закріплених барвників й аналогів у розчинах.

КО в складі гібридних матеріалів зберігає високу спорідненість до іонів Cu(II), Zn(II), Pb(II), утворення комплексів з якими супроводжується різким зростанням поглинання при ~ 580 нм (рис. 13). Модель ідеальної сорбції задовільно відтворює рівноваги сорбції лише Cu(II), тоді як для Zn(II) та Pb(II) вона є неадекватною (табл. 7). В моделі енергетичної неоднорідності розраховували розподіл сорбційних центрів матеріалів КО-Сг та ксерогель-КО за логарифмами умовних констант сорбційних рівноваг (рис. 14, 15). Результати моделювання свідчать про подібність густин розподілу $p(\lg \beta)$ для вивчених матеріалів. У випадку сорбції Cu(II) розподіл, фактично, відсутній, що підтверджує ідеальний характер сорбції. Але й у випадку сорбції Zn(II) і Pb(II) розподіли не є широкими, тобто ефекти енергетичної неоднорідності виражені досить слабо.

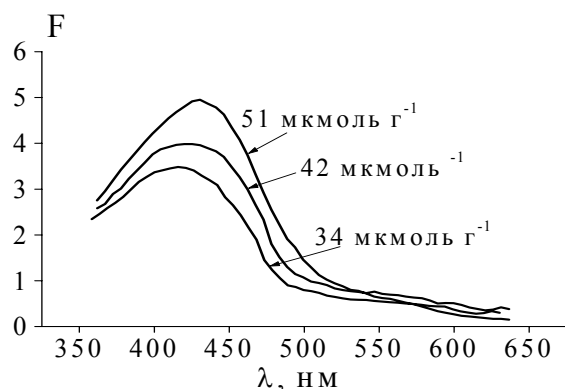


Рис. 12. Спектри поглинання КО в складі ксерогелів.

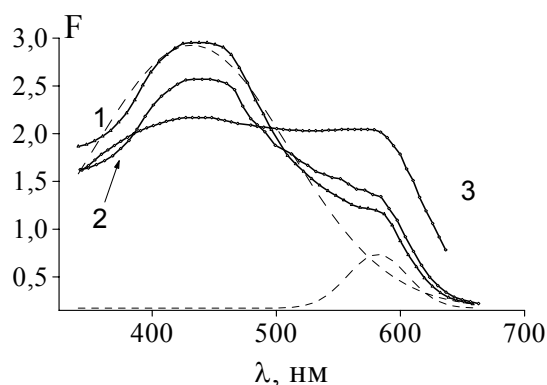


Рис. 13. Спектри поглинання матеріалу КО-Сг з сорбованими іонами Cu(II) ($6.2 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ — 1, $9.4 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ — 2) та Pb(II) ($0.42 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ — 3)

Таблиця 7.

Опис сорбції іонів металів гібридними матеріалами на основі мінімізації критерію (3)

Іон металу	$\lg \beta$		$\chi^2_{\text{експ}} (\chi^2_{f=N-1} (5\%))$	
	КО-Сг	ксерогель-КО	КО-Сг	ксерогель-КО
Cu(II)	4.39 (0.02)	4.51 (0.02)	2.3 (11.1)	0.8 (9.5)
Zn(II)	4.51 (0.09)	4.42 (0.06)	16.5 (11.1)	26.9 (9.5)
Pb(II)	3.97 (0.15)	4.57 (0.20)	75.2 (11.1)	129 (9.5)

В якості властивості, що апроксимується моделлю, обрано адсорбцію N_f , при призначенні статистичних ваг приймали, що відносне стандартне відхилення $s_r(N_f) = 0.05$.

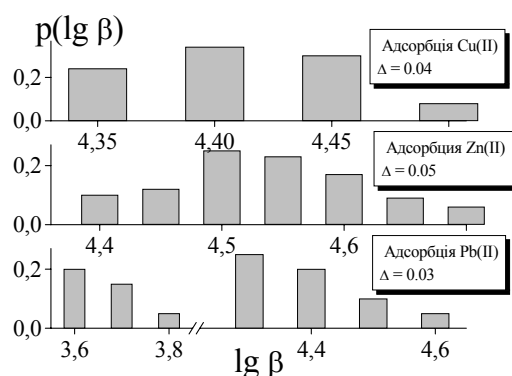


Рис. 14. Розподіл сорбційних центрів матеріалу КО–Сг за логарифмами умовних констант сорбційних рівноваг.

При вивченні рівноваг сорбції Cu(II) матеріалом ксерогель-КЦ, внаслідок високого рівня випадкових помилок при вимірювання адсорбції з розведених (1-20 мкмоль·л⁻¹) розчинів, вдалося лише приблизно оцінити умовну константу сорбційної рівноваги: $\lg \beta \geq 5$.

Дослідили можливість візуального тестового виявлення іонів Cu(II), Zn(II), Pb(II) та їх суми (при рівних масових концентраціях) при рН 5.0-5.2 за допомогою силікагелю із закріпленим КО (18 мкмоль·г⁻¹) та ксерогелем з питомою концентрацією КО 21 мкмоль г⁻¹. Також дослідили можливість використання матеріалу ксерогель-КЦ для визначення Cu(II) при рН 3.4 за гасінням жовто-зеленої флуоресценції КЦ. Межі інтервалів ненадійності для визначення Cu(II) і Zn(II) практично співпадають, а для Pb(II) інтервал ненадійності ширше, $\varsigma_{95\%}$ помітно вищі, ніж для Cu(II) і Zn(II) (табл. 8). Це можна пояснити меншою контрастністю хромогенної реакції комплексоутворення КО з Pb(II). Межі виявлення Cu(II) і Zn(II) знаходяться на рівні ГДК цих металів у водах. Концентрування проб з використанням тест-концентраторів або проточних пристроїв дозволить значно знизити межі виявлення іонів металів.

Таблиця 8.

Інтервали ненадійності та межі виявлення аналітів.

Аналіт	Межі інтервалу ненадійності (Δc , мг·л ⁻¹)	$\varsigma_{95\%}$, мг·л ⁻¹
Ксерогель-КО		
Cu(II)	0.2 – 0.7	0.6
Zn(II)	0.2 – 0.7	0.6
Pb(II)	1.2 – 1.9	1.7
Cu(II) + Zn(II) + Pb(II) *	0.4 – 1.0	1.0
Матеріал з сорбційно закріпленим КО		
Cu(II)	0.5 – 0.8	0.7
Zn(II)	0.5 – 0.9	0.8
Pb(II)	1.4 – 2.1	2.0
Cu(II) + Zn(II) + Pb(II) *	0.6 – 1.2	1.1
Ксерогель-КЦ		
Cu(II)	0.02 – 1.0	1.0

* Сума рівних масових концентрацій.

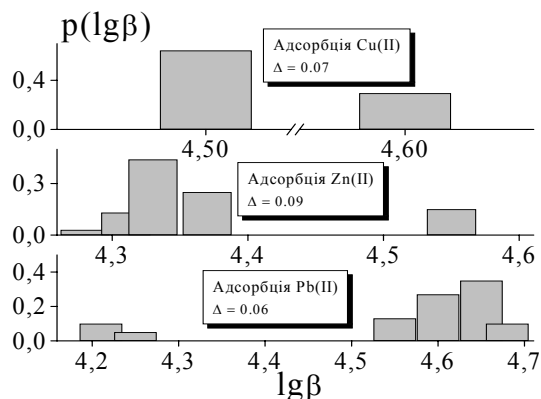


Рис. 15. Розподіл сорбційних центрів матеріалу ксерогель–КО за логарифмами умовних констант сорбційних рівноваг.

ВИСНОВКИ

В роботі розв'язано актуальне наукове завдання *добування* нових орґано-кремнеземних матеріалів з іммобілізованими комплексоутворюючими барвниками трифенілметанового ряду, *визначення* їхніх фізико-хімічних і сорбційних властивостей та *характеристики* чинників, що впливають на стан реагентів у складі гібридних матеріалів.

1. На основі аналізу літературних даних встановлена доцільність розробки процедур нековалентного (сорбційного) закріплення і закріплення за допомогою золь-гель технології комплексоутворюючих барвників трифенілметанового ряду ксиленолового оранжевого та кальцеїну для створення орґано-кремнеземних гібридних матеріалів, що мають спорідненість до іонів перехідних та важких металів, характеризуються міцним утримуванням орґанічних модифікаторів і перспективних для використання в якості твердофазних аналітичних реагентів. Встановлено, що фактори, які визначають зміну комплексоутворюючих властивостей орґанічних модифікаторів при їх закріпленні в процесі золь-гель синтезу, не охарактеризовані. На цій основі сформована ціль та наукові завдання роботи.

2. Сорбція ксиленолового оранжевого та кальцеїну з водних (водно-етанольних) розчинів кремнеземами є ідеальною, константи рівноваги сорбції складають $(2-5) \cdot 10^4$ л·моль⁻¹ (КО) і 10^5 л·моль⁻¹ (КЦ), що вказує на високу спорідненість поверхневих груп кремнеземів до барвників. Кінетику сорбції описує проста (з одним підгінним параметром) модель дифузії з напівнескінченного розчину. Максимальні значення коефіцієнтів дифузії барвників складають $2.5 \cdot 10^{-9}$ м²·с⁻¹ і $7.4 \cdot 10^{-10}$ м²·с⁻¹ для КО і КЦ відповідно. Знайдено умови добування гібридних матеріалів з сорбційно закріпленими барвниками, що забезпечують вимивання при рН 5.8 до 10 % КО та при рН 3.5 – до 2.5 % КЦ.

3. За золь-гель технологією в гібридні матеріали можна ввести до 90 мкмоль·г⁻¹ КО та до 45 мкмоль·г⁻¹ КЦ. Ключовим фактором, що впливає на міцність утримування орґанічного модифікатора, є кількість каталізатора гелеутворення (гексафторсилікату амонію). В оптимальних умовах вдається отримувати матеріали, з яких у статичних умовах кальцеїн практично не вимивається, а частка ксиленолового оранжевого, що вимивається, не перевищує 3.5 %.

4. При вивченні реакцій реагентів, що знаходяться у складі ксерогелів (протонізація аніліну; взаємодія з іонами металів ксиленолового оранжевого), встановлено, що ефекти енергетичної неоднорідності проявляються слабо (у ряді випадків – повністю відсутні). Це відрізняє гібридні матеріали, добуті золь-гель методом, від більшості кремнеземів з хімічно модифікованою поверхнею та є фактором, що спрощує вибір оптимальних умов використання матеріалів у сорбційному концентруванні/розділенні іонів металів.

5. Спектри поглинання барвників, закріплених з використанням золь-гель технології і сорбційно, при близьких концентраціях барвників відрізняються несуттєво, що свідчить про подібні механізми утримування барвників в матеріалах різного типу. В спектрах іммобілізованих КО та КЦ відмічено гіпсохромні зсуви максимумів поглинання, пов'язані зі зміною мікрооточення частинок барвників. Ці спектральні дані, а також аналіз змінювання констант протонізації аніліну після закріплення дозволяють зробити висновок

про те, що взаємодія органічних модифікаторів з поверхневими силанольними групами залишається фактором, який змінює властивості реагентів при їх переході з розчинів на поверхню.

6. Барвники, введені до складу гібридних матеріалів, зберігають високу спорідненість до іонів Cu(II), Zn(II), Pb(II) й утворюють з ними стійкі комплексні сполуки (умовні константи рівноваги сорбції іонів металів складають 10^4 - 10^5 л·моль⁻¹). Сорбція Cu(II) матеріалами з закріпленням КО близька до ідеальної, на сорбцію Zn(II) і Pb(II) впливають ефекти енергетичної неоднорідності, виражені, однак, суттєво слабше, ніж у випадку кремнеземів, хімічно модифікованих основами.

7. Матеріали із закріпленням КО можуть використовуватися як твердофазні аналітичні реагенти для візуального виявлення Cu(II), Zn(II), Pb(II) та їх суми у водах. Матеріал з іммобілізованим КЦ можна застосовувати для виявлення іонів Cu(II) за тушінням флуоресценції барвника. Для процедур тестового виявлення без концентрування проб межі виявлення іонів металів складають ~ 1 мг л⁻¹, для Cu(II) і Zn(II) знаходячись на рівні ГДК.

Список опублікованих праць за темою дисертації

1. Корнеев С. В. Сорбционная иммобилизация ксиленолового оранжевого на поверхности силикагеля и физико-химические свойства гибридного материала / **С. В. Корнеев**, Ю. В. Холин // Вісник Харківського нац. ун-ту. Хімія. – 2003. – № 596, вип. 10 (33). – С. 175–181.

2. A mathematical simulation of H⁺ ion chemisorption by anilinepropylsilica xerogels / Y. Khoroshevskiy, **S. Korneev**, S. Myerniy, Y.V. Kholin, F. A. Pavan, J. Schifino, T. M. H. Costa, E. V. Benvenuti // J. Col. Interf. Sci. – 2005. – V. 284. – P. 424–431. *Здобувач виконав моделювання рівноваг за участю закріпленого аніліну, визначив вплив різних чинників на властивості аніліну, брав участь у формулюванні висновків та написанні статті.*

3. Корнеев С. В. Физико-химические и сорбционные свойства гибридного материала, полученного иммобилизацией ксиленолового оранжевого на поверхности кремнезема / **С. В. Корнеев**, Ю. В. Холин // Журн. прикл. химии. – 2005. – Т. 78, вып. 1. – С. 73–78.

4. Корнеев С. В. Визуальное обнаружение Cu(II), Zn(II), Pb(II) с помощью гибридного материала, полученного сорбционной иммобилизацией ксиленолового оранжевого на силикагеле / **С. В. Корнеев**, Ю. В. Холин, Ю. А. Галян // Вісник Харківського нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – № 669, вип. 13 (36). – С. 125–127. *Здобувач виконав експеримент, обробив його дані, керував роботою студентки Ю.О. Галян, брав участь у формулюванні висновків та написанні статті.*

5. Органо-кремнеземные материалы с иммобилизованными ксиленоловым оранжевым и кальцеином: получение, физико-химические свойства, обнаружение ионов металлов / Ю. В. Холин, **С. В. Корнеев**, И. В. Христенко, F. Pissetti, Y. Gushikem // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – Т. 3, № 1. – С. 64–74. *Здобувач здійснив синтез матеріалів, вивчив їхні фізико-хімічні та комплексоутворюючі властивості, умови аналітичного застосування, сформулював висновки, підготував текст публікації.*

6. Особенности комплексообразования на поверхности и в матрицах гибридных материалов и в микрогетерогенных средах / Ю. В. Холин, 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. Чугаевская конф. по коорд. химии, 10-13 июня, 2003 г.: тезисы докл. – Киев, 2003. – С. 398–399. *Здобувачу належить обговорення особливостей перебігу реакцій комплексоутворення за участю реагентів у матрицях гібридних матеріалів.*

7. Корнеев С. В. Модификация поверхности силикагеля ксиленоловым оранжевым / С. В. Корнеев, Ю. В. Холин // XVI Укр. конф. з неорг. хімії, 20-24 вересня, 2004 р.: тези доп. – Ужгород, 2004. – С. 264–265.

8. Корнеев С. В. 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, Ю. В. Холин // Аналітична хімія: Сесія Наукової ради НАН України: присв. 40 річчю з дня заснув. каф. хім. метрології Харк. нац. у-ту ім.В.Н. Каразіна, 14-17 травня, 2007 р: тези доп. – Харків, 2007. – С. 12. *Здобувачу належить синтез матеріалів, характеристика їхніх сорбційних властивостей та метрологічних характеристик методик тестового аналізу.*

9. Kholin Yu. Silica based materials with immobilized calcein / Yu. Kholin, S. Korneev // Modern Physical Chemistry for Advanced Materials (MPC'07): Intern. Conf. devoted to the 100th anniversary of the birth of professor Nikolai Izmailov, June 26-30, 2007: abstract. – Kharkiv, 2007. – P. 246.

10. Kholin Y. V. Silicas with immobilized xylenol orange and calcein: preparation, complexing properties and analytical use / Y. V. Kholin, S. Korneev, I. Khristenko // XIV Brazilian Meeting on Inorg. Chem. & I Latin American Meeting on Biol. Inorg. Chem., Aug. 21- Sept. 4, 2008 – Foz do Iguacu, 2008: abstract. – P. 62. *Здобувач тлумачив спектральні характеристики закріплених барвників і металокомплексів, визначив особливості комплексоутворення у складі гібридних матеріалів, брав участь у підготовці публікації.*

11. Органо–кремнеземные гибридные материалы: получение золь–гель методом, физико–химические и комплексообразующие свойства / Ю. В. Холин, С. В. Корнеев, И. В. Христенко, Y. Gushikem, H. A. Magosso // XVII Укр. конф. з неорг. Хімії: за участю іноземних вчених присвячена 90-річчю заснування Національної академії наук України, 15-19 вересня, 2008 р.: тези доп. – Львів, 2008. – С. 15. *Здобувач обговорив умови синтезу матеріалів та впливу закріплення на спектри барвників та комплексів іонів металів, брав участь у підготовці публікації.*

АНОТАЦІЯ

Корнеев С.В. Гібридні кремнезем-органічні матеріали з іммобілізованими комплексоутворюючими барвниками трифенілметанового ряду: добування, фізико-хімічні та комплексоутворюючі властивості. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, Харків, 2010.

В роботі вивчено властивості гібридних матеріалів із закріпленими ксиленоловим оранжевим та кальцеїном, добутих сорбційною іммобілізацією на поверхні силікагелю та за золь-гель технологією. Для добування гібридних матеріалів з мінімальним вимиванням органічного модифікатора доцільно застосовувати золь-гель синтез. Встановлено, що

вирішальний вплив на стійкість закріплення модифікатора чинить концентрація каталізатора гелеутворення. Визначено фізико-хімічні характеристики процесів сорбції барвників силікагелями та іонів металів гібридними матеріалами, вивчено спектральні характеристики матеріалів із закріпленими барвниками та металокомплексами. Підтверджено гіпотезу про суттєве зниження впливу ефектів енергетичної неоднорідності на перебіг реакцій протонізації аніліну у складі ксерогелю та утворення металокомплексів закріпленого ксиленолового оранжевого порівняно з кремнеземами, хімічно модифікованими слабкими органічними основами. Встановлено, що взаємодія іммобілізованих реагентів із поверхневими силанольними групами залишається чинником, який визначає відмінність властивостей закріплених реагентів і нативних аналогів. Показано можливість застосування добутих органо-кремнеземних матеріалів як твердофазних аналітичних реагентів.

Ключові слова: органо-кремнеземні гібридні матеріали, сорбція, золь-гель синтез, константи рівноваги, протонізація, анілін, ксиленоловий оранжевий, кальцеїн.

АННОТАЦИЯ

Корнеев С.В. Гибридные кремнезем-органические материалы с иммобилизованными красителями трифенилметанового ряда: получение физико-химические и комплексообразующие свойства.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина, Харьков, 2010.

В работе изучены свойства гибридных материалов с закрепленными ксиленоловым оранжевым (КО) и кальцеином (КЦ), полученных сорбционной иммобилизацией и золь-гель синтезом. Сорбция ксиленолового оранжевого и кальцеина из водных (водно-этанольных) растворов кремнеземами является идеальной, константы равновесий сорбции составляют $(1-5) \cdot 10^4$ л·моль⁻¹ (ксиленоловый оранжевый) и 10^5 л·моль⁻¹ (кальцеин). Для описания кинетики сорбции красителей можно использовать простую (с одним подгоночным параметром) модель диффузии из полубесконечного раствора. Максимальные значения коэффициентов диффузии красителей составляют $2.5 \cdot 10^{-9}$ м²·с⁻¹ и $7.4 \cdot 10^{-10}$ м²·с⁻¹ для КО и КЦ, соответственно. Получены гибридные материалы, из которых в условиях эксплуатации вымывается до 10 % сорбированного КО (при pH 5.8) и до 2.5 % сорбированного КЦ (pH 3.5).

Для получения гибридных материалов с прочным удерживанием органических модификаторов использован золь-гель синтез. Основное влияние на устойчивость модификаторов к вымыванию оказывает концентрация катализатора гелеобразования (гексафторосиликата аммония). В оптимальных условиях удастся получать материалы, из которых в статических условиях КЦ практически не вымывается, а доля вымываемого КО не превышает 3.5 %.

Определены физико-химические характеристики процессов сорбции красителей силікагелями та іонів Cu(II), Zn(II), Pb(II) гібридними матеріалами. Изучены спектральные характеристики материалов с закрепленными красителями и металокомплексами. При близких удельных концентрациях закрепленных красителей спектры поглощения материалов, полученных сорбционным закреплением красителей и по золь-гель технологии, отличаются мало, что свидетельствует о сходстве механизмов удерживания красителей. В спектрах иммобилизованных КО и КЦ отмечены гипсохромные сдвиги максимумов поглощения, связанные с изменением микроокружения красителей. Эти спектральные

данные, а также анализ изменения констант протонизации анилина после закрепления, указывают, что взаимодействие органических модификаторов с поверхностными силанольными группами остается фактором, определяющим отличие свойств закрепленных реагентов и нативных аналогов.

Подтверждена гипотеза о существенном снижении влияния энергетической неоднородности на протекание реакций протонизации анилина в составе ксерогеля и образования комплексов КО с ионами металлов по сравнению с реакциями на поверхности химически модифицированных кремнезёмов. Это существенно отличает гибридные материалы, полученные золь-гель методом, от большинства кремнезёмов с химически модифицированной поверхностью и является фактором, упрощающим выбор оптимальных условий использования материалов в сорбционном концентрировании/разделении ионов металлов.

Введенные в состав гибридных материалов красители способны к образованию устойчивых интенсивно окрашенных (комплексы КО с Cu(II), Zn(II), Pb(II)) или флуоресцирующих (комплекс КЦ с Cu(II)) комплексных соединений. Условные константы равновесия сорбции ионов металлов составляют 10^4 - 10^5 л·моль⁻¹. Благодаря этому, материалы с закрепленным КО могут использоваться в качестве твердофазных аналитических реагентов для визуального обнаружения Cu(II), Zn(II), Pb(II) и их суммы в водах, а материал с иммобилизованным кальцеином можно применять для обнаружения ионов Cu(II) по тушению флуоресценции красителя. Определены интервалы ненадежности и пределы обнаружения ионов Cu(II), Zn(II), Pb(II) и их суммы с помощью хромогенной реакции комплексообразования ионов металлов с иммобилизованным КО, интервал ненадежности и предел обнаружения Cu(II) по тушению флуоресценции кальцеина в составе гибридного материала. В случае использования процедур тестового обнаружения без концентрирования проб пределы обнаружения ионов металлов составляют ~ 1 мг·л⁻¹, для Cu(II) и Zn(II), находясь на уровне ПДК.

Ключевые слова: органо-кремнеземные гибридные материалы, сорбция, золь-гель синтез, константы равновесия, протонизация, анилин, ксиленоловый оранжевый, кальцеин.

SUMMARY

Korneev S.V. Hybrid silica-organic materials with immobilized triphenylmethane dyes: obtaining, physicochemical and complexing property. – Manuscript. The thesis for a candidate's degree in chemical sciences by speciality 02.00.04 – physical chemistry. – V.N. Karazin Kharkiv National University, Kharkiv, 2010.

Hybrid materials with immobilized xylenol orange and calcein were obtained by sorption immobilization and sol-gel synthesis. Sorption of xylenol orange and calcein from water (water-ethanol) solutions by silica is of ideal character, the equilibrium constants being $(1-5) \cdot 10^4$ L·mol⁻¹ (xylenol orange) and 10^5 L·mol⁻¹ (calcein).

Sol-gel synthesis was used to obtain hybrid materials with minimum leaching of organic modifiers. The concentration of gel formation catalyst (ammonium hexafluorosilicate) affects predominantly the stability of modifiers to leaching. From materials obtained at the optimal conditions of synthesis, calcein is not leached, and the amount of leached xylenol orange does not exceed 3.5 %.

Physico-chemical characteristics of sorption processes of dyes by silica and Cu(II), Zn(II), Pb(II) ions by hybrid materials were determined. The spectral data of materials with immobilized dyes and complex compounds were studied too. In the case of materials obtained by the sol-gel

method, effects of energetic heterogeneity were found to be rather weak as compared with reactions on surfaces of chemically modified silicas. The interaction of immobilized reagents with surface silanol groups was concluded to remain the important factor which gives rise to difference between properties of immobilized reagents and their native analogs. The possibility to use the obtained materials for visual test detection of Cu(II), Zn(II), Pb(II) ions in solutions was shown. The detection limits for procedures of test detection are $\sim 1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ without probe concentrating, being for Cu(II) and Zn(II) at the MPC level.

Keywords: hybrid silica-organic materials, sorption, sol-gel synthesis, equilibrium constants, protonization, aniline, xylene orange, calcein.