

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



ГОЛУБ ОЛЕКСАНДР АНДРІЙОВИЧ

УДК 546.386+541.183

СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ
НА ПОВЕРХНІ

02.00.01 – неорганічна хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук

Київ - 2002

2021

9/10-2021
Либон

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії К
університету імені Тараса Шевченка

Науковий консультант: академік НАН України,
Скопенко Віктор Васи
Київський національний
імені Тараса Шевченка,
неорганічної хімії.

Офіційні опоненти: академік НАН України,
Стрелко Володимир Ва
Інститут сорбції та проб
НАН України, директор

доктор хімічних наук, п
Калібачук Валентин
Національний медичний
імені О.О.Богомольця,

доктор хімічних наук, п
Манорик Петро Андр
Інститут фізичної хімії
імені Л.В.Писаржевськ
завідувач відділу фізи

Провідна установа: Інститут загальної та не
імені В.І.Вернадського

Захист відбудеться "25" лютого 2002
спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Ки
імені Тараса Шевченка (м.Київ 01033, вул.
аудиторія).

З дисертацією можна ознайомитись у наук
національного університету імені Тараса Шевченка,
м.Київ 01033, вул. Володимирська, 58

Автореферат розісланий 24 січня 2002 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради



Олексенко Л.І.

Загальна характеристика роботи

Актуальність теми. Координаційна хімія поверхні порівняно нова галузь хімії на межі багатьох хімічних та фізичних дисциплін, що вивчає координаційні сполуки і процеси комплексоутворення незаперечної важливості. Зокрема координаційні сполуки на поверхні є широко застосовуваними промисловими каталізаторами, проміжними фазами розділення і вилучення цінних та шкідливих йонів та сполук, продуктами експресних аналітичних визначень, а процеси комплексоутворення на поверхні є основою більшості гетерофазних реакцій - від корозії металів, розчинення твердих речовин в різних середовищах і до утворення пилових аерозолів, природних водних колоїдних систем, функціонування ґрунтів та формування корисних копалин.

Однак, не дивлячись на важливість координаційних сполук на поверхні, надійних даних про їх склад і будову практично дуже мало. Це викликано складністю дослідження таких сполук внаслідок низької їх об'ємної концентрації, маскуючими їх спектральні характеристики матеріалами носія, одночасною присутністю кількох комплексів, розширенням спектральних ліній внаслідок іммобілізації і магнітного обміну близько розташованих на поверхні координаційних вузлів. Тому пошук і використання нових підходів до вивчення складу і будови іммобілізованих на поверхні координаційних сполук, а також комплексне використання традиційних методик поруч з новими для адекватного встановлення структури комплексів та можливого прогнозування їх властивостей і будови та властивостей близьких за складом ще невідомих сполук є завданням першочергової важливості. Особливо важливим є застосування теоретичних методів і зокрема методів молекулярної механіки поруч з методами квантової хімії та математичної статистики, які до останнього часу майже не використовувались для розгляду прищеплених до поверхні координаційних сполук. Використання цих методів може дозволити одержувати унікальну інформацію, а іноді єдину, про стан і будову іммобілізованих лігандів та комплексів металів з ними. Актуальним є й застосування методів хімічної термодинаміки та кінетики при дослідженні протолітичних та координаційних рівноваг на поверхні, які дозволяють моделювати поведінку складних гетерофазних систем і дають можливість визначати напрямки хімічних процесів та розраховувати склад рівноважної системи. Не менш важливим можна вважати і синтез нових амполідентатних лігандів, зокрема аналогів природних біомолекул і люмінофорів та координаційних сполук з ними, прищеплених до поверхні з метою подальшого їх застосування як "точних" каталізаторів, біопрепаратів та селективних сенсорів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Робота виконувалась в рамках НДР №73 "Неорганічні матеріали з хімічно зміненою природою поверхні, що отримані шляхом ковалентної іммобілізації азот- та фосфорвісних сполук" (01.01.94 – 31.12.96, Міносвіти України) та №787 "Особливості хімічних реакцій, що відбуваються на поверхні неорганічних

матеріалів з хімічно зміненою природою поверхні” (01.01.94 – 31.12.95, Державний комітет з питань науки і технологій України).

Мета і задачі дослідження. Встановити закономірності комплексоутворення в поверхневому шарі модифікованих і немодифікованих носіїв та будови утворюваних координаційних сполук.

Досягнення поставленої мети вимагає вирішення таких задач:

- Синтез та дослідження модельних рядів координаційних сполук з іммобілізованими на поверхні лігандами близькими за хімічною природою але різними стереохімічно.
- Встановлення впливу іммобілізації на термодинаміку кислотно-основних та координаційних рівноваг прицеплених лігандів.
- Визначення можливостей застосування методів молекулярної механіки, квантової хімії та математичної статистики для дослідження координаційних сполук на поверхні та встановлення їх складу і будови.
- Вивчення каталітичної активності одержаних сполук та встановлення зв'язку між структурою каталізатора та його активністю.
- Розробка розрахункових методів визначення концентрації сполук на поверхні та її залежності від площі поверхні та довжини спейсера.

Об'єкт дослідження: координаційні сполуки на поверхні.

Предмет дослідження: комплексоутворення та будова комплексів.

Методи дослідження: теоретичні – молекулярної механіки (MM2, MM+), квантової хімії (AM1, CNDO/2), термодинаміки, математичної статистики (регресійний, кластерний аналіз); фізичні - ІЧС, ЕСДВ, ЕПР, ЯМР, РФА.

Наукова новизна одержаних результатів. Продемонстровано можливість застосування узагальненого закону діючих мас для інтерпретації протолітичних, координаційних та електрокінетичних властивостей модифікованих поверхонь дисперсних твердих тіл. Доведено вплив іммобілізації на поверхні, просторової дисперсії діелектричної проникності біля зарядженої поверхні та поруватості матриць на константи рівноваги в приповерхневому шарі сорбентів. Систематично застосовано методи молекулярного моделювання та показано перспективність використання методів молекулярної механіки, квантової хімії та математичної статистики для дослідження координаційних сполук на поверхні та визначення їх складу і будови. Встановлено залежність концентрації іммобілізованих сполук від їх розмірів, площі поверхні та довжини спейсера. Запропоновано нову методику ЯМР високого розділення для визначення складу і будови координаційних сполук на поверхні. Синтезовано і встановлено будову координаційних сполук перехідних металів на поверхні немодифікованих аеросилів, а також модифікованих фосфатними та моноіофосфатними групами, фосфамідом, азометинами: похідними ацетилацетону (1 ліганд), саліцилового альдегіду (7 лігандів), гідроксинафтилового альдегіду (1 ліганд), фурфуралю (1 ліганд), ацетофенонів (3 ліганди), прекурсорів флавоноїдів (12 лігандів), гетарілацетонітрилів (3 ліганди) та фероценалів та фероценонів (6 лігандів). Вивчено каталітичну активність ряду іммобілізованих комплексів у

реакції низькотемпературного розкладу O_3 та встановлено зв'язок між структурою сполук та їх каталітичною активністю.

Практичне значення одержаних результатів. Прийоми, розроблені у роботі, надають нові можливості і підходи до керування процесами комплексоутворення на поверхні, і зокрема:

- Запропоновано зручні методи дослідження та прогнозування координаційних сполук на поверхні та встановлення їх будови.
- Розроблено методи синтезу цілого ряду іммобілізованих лігандів, в тому числі біологічно активних, з широким спектром корисних властивостей та координаційних сполук на їх основі.
- Одержано матеріали, що являються ефективними каталізаторами реакції низькотемпературного розкладу озону.

Особистий внесок здобувача у наукові розробки, які виконані у співавторстві полягає у формуванні наукового напрямку, в обґрунтуванні ідей та постановці задач дослідження, шляхів їх експериментальної та теоретичної реалізації, інтерпретації одержаних результатів при вирішенні важливих наукових проблем будови і властивостей координаційних сполук, іммобілізованих на поверхні твердих тіл.

Апробація результатів дисертації. Основні положення та результати дисертації доповідались на III, IV, V Всесоюзних нарадах “Спектроскопія координаційних сполук” (Краснодар 1984, 1986, 1988 рр.), XI – XV Українських конференціях з неорганічної хімії (1886, 1989, 1992, 1996, 2001 рр.), Школі-семінарі з хімії поверхні (Славське, 1989), XIII European Chemistry at Interfaces Conference (Київ, 1994), Summer School on Chemistry and Physics of Surfaces CPS’94 (Київ, 1994), Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії до 90-річчя А.К.Бабка (Київ, 1995), XVIII Чугаєвській нараді з хімії координаційних сполук (Москва, 1996), XVI Менделєєвському з’їзді з загальної та прикладної хімії (Санкт-Петербург, 1998), міжнародних конференціях Silica-98 та Silica-01 (France, Mulhouse, 1998, 2001), I Всеукраїнській конференції “Сучасні проблеми неорганічної хімії” (Київ, 1999), XII International Congress on Catalysis (Spain, Granada, 2000) щорічних конференціях професорсько-викладацького складу Київського Університету (1992, 1994, 1996, 1999).

Публікації. Основний зміст роботи викладений у 27 статтях у провідних вітчизняних і зарубіжних виданнях, 23 тезах доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, дев’яти розділів, висновків та списку використаної літератури. Вона викладена на 337 сторінках, містить 98 рисунків та 52 таблиць. Список цитованої літератури налічує 273 найменувань.

Основний зміст дисертації

У вступі обґрунтовано актуальність теми та сформульовано мету дослідження, відображено наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів

В першому розділі, виходячи з літературних даних розглянуто протолітичні та координаційні рівноваги на поверхні. Підкреслено, що

недостатня увага приділяється принципівій відмінності реакцій іммобілізованих лігандів від реакцій у розчинах. Часто не враховуються такі особливості як обмежена рухливість прищеплених лігандів, існування подвійного електричного шару, кривизна поверхні, вплив поруватості тощо.

У другому розділі наведено результати теоретичного розгляду рівноваг у поверхневому шарі і їх застосування до реальних систем. Обґрунтовано застосування узагальненої форми закону діючих мас (ЗДМ) до реакцій іммобілізованих лігандів. Для реакцій приєднання та вивільнення йонів при контакті з розчинами електролітів, коли вплив електростатичних взаємодій максимальний, вираз для ЗДМ набуває вигляду

$$\prod_i x_i = K_f^0 \exp \left\{ -(RT)^{-1} \sum_i v_i \Delta F_e / \partial \{i\} \right\} = K_f^{ef}, \quad (1)$$

де $\{i\}$ - поверхнева концентрація i -го компонента, v_i - стехіометричні коефіцієнти, F_e - електростатичний внесок у поверхневий натяг, K_f^0 - дійсна і K_f^{ef} - ефективна або уявна константа рівноваги.

Продемонстровано, що іммобілізація на поверхні, обмежуючи рухливість лігандів, впливає на їх статистичні суми та стандартні хімічні потенціали і тим самим зменшує їх константи протонування $\bar{K}_P^0$ по відношенню до вільних аналогів (K_P^0) на величину

$$\Delta_p = \log K_P^0 - \log \bar{K}_P^0 \approx 0.434 h\omega / 2k_B T, \quad (2)$$

де ω - частота коливань протону, захопленого активним центром і h - стала Планка. Оскільки ω звичайно лежить у межах $2500 - 3700 \text{ см}^{-1}$, Δ_p набуває значень $2.6 - 3.6$, що добре узгоджується з відомими даними для іммобілізованих амінів у порівнянні з вільними аналогами.

Досліджено вплив просторової дисперсії діелектричної проникності розчину біля зарядженої поверхні на константи асоціації йонів поверхні з протийонами, які зростають відповідно до теорії Борна, що створює протилежний ефект до викликаного іммобілізацією згідно (2) і призводить, зокрема, до зменшення сили прищеплених кислот.

За наявності зазначеного ефекту вільна електростатична енергія одиниці площі поверхні може бути розрахована за формулами: $F_e = F_e^0 + \theta F_e^1$

$$F_e^0 = (1 + 2i)B_1 \int (u_0')^2 d\lambda + 2B_2 \int [u_0 \operatorname{sh} u_0 - (1 - iu_0^2) \operatorname{ch} u_0 + 1] d\lambda$$

$$F_e^1 = B_1 \int [2u_0' u_1' - (u_0')^4] d\lambda + 2B_2 \int u_0 u_1 \operatorname{ch} u_0 d\lambda$$

$$B_1 = \chi \epsilon_0 \epsilon (k_B T)^2 / 2e^2; \quad B_2 = n_0 k_B T / \chi$$

де χ - обернений дебаєвський радіус, n_0 - щільність йонів фоновому електроліту, λ - приведена відстань від поверхні, а $u_0(\lambda)$ - незбурений потенціал, $u_1(\lambda)$ - лінійне збурення та нормувальний множник i , що враховує граничні умови на поверхні і умову електронейтральності, обчислюються традиційно. F_e^0 і F_e^1 також є функціями поверхневої густини заряду σ і їх зручно подавати у вигляді ступеневих рядів, а похідну $\partial F_e / \partial \{i\}$ знаходити диференціюванням цих рядів.

Розглянуто також вплив просторової дисперсії діелектричної проникності у випадку циліндричної симетрії, що важливо для поруватих сорбентів.

Доведено, що зменшення розміру пор зменшує цей вплив, у той же час існування щільної частини подвійного електричного шару стає вагомим. Показано, що для поруватих сорбентів поверхнева густина заряду і поверхневий потенціал залежать від розміру пор. Причому залежність особливо помітна, коли радіус пор виявляється меншим від χ . Доведено, що $\sigma \rightarrow 0$, коли приведений радіус пор прямує до нуля, тоді як потенціал набуває сталого значення.

Продemonстровано ефективність застосування розроблених теоретичних підходів для інтерпретації експериментальних даних при дослідженні реальних систем. Досліджено вплив природи модифікуючих покриттів поверхні алюмінієвого електроду на потенціали пітингової корозії алюмінію. Знайдено кореляції між потенціалами пітингу та термодинамічними характеристиками прищеплених органічних лігандів. Обчислено зсув потенціалу модифікованого амінопропілними групами алюмінієвого електроду відносно немодифікованого – $\Delta\epsilon \approx 30$ мВ, що в межах зроблених спрощень задовільно узгоджується з експериментом. Зокрема досліджено протолітичні та координаційні властивості семікарбазиду, іммобілізованого на силікагелі. З використанням узагальненого ЗДМ доведено, що при контакті з водними розчинами прищеплений ліганд зазнає гідролізу, тоді як комплексоутворення стабілізує молекулу семікарбазиду. Оцінено константу зв'язування купруму(II), $K = 9,67 \cdot 10^2$, адсорбційну ємність сорбенту та коефіцієнт дифузії Cu^{2+} у фазі сорбенту. Кінетика сорбції з розчину нескінченно товстим шаром сорбенту добре описується, що свідчить на користь дифузійного контролю процесу, рівнянням $c/c_0 = 1 - Q\sqrt{t}$, де $Q = 2G \left(\frac{p(1+K)D}{\pi} \right)^{1/2}$, а c_0 - початкова

концентрація йонів у розчині; $c(t)$ - концентрація в момент часу t , D - коефіцієнт дифузії йонів Cu^{2+} в порах адсорбенту, $D \approx 2 \cdot 10^{-9}$ м²/с.; K - константа зв'язування; p - коефіцієнт поруватості; G - множник.

Застосування теоретичних розробок цього розділу до експериментальних систем показали їх валідність у описі складних гетерогенних рівноваг у поверхневому шарі модифікованих сорбентів, що продемонстровано також на прикладі фосфатаеросилів у розділі 5.

Третій розділ присвячено з'ясуванню перспектив застосування теоретичних методів для дослідження іммобілізованих лігандів і координаційних сполук на їх основі. За допомогою молекулярно-механічного моделювання (ММ2) та квантово-хімічних розрахунків (АМ1), досліджено можливості утворення водневих зв'язків на поверхні аеросилів, модифікованих амінопропілсиліновими групами. Доведено, що за умов відсутності адсорбованої води у випадку гладкої і регулярно заповненої модифікатором поверхні утворення водневих зв'язків за участю поверхневих аміногруп як між собою так і з силанолами поверхні та модифікатора, є малоімовірним. Водневі зв'язки виникають через молекулярну нерівність поверхні та існування контактів між окремими глобулами у ксерогелях. Зокрема, продемонстровано утворення водневого зв'язку $\text{O-H} \cdots \text{N}$ між аміногрупою і силанолом поверхні (рис. 1) для укладеної на поверхню амінопропільної групи (1) та для

мікрокаверни, змодельованої кластером (II). Параметри цього зв'язку: $d(H-O) = 0,0951$ нм; $d(N...H) = 0,2490$ нм; $d(N...O) = 0,3421$ нм; $\theta = 166,5^\circ$. Енергія утворення зв'язку $E = 1,53$ ккал/моль.

Рис 1. Орієнтація амінопропільного хвоста вздовж поверхні сприяє створенню водневого зв'язку між аміногрупою та силанолом. (I) - модель гладкої поверхні; (II) - модель молекулярно-нерівної поверхні.

Таким чином, збурення аміногруп, що спостерігається за спектральними даними, викликано водневими зв'язками, промотованими адсорбованою водою. Одержані результати добре узгоджуються з відомими експериментальними даними, що підтверджує ефективність застосування молекулярного моделювання до вивчення взаємодій між іммобілізованими лігандами.

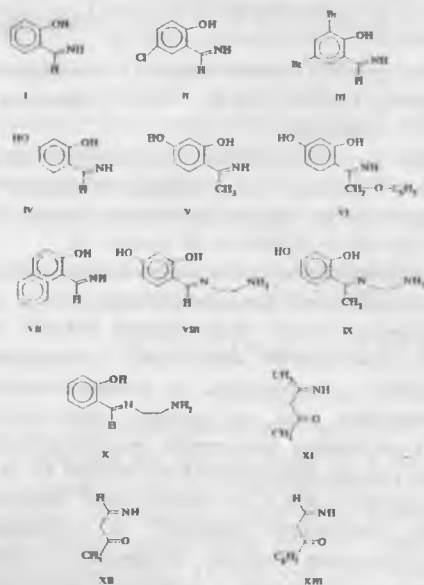
На прикладі азометинів, досліджувані моделі яких зображено на рис. 2, продемонстровано застосування методів молекулярної механіки, квантової хімії та математичної статистики для дослідження сорбційних параметрів сорбентів, що містять ліганди близької природи.

Молекулярну геометрію лігандів оптимізували методом MM2. Методом регресійного аналізу було визначено математичні залежності між геометричними дескрипторами - площею поверхні молекул S_w та їх молекулярним об'ємом V_w , і концентрацією C лігандів на поверхні носія :

$$1/C = a + b \cdot X, \quad (3)$$

де a та b - коефіцієнти рівняння регресії, C - концентрація, X - дескриптор.

Рис. 2. Модельні ліганди та їх позначення.



Статистичні характеристики рівнянь свідчать про їх високу значущість:

	R	s	a	b	F _p	F _t
X=S _w	0.947	0.20	1.02	0.004	61.7	5.59
X=V _w	0.963	0.17	1.08	0.008	89.8	5.59

де R - коефіцієнт кореляції, s - стандартна похибка оцінки, F_p та F_t - розраховані та табличні величини F - критерію Фішера. Оскільки статистичні характеристики для V_w кращі, теоретичне прогнозування концентрації споріднених лігандів на поверхні можливе з використанням ван-дер-ваальсового об'єму молекул, що підтверджено експериментально у розділі 6.

Електронні дескриптори для депротонованих лігандів, енергії верхньої зайнятої - E_{взмо} та нижньої вільної - E_{нвмо} молекулярних орбіталей; електронегативність ліганду $\chi = (E_{взмо} + E_{нвмо})/2$ та жорсткість ліганду $\eta = (E_{нвмо} - E_{взмо})/2$; заряди на донорних атомах нітрогену - Z(N) та кисню - Z(O), енергії зв'язків метал-ліганд E(M-L) для модельних комплексів нікелю(II) тощо, були розраховані методом CNDO/2. При аналізі матриці електронних і геометричних дескрипторів методом ієрархічної агломеративної кластеризації показано, що ліганди, незважаючи на хімічну подібність, неоднорідні в просторі опису і утворюють два кластери (рис.3).



Рис. 3. Дендрограма послідовності об'єднання лігандів у кластери.

Для обох груп лігандів було знайдено регресійні рівняння залежності цільової ознаки, що певною мірою характеризує стійкість координаційних сполук,

від інших дескрипторів, з яких статистично було вибрано найвагоміші. Статистичні характеристики цих рівнянь свідчать про їх високу прогнозуючу здатність:

I група (VI, VIII, IX-XIII): $E(M-L) = (-140.44 \pm 28.26) + (-54.32 \pm 8.06) * E(взмо),$
 $R=0,949, s=3,73, F_p=45,4, F_t=6,61;$

II група (I-V, VII): $E(M-L) = (25.51 \pm 2.07) + (0.11 \pm 0.01) * V_w,$
 $R=0,976, s=0,57, F_p=80,6, F_t=7,71.$

Показано, що з можливих шляхів знаходження кількісних співвідношень структура-властивість – побудови багатопараметрових моделей або виділення однорідних кластерів із сукупності досліджуваних об'єктів та моделювання досліджуваних властивостей всередині кластера, останній є більш продуктивним.

В межах простої геометричної моделі (рис. 4) досліджено вплив розмірів якірного угруповання - спейсера, питомої площі поверхні непоруваного носія на концентрацію іммобілізованих об'ємних лігандів.

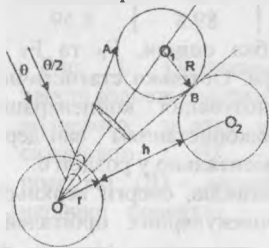


Рис. 4. Геометрична модель для частинок аеросилу різних адсорбції.

Одержано зручну формулу для визначення граничного числа адсорбованих молекул на поверхні сферичної частинки

$$N = \frac{4(1-\alpha)(R+h+r)^2}{R^2}, \text{ де } \alpha = 0,1 \text{ для}$$

гексагональної та $\alpha = 0,2$ для кубічної упаковок відповідно.

Результати кількісної оцінки N

де $\rho = 2,3 \text{ г/см}^3$) при $h = 0,8 \text{ нм}$ та $R = 0,4 \text{ нм}$ наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Число іммобілізованих молекул N на глобулі аеросилу з різною S

$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$r, \text{ нм}$	$\left(\frac{R}{R+h+r}\right)^2$	N	
			$\alpha=0,1$	$\alpha=0,2$
400	3,26	$8 \cdot 10^{-3}$	447	397
300	4,35	$5,2 \cdot 10^{-3}$	693	616
175	7,45	$2,1 \cdot 10^{-3}$	1683	1496

Одержані аналітичні співвідношення між питомою поверхнею носія, розмірами молекул адсорбату і довжиною спейсера, що дозволяють прогнозувати нелінійність у залежності між концентрацією адсорбованих молекул та питомою площею поверхні адсорбенту

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{S_1}{S_2} \left(\frac{1 + \frac{(h+R)\rho S_1}{3}}{1 + \frac{(h+R)\rho S_2}{3}} \right)^2, \quad (4)$$

де N_i та S_i – питома концентрація адсорбованих молекул та питома площа поверхні носія, відповідно, ($i = 1, 2$).

Величина $\chi - 1 = \frac{1 + \frac{(h+R)\rho S_1}{3}}{1 + \frac{(h+R)\rho S_2}{3}} - 1$ є мірою відмінності адсорбції на сферичних

частинках від випадку адсорбції на площині.

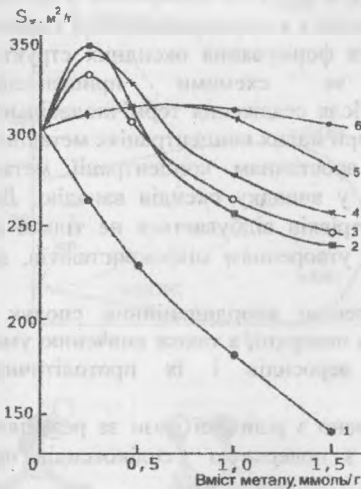
Розглянемо конкретний приклад знаходження χ . Нехай $S_1 = 300 \text{ м}^2/\text{г}$, $S_2 = 175 \text{ м}^2/\text{г}$, тобто $r_1 = 4,35 \text{ нм}$, $r_2 = 7,45 \text{ нм}$, $h = 0,8 \text{ нм}$, $R = 0,4 \text{ нм}$, $\rho = 2,3 \text{ г/см}^3$. Тоді $\chi - 1 = 0,21$ або 21%. Таким чином, адсорбент з $S_1 = 300 \text{ м}^2/\text{г}$ поглинає більшу кількість частинок, ніж адсорбент з $S_2 = 175 \text{ м}^2/\text{г}$ не в $300/175$ разів, а на 21% більше, ніж це відношення. Зауважимо, що при визначенні експериментального фактора χ ,

можна знайти h або R . Дійсно, згідно з (4), $\chi = \frac{N_1 S_2}{N_2 S_1}$. З цієї формули можна

$$\text{одержати: } h + R = \frac{3(\sqrt{\chi} - 1)}{\rho(S_1 - S_2)}.$$

У четвертому розділі досліджено заповнення поверхні аеросилу оксидами перехідних металів та формування кристалічних оксидів у поверхневому шарі носія. Нанесення оксидів здійснювали осадженням солей металів з водних розчинів з подальшим термічним розкладом. Як вихідні солі використовували ацетати кобальту(II), купруму(II), марганцу(II), нітрати феруму(III) і нікелю(II), а також ванадат амонію. При нанесенні оксидів металів на поверхню частинок аеросилу, криві залежності питомої поверхні від вмісту модифікатора, за винятком ванадійвмісного аеросилу, мають екстремальний характер (рис. 5).

Рис. 5. Залежність питомої поверхні металооксидних аеросилів від вмісту оксиду: 1 - V_2O_5 ; 2 - Mn_3O_4 ; 3 - Co_3O_4 ; 4 - Fe_2O_3 ; 5 - CuO ; 6 - NiO .



Склад оксидів після термічного розкладу солей встановлено за даними електронної спектроскопії дифузного відбиття (ЕСДВ), ЕПР та рентгенофазового аналізу. За малих концентрацій Fe_2O_3 , Co_3O_4 та Mn_3O_4 утворюють сталагміти на поверхні часточок аеросилу, про що свідчить зростання питомої поверхні металвмісних зразків. При зростанні концентрації оксидів на поверхні сталагміти зростаються і зрощують окремі частинки аеросилу, що викликає зменшення питомої площі поверхні композитів. Причому оксиди феруму та кобальту утворюють кристалічні форми відповідних оксидів, а для оксиду марганцу кристали не виявлені навіть

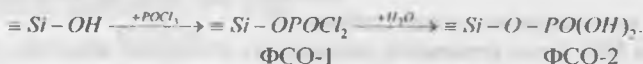
при високих концентраціях оксиду (таблиця 2).

CuO та NiO більш рівномірно заповнюють поверхню аеросилу, причому за малих заповнень поверхні реалізуються гідратовані форми оксидів, які, при зростанні їх вмісту на поверхні, утворюють кристалічні форми відповідних оксидів (таблиця 2). V_2O_5 заповнює поверхню пошарово з одночасним зшиванням часточок аеросилу і утворенням фази аморфного оксиду. Причому, за даними ЕПР та ЕСДВ, на поверхні у фазі оксиду присутній ванадій(IV), максимальна відносна концентрація якого спостерігається при малих вмістах

Вихідна сіль	Гранична концентрація виявлення кристалічної оксидної фази, ммоль/г	Максимальна концентрація нанесеного оксиду, ммоль/г	Формула оксиду	Кристалічна форма
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1,0	2,0	CuO	Моноклінний
$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,0	2,0	Co_3O_4	Кубічний
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	1,0	2,0	Fe_2O_3	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ромбоedr.
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	1,0	5,0	NiO	Кубічний
$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Не виявлено	15,0	Mn_2O_3	Рентгеноаморфний
NH_4VO_3	Те ж	6,0	V_2O_5	Те ж

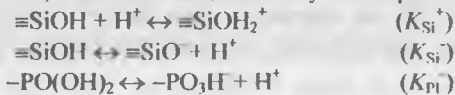
П'ятий розділ присвячено дослідженню координаційних сполук з фосфатними та тіофосфатними лігандами на поверхні, а також вивченню умов синтезу фосфат- та тіофосфатвмісних аеросилів і їх протолітичних характеристик.

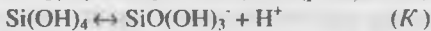
Фосфатвмісні аеросили було синтезовано з рідинної фази за реакціями неводних розчинів оксотрихлорофосфору з поверхнею силікоксидів при температурі кипіння розчинника за схемою:



Найбільш зручними розчинниками для цієї реакції є вуглеводні з помірними температурами кипіння (50 – 110°C), зокрема гексан, бензол, толуол.

Протолітичні властивості поверхні кремнезему, модифікованого фосфатними групами, визначали згідно з наступними реакціями:

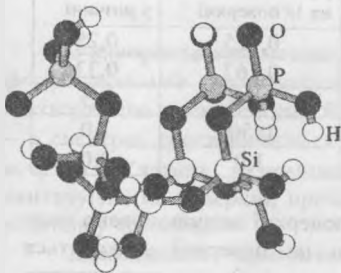
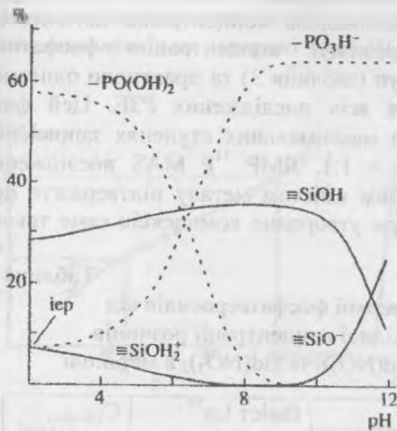




Внесок другого ступеню дисоціації груп $\text{PO}(\text{OH})_2$ вважали зневажливо малим. Оскільки $K_{\text{Si}^-} \approx K_{\text{P}2^-}$ та поверхневий потенціал $\psi < -kT/e$, робимо висновок, що ефективна константа дисоціації силанолу набагато більше константи дисоціації PO_3H^- йону: $K_{\text{Si}^-} \exp(e\psi/kT) \gg K_{\text{P}2^-} \exp(e\psi/kT)$.

З використанням прийомів, розроблених у розділі 2, апроксимуючи експериментальні точки, знайдені наступні параметри апроксимації: $m/V=3.3$ г/л, $K_{\text{Si}^+}=30$ л/моль, $K_{\text{Si}^-}=5 \times 10^{-8}$ моль/л, $K_{\text{P}1^-}=10^{-3}$ моль/л, $c=10^{-5}$ моль/м², $c_{\text{phos}}=6.4 \times 10^{-6}$ моль/м²; $\omega=2 \times 10^{-3}$ моль/л та $K=2.2 \times 10^{-10}$ моль/л. Виходячи зі значень параметрів розраховані концентрації всіх угруповань присутніх на поверхні фосфатаеросилу зі зміною рН від pH_{iep} -ізоелектричної точки (рис.6).

Рис.6.Склад поверхні ФСО-2 при різних рН.



Гідроксильовану поверхню - носій моделювали сферичним кластером, атоми силіцію та кисню в якому розташовані у ґратках кристобаліту, а обірвані валентні зв'язки насичені атомами гідрогену. Реакційноздатні силанолі на такій поверхні розташовані через один атом силіцію. Модель поверхні фосфатаеросилу одержували шляхом заміщення протонів таких силанолів групами $\text{PO}(\text{OH})_2$. Оптимізацію геометрії кластера виконано в межах методу молекулярної механіки ММ2. При граничному заповненні поверхні відстань між сусідніми атомами фосфору коливається в інтервалі від 0,44 до 0,65 нм (рис. 7).

Рис. 7. Фрагмент поверхні силікоксиду з трьома фосфатними групами (розрахунок у межах силового поля ММ2).

Було досліджено сорбцію d- та f-металів на поверхні фосфатаеросилів з ацетонових та метанольних розчинів їх солей. Ізотерми сорбції Cu^{2+} та VO^{2+} представлені на рис. 8. Як видно сорбція на поверхні негідролізованих хлорофосфатаеросилах (ФСО-1) значно гірша аніж на поверхні фосфатаеросилів (ФСО-2). Характер сорбції інших перехідних металів першого ряду аналогічний, хоча величина сорбції нижча у порівнянні з

купрумом та ванадіом. За даними ЕПР та ЕСДВ Cu^{2+} та VO^{2+} на поверхні ФСО-2 утворюють острівки викривлено-октаедричних комплексів, які повністю вкривають поверхню зі зростанням концентрації металів. Для f-металів було досліджено сорбцію нітратів та хлоридів La^{3+} (ацетон, метанол), Nd^{3+} , Gd^{3+} та Er^{3+} (метанол). Концентрація катіонів РЗЕ на поверхні ФСО-1 не перевищувала таку для купруму і становила менше 0,2 ммоль/г.

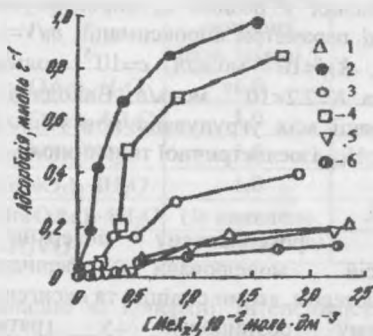


Рис. 8. Ізотерми сорбції CuCl_2 (1,2,5) та VOCl_2 (3,4,6) з ацетону на поверхні ФСО-1 з $C_{\text{PO}} = 0,99$ ммоль/г – 1, 3 та з $C_{\text{PO}} = 0,49$ ммоль/г – 5, 6; на поверхні ФСО-2 з $C_{\text{PO}} = 0,99$ ммоль/г – 2, 4.

На ФСО-2 спостерігається майже повне вилучення іонів РЗЕ з розчину, а максимальна концентрація катіонів не перевищує концентрацію фосфатних груп (таблиця 3) та практично однакова для всіх досліджених РЗЕ. Цей факт свідчить про утворення на поверхні при максимальних ступенях заповнення комплексів лантанойдів складу $\text{M} : \text{PO} = 1:1$. ЯМР ^{13}P MAS дослідження комплексів лантану на поверхні зі змінним вмістом металу підтверджує цей висновок (див. далі), а також свідчить про утворення комплексів саме такого складу при всіх концентраціях La^{3+} .

Таблиця 3

Залежність концентрації Ln^{3+} на поверхні фосфатаеросилів від концентрації фосфатних груп та вихідної концентрації розчинів на прикладі солей LaCl_3 в ацетоні, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ та $\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ в метанолі

Адсорбція Ln^{3+} , ммоль/г			Вміст Ln^{3+} у розчині, ммоль на 1г поверхні	$C_{\text{Ln}^{3+}}$, ммоль/л $\cdot 10^2$ у розчині
$C_{\text{PO}} = 0,33$ ммоль/г $\text{Ln} = \text{La}^{3+}$	$C_{\text{PO}} = 0,42$ ммоль/г $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$	$C_{\text{PO}} = 0,78$ ммоль/г $\text{Ln} = \text{Gd}^{3+}$		
0,125	0,125	0,125	0,125	0,25
0,160	0,162	0,165	0,167	0,33
0,22	0,24	0,25	0,25	0,5
0,33	0,42	0,48	0,50	1,0
0,34	0,45	0,78	1,0	2,0

Для дослідження лігандів і комплексів на поверхні запропоновано нову методику ЯМР - ЯМР обмінних ядер. Якщо на поверхні знаходяться хемосорбовані та фізично адсорбовані молекули, магнітні ядра яких швидко обмінюються, то у спектрах ЯМР спостерігається усереднений сигнал цих ядер з параметрами які залежать від мольної частки хемосорбованих молекул:

$$\Delta H = N_c \Delta H_c \quad \text{та} \quad \delta = N_c \delta_c, \quad (5)$$

де ΔH - ширина лінії в обмінному спектрі, що спостерігається, ΔH_c - ширина лінії в спектрі хемосорбованих молекул, N_c - мольна частка хемосорбованих молекул, δ - хімічний зсув, що спостерігається, δ_c - хімічний зсув лінії ЯМР в спектрі хемосорбованих молекул. Рівняння (5) одержано за умови значного надлишку фізично адсорбованих молекул. У випадку невиконання такої умови залежність параметрів спектру, що спостерігають, від спектрів вихідних компонентів ускладнюється, і, як слідує з (5), спектри високої роздільності неможливі внаслідок великої ширини ліній малорухливих хемосорбованих молекул. Отже за умови $N_c \ll N_p$ (N_p - мольна частка фізично сорбованих молекул) повинна спостерігатись лінійна залежність $\delta \div N_c$ та з'являється можливість визначати N_c при відомому хімічному зсуві δ . За означеною методикою були досліджені фосфатаеросили і комплекси La^{3+} на їх поверхні. Протони хемосорбованих фосфатних груп швидко обмінюються з протонами адсорбованої води концентрація якої переважаюча і рівняння (5) є справедливим в певних межах концентрацій поверхневих компонентів, що дозволяє встановлювати не тільки концентрацію вільних фосфатних груп, а й склад комплексів на поверхні (рис. 9).

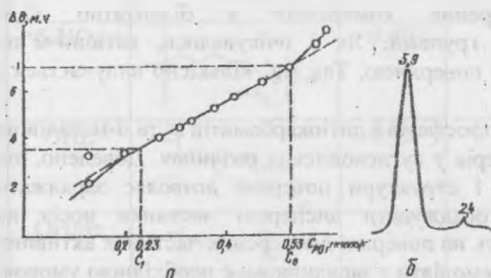
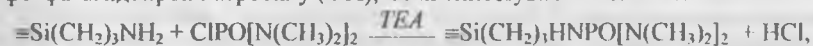


Рис. 9. Залежність хімічного зсуву (по відношенню до сигналу силанолів $\delta=2,4$ м.ч.) ліній ЯМР ^1H фосфатвмісних аеросилів від концентрації фосфатних груп на поверхні (а) та спектр після адсорбції лантан трихлориду (б) ($C_{\text{Ia}}=0,30$ ммоль/г). $C_{\text{P0}}=0,53$ ммоль/г; $C_{\text{Ia}}=C_0 \cdot C_1$, де C_1 - концентрація залишкових вільних фосфатних груп, що знайдена за графіком.

З використанням методики ЯМР обмінних ядер доведено, що на поверхні фосфатаеросилів утворюються комплекси складу $\text{La}^{3+} : \text{PO} = 1:1$. Цей висновок підтверджено також даними ЯМР ^{31}P (методика обертання під магнічним кутом) – в спектрах спостерігаються лише сигнали вільних фосфатних груп ($\delta=30,4$ м.ч) та зв'язаних у комплекс 1:1 ($\delta=26,4$ м.ч) при всіх концентраціях лантану(III) на поверхні, причому перший сигнал зникає при зв'язуванні всіх лігандів у комплекс.

Дослідження комплексоутворення на поверхні біс(диметиламідо)-фосфатамідопропілаеросилу (ФА), який синтезували за схемою



показало, що на відміну від фосфатних груп пропіламідофосфатні з катіонами металів утворюють комплекси складу $M : L = 1:2$. Не дивлячись на те, що

молекулярне моделювання дозволяє можливість утворення навіть трис-комплексів, останні не були ідентифіковані внаслідок їх низької концентрації та недостатньої чутливості застосованих методів. Дослідження сорбції d- та f-металів показало, що d-метали краще сорбуються з неводних розчинів, а йони РЗЕ кількісно вилучаються з усіх досліджених розчинів (таблиця 4). Цей факт свідчить про високу стійкість утворюваних комплексів.

Таблиця 4

Приклади сорбції йонів металів на поверхні ФА, ммоль/г SiO_2

Сіль металу	Розчинник	Вихідний вміст у розчині ммоль/г твердої фази (SiO_2).				
		0,125	0,167	0,25	0,5	0,75
CuCl_2	Ацетон	0,12	0,16	0,23	0,39	0,44
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	Вода	0,08	0,10	0,13	0,22	0,31
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Метанол	-	0,167	0,25	0,45	0,45
$\text{La}(\text{NO}_3)_3$	Вода	-	0,167	0,25	0,45	0,45

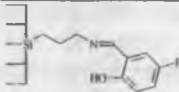
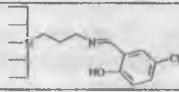
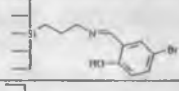
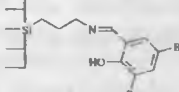
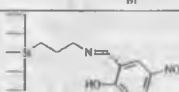
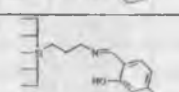
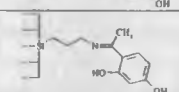
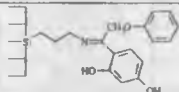
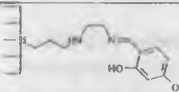
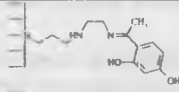
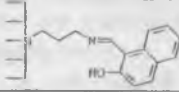
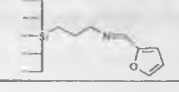
Дослідження комплексоутворення на поверхні тіофосфатаеросилів, які синтезували аналогічно фосфатаеросилам з використанням PSCl_3 як модифікатора, показало утворення комплексів з бідентатно O,S-координованими тіофосфатними групами. Як і очікувалось, катіони-м'які кислоти Люїса краще сорбуються поверхнею. Так Ag^+ кількісно вилучається з розведених водних розчинів.

Досліджено адсорбцію дитіофосфатів і дитіокарбаматів s- та d-металів на поверхні аеросилів та ряду полімерів у вуглеводневих розчинах. Доведено, що варіювання природи комплексу і структури поверхні дозволяє заряджати поверхню і електрофоретично осаджувати дисперсні частинки носія на електродах. Показано, що наявність на поверхні дисперсних частинок активних функціональних груп, здатних взаємодіяти з зарядником, є необхідною умовою для формування поверхневого заряду за допомогою комплексів класу діалкілдитіофосфатів та дитіокарбаматів у вуглеводневому середовищі. В той же час природа центрального йона в комплексі істотно впливає на заряджувальні властивості цих сполук. Важливу роль при цьому грає відносна стійкість комплексів, спорідненість йона металу як до ліганду, так і до активних центрів поверхні дисперсних частинок. Одержані закономірності дозволяють регулювати підбір зарядників, що може бути застосовано для оптимального електроосищення відпрацьованих нафтопродуктів.

Шостий розділ присвячено дослідженню координаційних сполук з прищепленими на поверхні аеросилу бідентатними основами Шифа. Імобілізовані ліганди синтезували обробкою γ -амінопропілаеросилу (γ -АПА, $S=170 \text{ м}^2/\text{г}$, $C_{\text{NH}_2} = 0,55 \text{ ммоль/г}$) розчином відповідного альдегіду або кетону у бензолю-і-пропанолі (5:1) розчині з відгонкою води у вигляді азеотропу.

У таблиці 5 наведені деякі характеристики синтезованих сорбентів та їх позначення. Як видно, розраховані за рівнянням (3) з використанням V_a для молекулярних моделей лігандів концентрації добре узгоджуються з

Синтезовані матриці та їх характеристики

Сорбент	Ліганд	$C_L^{\text{Експ}}$, ммоль/г	$C_L^{\text{теор, рівн(3)}}$, ммоль/г	$\nu_{C=N}$, см^{-1}	УФ $\pi \rightarrow \pi^*$, см^{-1}
ААПА	$=Si-N=C(CH_3)CH(OH)-C(CH_3)_2$	0.47	0,47	1610	24800
5-F		0.44	0.47	1620	28800пл
5-Cl		0.45	0.45	1640	30000, 24880пл
5-Br		0.40	0.39	1642	29700, 23900, 19400
dBr		0.38	0.36	1637	29280, 23520, 19540
5-NO ₂		0.40	0.38	1640	28600, 25000, 19800
OHL		0.45	0.46	1635	27120, 19800
OHMe		0.35	0.35	1610	27160, 20000
PhOH		0.20	0.25	1605	29640, 19440пл
EdOH		0.35	0.35	1620	26610, 19440
EdOHMe		0.35	0.35	1605	27400
Naft		0.32	0.34	1640	25400пл 23600
Fur		0.35	0.48	1620	30100пл 22300пл

експериментальними значеннями $C_1^{I_{exp}}$. Підтвердженням утворення основ Шифа на поверхні є поява специфічного забарвлення, викликаного смугами $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходів азометинової групи, та смуг $\nu_{C=N}$ в ІЧС. Моделювання, прищеплених до поверхні (грань (100) β -кристобаліту) сполук, здійснювали в кластерному наближенні в рамках методу ММ+, поетапно оптимізуючи геометрію кожного наступного фрагмента з виключенням з процесу оптимізації попереднього вже оптимізованого. Причому для побудови моделі достатньо взяти лише невеликий фрагмент моделі поверхні для моделювання міжмолекулярних взаємодій, як це було показано у попередніх розділах. У випадку трьохвимірних або великих площинних моделей використовували багаторазову трансляцію структури у просторі. Показано, що кооперативи прищеплених лігандів створюють на поверхні псевдопоруваті структури, для яких слід чекати при контакті з розчинами дифузійного контролю перебігу реакцій та інших ускладнень пов'язаних з поруватістю (див. розділ 2).

Таблиця 6

Сорбційна ємність з ацетонових розчинів (у дужках-з водних розчинів)

Сорбент	Катіон та його концентрація, ммоль/г				
	VO^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
ААПА	-	0,28	0,1	0,42	-
5-F	0,29	0,25	0,1	0,38	0,22
5-Cl	0,44	0,56(0,05)	0,12	0,62(0,09)	0,28
5-Br	0,24	0,27(0,03)	0,11	0,40(0,12)	0,23
dBr	0,18	0,2(>0,01)	0,1	0,29(0,04)	0,16
5-NO ₂	0,28	0,32	0,09	0,42(0,08)	0,25
OHL	0,34	0,46(0,02)	0,11	0,60(0,06)	0,29
OHMe	0,38	0,58(0,02)	0,11	0,65(0,16)	0,37
PhOH	0,20	0,23	0,06	0,18	0,21
EdOH	0,18	0,35(0,01)	0,1(0,03)	0,46(0,05)	0,26
EdOHMe	0,20	0,30	0,13(0,13)	0,65(0,5)	0,26
Naft	0,23	0,28	0,08	0,30	0,22
Fur	0,13	0,16	0,06	0,20	0,14

Синтез комплексів на поверхні здійснювали обробкою модифікованих основами Шифа аеросилів ацетоновими розчинами безводних хлоридів VO^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} змінної концентрації. Також вивчено сорбцію ацетатів металів з водних розчинів (таблиця 6).

При невисоких вмістах (>0,2 ммоль/г) катіонів на поверхні реалізуються комплекси ML_2 з депротонованими лігандами. На поверхні ряду сорбентів за високих вмістів металу ідентифіковані також комплекси ML^+ ($M = VO^{2+}$, Cu^{2+}). Про утворення координаційних сполук саме з азометиновими лігандами свідчать зміни у ІЧС та ЕСДВ – зсув та зміна форми смуг $\nu_{C=N}$, а також зсув смуг $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходів і зникнення смуг 19000-20000 cm^{-1} , що відповідають хіноїдній формі лігандів.

За даними електронної ($\text{VO}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) та ЕПР ($\text{VO}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$) спектроскопії для $\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ запропоновано псевдотетраедричну, для VO^{2+} - аксіальносиметричну, а для Ni^{2+} - площинноквадратну будову бісхелатів.

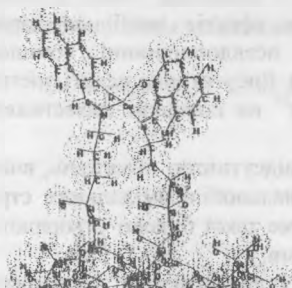


Рис. 10. Будова комплексу CuL_2 на поверхні Naft.

Моделювання комплексів в межах силового поля MM^+

підтвердило дані спектроскопічних досліджень і для комплексів $\text{Co}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ саме тетраедричну (рис. 10) а для комплексів VO^{2+} - тригональнобіпірамідальну будову (рис. 11).

Додатковим підтвердженням високої адекватності моделей є невисокі значення енергій просторового напруження для одержаних структур (>30 ккал/моль), обчислені в результаті оптимізації геометрії (MM^+).

Таким чином, можна зробити висновок – на поверхні Co^{2+} та Zn^{2+} утворюють з іммобілізованими основами Шифа тетраедричні бісхелати практично близькі до правильних тетраедрів, для цього не має ніяких обмежень зумовлених електронними факторами, які ми не враховували в процесі оптимізації геометрії, а саме така структура має мінімальну енергію за даними молекулярної механіки (MM^+) та квантової хімії (AM1). У випадку ж комплексів купруму(II), коли вплив електронних ефектів (ефект Яна-Теллера), які не дозволяють утворення високосиметричних структур, значний, реалізація бісхелату у вигляді тетраедру неможлива, не зважаючи на його структурно-енергетичну вигідність. В цьому випадку утворюються псевдотетраедричні комплекси з кутом між площинами трикутників $\text{O}(1) - \text{Cu} - \text{N}(1)$ меншим за 90° .

Як показують порівняння параметрів ЕПР спектрів з параметрами одержаними в результаті квантовохімічних розрахунків для змінних кутів між площинами, такий кут між трикутниками – кут відхилення від площинно-квадратної структури – може складати $40 - 60^\circ$.

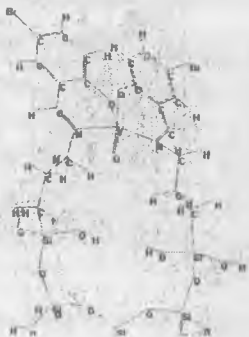


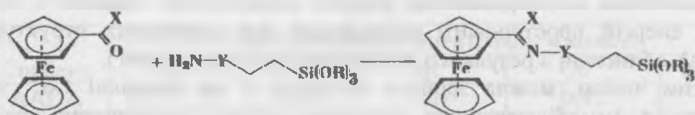
Рис. 11. Будова комплексу VO L_2 на поверхні 5-Br.



Для комплексів нікелю(II), для якого з основами Шифа і більшістю споріднених лігандів внаслідок електронних ефектів найбільш характерні плоскі структури, саме площинні або псевдоплощинні комплекси і утворюються з іммобілізованими азометинами. Енергетична невигідність таких комплексів і зумовлює незначну сорбцію Ni^{2+} на поверхні азометинвмісних аеросилів.

У випадку ванадильних комплексів, за відсутності обмежень, внаслідок електронних ефектів, щодо реалізації тригональнобіпірамідальних структур, бісхелати з іммобілізованими азометинами саме такої будови утворюються на поверхні, оскільки вони є енергетично вигідними.

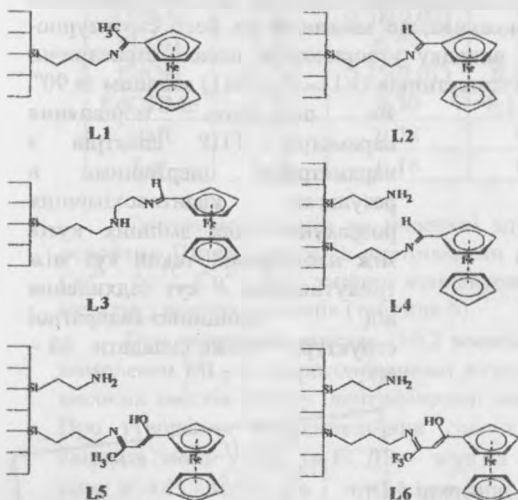
Сьомий розділ присвячений синтезу і дослідженню координаційних сполук d-металів з азометиновими похідними фероцену, іммобілізованими на поверхні аеросилу. Ліганди (рис. 12) прищеплювали як постадійною збіркою так і одностадійно через силіційорганічні модифікатори, які одержували за схемою



$X = H; CH_3$

$Y = -CH_2CH_2N(CH_2)_4-CH_2-$

$R = CH_3; CH_2CH_3$



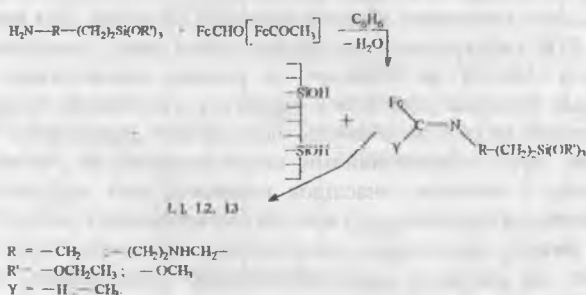
Таблиця 7

Концентрація азометинів на поверхні аеросилу ($S_{sp}=220 \text{ м}^2/\text{г}$)

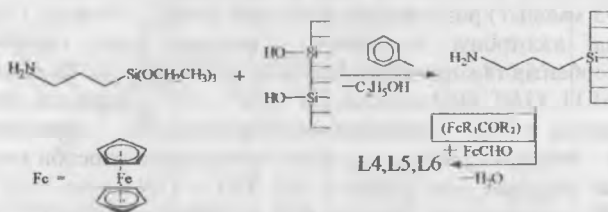
С-нт	C_L , мМ/г	C_{Ni2} , мМ/г
L1	0,33	---
L2	0,34	---
L3	0,35	---
L4	0,15	0,28
L5	0,24	0,19
L6	0,23	0,20

Рис. 12. Аеросили з прищепленими фероценімінами та їх позначення.

Імобілізацію лігандів здійснювали за схемами:



або



Концентрація лігандів та залишкових аміногруп для сорбентів L4-L5 наведено у таблиці 7.

Синтез координаційних сполук з іммобілізованими лігандами здійснювали з ацетонових розчинів хлоридів VO^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} . Максимальні досягнуті концентрації наведені у таблиці 8.

Таблиця 8

Сорбційна ємність Fe-азометинів з ацетонових (водних) розчинів

Сполука	Катіон та його концентрація, ммоль/г			
	VO^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}
L1	0,19	0,28	0,31(0,1)	0,28
L2	0,21	0,29(0,1)	0,34(0,1)	0,28
L3	0,31	0,32(0,08)	0,42(0,12)	0,29
L4	0,34	0,36(0,1)	0,36(0,14)	0,33
L5	0,36	0,20	0,49(0,16)	0,20
L6	0,36	0,40(0,2)	0,47(0,22)	0,37

При малих вмістах металів ($C_M \leq 0,15$ ммоль/г) на поверхні L1-L3 утворюються комплекси складу $\text{M:L}=1:2$. Зі збільшенням концентрації металів для Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} крім комплексів $\text{M:L}_{2,2}^{2+}$ також утворюються комплекси $[\text{M:L}_2][\text{MCl}_4]$. На поверхні L4-L6 вже з малих поверхневих концентрацій металів на поверхні

утворюються комплекси складу $M:L=1:1$, причому в утворенні комплексів беруть участь амінопропільні групи поверхні. З ростом концентрації металів для Cu^{2+} на поверхні L4-L6, а для Co^{2+} , Zn^{2+} на поверхні L4 та L6 реалізуються також структури $[MLAm][MCl_4]$ ($Am- H_2N(CH_2)_3Si\equiv$). На поверхні L5 Co^{2+} та Zn^{2+} утворюють лише комплекси з іммобілізованим лігандом. Для ванадилу на поверхні L1-L6 ЕІП спектроскопічно ідентифіковані лише комплекси VO^{2+} . Однак складність систем не дозволяє в рамках використаних методів дослідження більш детально встановити структуру комплексів на поверхні, а методи молекулярної механіки не дають однозначних результатів. Одержані комплекси мають бути перспективними каталізаторами, як це відомо для похідних фероцену і особливо внаслідок наявності двох металокомплексів зв'язаних системою кон'югованих зв'язків, що підтверджено у розділі 9.

Восьмий розділ присвячено дослідженню координаційних сполук з іммобілізованими на поверхні амполідентатними азометинами, похідними прекурсорів флавоноїдів та гетарилацетонітрилів. Іммобілізовані ліганди синтезували аналогічно розглянутим вище азометинам обробкою γ -АПА ($S=290$ м²/г, $C_{NH_2} = 0,93$ ммоль/г) розчином відповідного кетону у толуолі з відгонкою води у вигляді азеотропу. У таблиці 9 наведені деякі характеристики синтезованих сорбентів та комплексів d-металів на їх поверхні. Показано, що на поверхні FL1-FL11, GA2, GA3 катіони Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} утворюють біслігандні псевдотетраедричні, а VO^{2+} - тригонально-біпірамідальні комплекси. З застосуванням методів MM+ та AM1 встановлено способи координації амполідентатних лігандів – на поверхні FL2, FL3 – O,N-, а на FL1 та FL8 – N,N-координація прищеплених лігандів як і на поверхні FL4-FL7, FL11. На поверхні FL9 та FL10 ліганди координуються до d-металів через O,N-центри з утворенням п'ятичленних хелатних циклів.

Сорбенти GA1-GA3 одержували, виходячи з карбонільвмісних гетарилацетонітрилів, які відмінні лише замісником біля карбонільної групи. Замість хінолінілу у GA1 у вихідних сполуках для синтезу GA2 та GA3 містились метил та феніл відповідно. Така відмінність зумовила різний спосіб прищеплення лігандів – у випадку GA1 через карбоніл, а у випадку GA2, GA3

через нітрильне угруповання (таблиця 9) і, відповідно, до різної будови комплексів. На поверхні GA2 та GA3 Co^{2+} , утворюють біслігандні псевдотетраедричні, а VO^{2+} - тригонально-біпірамідальні комплекси. Причому ліганди координуються через оксиген карбонільної групи та нітроген приповерхневого аміна (рис.13).

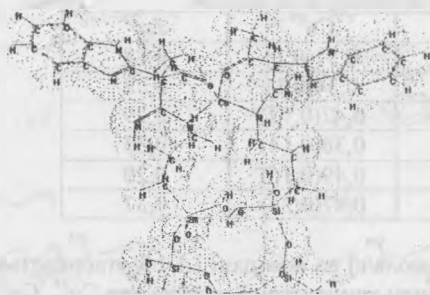
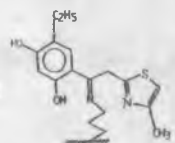
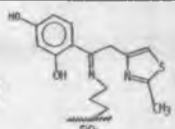
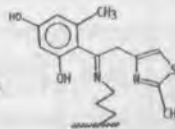
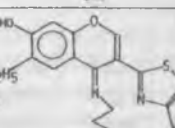
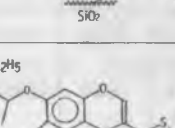
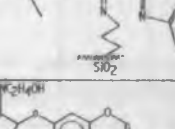
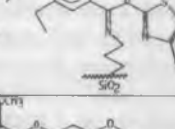
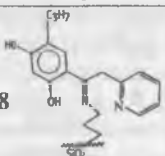
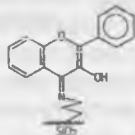
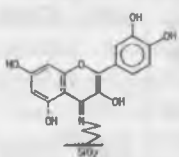
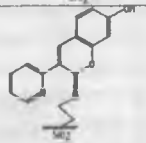
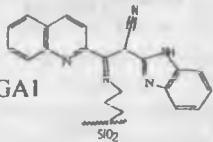
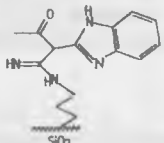
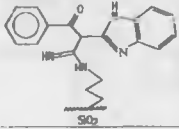
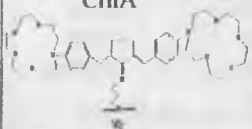


Рис.13. Модель комплексу Cu^{2+} на GA2.

Синтезовані матриці та їх характеристики

Ліганд на поверхні	C_L , мм/г	$\nu_{C=N}$, см ⁻¹	$L \pi \rightarrow \pi^*$, см ⁻¹	C_M^{max} , мм/г	$\nu_{C=N}$, см ⁻¹	$L^{ZL} \pi \rightarrow \pi^*$, см ⁻¹
1	2	3	4	5	6	7
FL1 	0,42	1620	29300 25600пл 20800пл 18000пл	VO^{2+} :0,13 Co^{2+} :0,15 Cu^{2+} :0,18 Zn^{2+} :0,12	1610	28400 27600пл 24000пл
FL2 	0,57	1610	28900 27400 24800пл 19000пл	VO^{2+} :0,14 Co^{2+} :0,17 Cu^{2+} :0,19 Zn^{2+} :0,14	1605	27800
FL3 	0,56	1610	29600 27400 20500	VO^{2+} :0,14 Co^{2+} :0,13 Cu^{2+} :0,17 Zn^{2+} :0,13	1600	27900
FL4 	0,43	1620	29000пл 27200 24500пл	VO^{2+} :0,18 Co^{2+} :0,16 Cu^{2+} :0,16 Zn^{2+} :0,15	1615	28000 25500пл 23000пл
FL5 	0,59	1630	28900 24500 18500пл	VO^{2+} :0,16 Co^{2+} :0,18 Cu^{2+} :0,16 Zn^{2+} :0,16	1620	28400 27100 23000пл
FL6 	0,41	1630	28700 24100 18000пл	VO^{2+} :0,17 Co^{2+} :0,17 Cu^{2+} :0,20 Zn^{2+} :0,16	1630	28400 27200 23100
FL7 	0,52	1625	27100пл 26000	VO^{2+} :0,17 Co^{2+} :0,18 Cu^{2+} :0,20 Zn^{2+} :0,17	1620	29200 27500 23500пл

1	2	3	4	5	6	7
FL8 	0,51	1615	28800 27400 24200 20000пл	VO ²⁺ :0,14 Co ²⁺ :0,15 Cu ²⁺ :0,18 Zn ²⁺ :0,14	1610	28000 26200пл 24000пл
FL9 	0,21	1640 1595	27300пл 26000	VO ²⁺ :0,14 Co ²⁺ :0,18 Cu ²⁺ :0,19 Zn ²⁺ :0,17	1630	24600
FL10 	0,25	1660 1605	25900 18000- 16000пл	VO ²⁺ :0,14 Co ²⁺ :0,18 Cu ²⁺ :0,18 Zn ²⁺ :0,17	1630	24000
FL11 	0,36	1650пл 1640 1600	27400 24500пл 20000пл	VO ²⁺ :0,18 Co ²⁺ :0,18 Cu ²⁺ :0,20 Zn ²⁺ :0,17	1630	26100
GA1 	0,69	1665 1620 1590 VC=N 2188	25600 19000пл	VO ²⁺ :0,11 Co ²⁺ :0,12 Cu ²⁺ :0,20 Zn ²⁺ :0,10	1665 ^{Cu} 1620 ^{Cu} 1630 ^{Cu} VC=N ^{Cu} 2205	26500 ^{Cu} 27000 ^{Co} 25000 ^{Co}
GA2 	0,50	1660 1640 1630пл 1550	29440 25000пл	VO ²⁺ :0,14 Co ²⁺ :0,14 Cu ²⁺ :0,16 Zn ²⁺ :0,17	1640	28800
GA3 	0,37	1680пл 1660 1645пл 1550	29600 24000пл	VO ²⁺ :0,14 Co ²⁺ :0,14 Cu ²⁺ :0,15 Zn ²⁺ :0,13	1670 1650	28400
CmA 	0,13	1640 1610 1530	29200 23800 21200	La ³⁺ :0,11 Pr ³⁺ :0,05 Er ³⁺ :0,04 Cu ²⁺ :0,1	1630 ^{Cu}	28400 ^{Cu} 24400 ^{Cu} 21000 ^{Cu}

На поверхні GA1 склад і будова комплексів залежить від природи металу і розчинника, з якого здійснено сорбцію. Так Cu^{2+} при сорбції з ацетонів розчинів утворює біслігандні комплекси з координованою нітрильною групою (рис. 14), а Co^{2+} з ацетонів та Cu^{2+} з водних розчинів координують, внаслідок стеричних утруднень, лише один ліганд бідентатно – через нітрогени азометину і хіноліну.

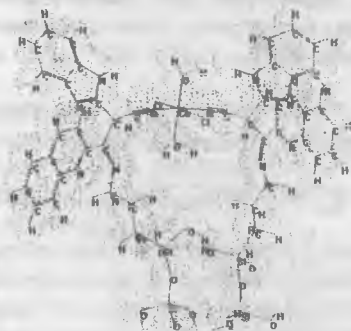
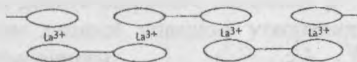


Рис. 14. Модель комплексу Cu^{2+} на GA1

Спосіб координації лігандів для FL1-FL3, FL8 також залежить від природи металу. Так при вивченні сорбції Au та Pt з їх розведених розчинів ($C_M=0,1$ мкг/мл, $\text{pH}=1$) вилучення золота на

поверхні FL1, FL3, FL8 складає 82-96%, а платини на FL3 – 55%, причому спостерігається N,N-координація всіх лігандів.

По різному, в залежності від природи металу, координуються ліганди при комплексоутворенні на поверхні CnA – до d-металів через нітроген азометину, а до f-металів крауном. Причому сорбент CnA є високоселективним флуорисцентним сенсором на La^{3+} – з водних розчинів він кількісно вилучає лантан(III), підвищуючи інтенсивність флуорисценції вільного ліганда у 3 рази, з високочастотним зсувом максимуму. Інші лантанойди сорбуються гірше і одночасно гасять флуоресценцію. Таке підсилення інтенсивності світіння пов'язане з утворенням на поверхні ланцюгів сендвічевих комплексів лантану(III):



У дев'ятому розділі представлені результати вивчення каталітичних властивостей координаційних сполук d-металів з фероценальїмінами, саліцилальїміном (SL), 5-бромсаліцилальїміном, гідроксинафталїміном, іммобілізованими на аеросилі в реакції низькотемпературного розкладу озону*. Показано, що псевдотетраедричні саліцилальїмінати мангану(II), феруму(II), кобальту(II), купруму(II), цинку(II) та тригональніпірамідальні – ванадилу(II) є активними центрами в реакції розкладу озону (таблиця 10), причому їх активність на кілька порядків вища ніж іммобілізованих на аеросилі акваацидокомплексів.

* ця частина роботи виконувалась спільно з кафедрою неорганічної хімії та хімічної екології Одеського національного університету імені І.І.Мечникова

Незалежність розрахованих ефективних констант швидкості k_{eff} від концентрації озону (таблиця 10 – комплекси Cu^{2+}) підтверджує наявність першого порядку за озоном на початку реакції. До моменту досягнення 50 % перетворення озону порядок реакції за озоном підвищується та наближається до 1,5. Така зміна порядку реакції характерна для реакцій озону, що перебігають за радикально-ланцюговим механізмом. Згідно значенням k_{eff} активність комплексів зменшується у ряду: $\text{Mn}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{VO}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \cong \text{Fe}^{2+} \cong \text{Co}^{2+}$.

Таблиця 10

Кінетичні характеристики ML_2 на поверхні SL у реакції розкладу озону

Метал	$\text{C}_\text{M} \cdot 10^4$, моль/г	$\text{C}_\text{O}_3^\text{II}$, мг/м ³	$k_{\text{eff}} \cdot 10^3$, с ⁻¹	Число каталітичних циклів
Cu^{2+}	1.4	100	4.1	7
Cu^{2+}	1.4	200	3.8	9
Cu^{2+}	1.4	400	4.2	10
Fe^{2+}	1.0	200	2.4	15
Co^{2+}	1.0	200	2.4	7
VO^{2+}	3.3	200	3.7	7
Zn^{2+}	1.0	200	2.7	9
Mn^{2+}	0.55	200	5.9	38

Вивчення впливу іммобілізованих лігандів на каталітичні властивості комплексів у реакції розкладу O_3 показало, що з координаційних сполук ванадилу(II) на поверхні γ -АПА (амінокомплекси), GlyA (гліцинато-комплекси), ААПА (ацетилацетонімінато-комплекси) та SL (саліцилалімінато-комплекси) найбільшу каталітичну активність виявляють останні (рис. 15). Для псевдотетраедричних комплексів CuL_2 встановлено зростання каталітичної активності в ряду $\text{SL} < 5\text{-Br} < \text{Naft}$, причому комплекси CuL' на поверхні Naft виявилися значно менш активними при розкладі озону ніж CuL_2 .

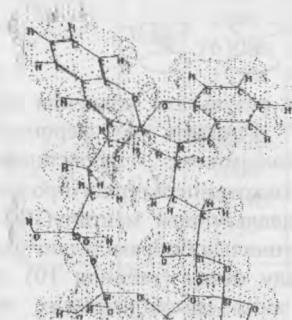


Рис.15. Модель (MM+) комплексу VO^{2+} на поверхні SL.

Комплекси з фереоценалімінами за високих концентрацій озону у озоноповітряній суміші (ОПС) виявляють каталітичну активність близьку до відповідних біс-саліцилалімінатів. Однак при концентраціях озону у ОПС 1,5 мг/м³ на виході реактору після контакту з комплексом купруму(II) на поверхні

L3 концентрація O_3 не перевищувала $0,045 \text{ мг/м}^3$ на протязі 60 годин, а у випадку комплексу ванадилу(II) на поверхні L2 концентрація озону не перевищувала $0,08 \text{ мг/м}^3$ на протязі 25 годин, що свідчить про високу ефективність каталітичних систем на основі комплексів з іммобілізованими фероценальмінами.

ВИСНОВКИ

1. Теоретично та експериментально обґрунтовано новий науковий напрямок – структурна координаційна хімія поверхні, який полягає у врахуванні впливів структурних збурень викликаних прищепленням до поверхні на координаційні рівноваги та будову координаційних сполук у поверхневому шарі високодисперсних носіїв.

2. Іммобілізація на поверхні зменшує константи протонування та комплексоутворення нейтральних лігандів вже за рахунок статистичних ефектів, пов'язаних зі зменшенням числа їх ступенів свободи, і може сягати 2,5 - 3,5 одиниць рК, що добре узгоджується з експериментальними даними.

3. Просторова дисперсія діелектричної проникності поблизу зарядженої поверхні впливає на асоціацію поверхневих йонів з протийонами розчину, причому ступінь асоціації збільшується зі зростанням поверхневого заряду, що підвищує стійкість комплексів з іммобілізованими ацидолігандами і зменшує дисоціацію прищеплених кислот. Для поруватих сорбентів цей ефект зменшується із зменшенням розміру пор.

4. Структурні фактори є найвагомішими за впливом на будову і властивостей комплексних сполук, іммобілізованих на поверхні. Ефективним інструментом у дослідженні цього впливу є методи молекулярного моделювання і, зокрема, методи молекулярної механіки, квантової хімії та математичної статистики. З залученням методів молекулярного моделювання встановлено:

а) на поверхні непоруватих амінопропілсілікоксидів аміногрупи знаходяться у промотованій водою цвіттер-йонній формі $SiO^-(H_2O)_n \dots H_3O^+(H_2N)RSi \equiv$ впродовж досить широкого інтервалу рН. У випадку регулярно заповненої модифікатором гладкої поверхні утворення водневих зв'язків за участю аміногруп є малоімовірним;

б) статистичний аналіз молекулярних дескрипторів моделей близьких за властивостями іммобілізованих лігандів дозволяє розділяти їх на групи подібності з метою прогнозування сорбційних властивостей координуючих сорбентів;

в) геометричні розміри хемосорбованих молекул, а саме, молекулярний об'єм та радіус, а також довжина спейсера, визначають їх питому концентрацію на поверхні, причому знайдені теоретичні залежності між цими параметрами дозволяють прогнозувати важливі характеристики дисперсних модифікованих носіїв і зокрема площу поверхні непоруватих носіїв, а концентрація прищеплених молекул за наявності спейсера нелінійно залежить від питомої площі поверхні.

5. Встановлено особливості формування оксидних структур перехідних металів на поверхні непоруватих сілікоксидів, що відбуваються за схемами

прищеплення аквагідроксокомплексів після осадження термічнолабільних солей з подальшим їх розкладом. Спочатку при малих концентраціях металів на поверхні утворюються острівки, які зі зростанням концентрації металу поступово покривають поверхню носія. Для деяких оксидів металів зростання острівків відбувається не тільки по поверхні а й перпендикулярно поверхні з утворенням мікрокристалітів, що ідентифікуються рентгенофазовим аналізом.

6. Розроблено методи синтезу фосфат- та тіофосфатвмісних силікоксидів з неводних розчинів оксо-, тіогалогенідів фосфору і встановлено їх протолітичні властивості. Зокрема показано, що фосфатні групи фосфатаеросилів відтитровуються наполовину лише за рН 7, а помітна дисоціація силанолів починається з рН > 10, в той час як на немодифікованому кремнеземі вона відчутна вже за рН > 7. Встановлено константу дисоціації прищепленої фосфатної кислоти (pK_{f-3}) та склад поверхневого шару, в залежності від рН.

7. Визначено адсорбційні властивості фосфатаеросилів по відношенню до катіонів d- та f-металів та встановлено склад і будову комплексів на поверхні. Зокрема для лантанодів доведено утворення комплексів $Ln : PO = 1 : 1$, в той час як на поверхні синтезованих вперше амідфосфатаеросилів з пропільним спейсером вже існує можливість до утворення біс-комплексів.

8. На прикладі дослідження фосфатаеросилів та їх комплексів з лантаном(III) показано ефективність нової методики ЯМР – ЯМР обмінних ядер, для дослідження лігандів та складу і будови комплексів на поверхні модифікованих аеросилів.

9. Синтезовано іммобілізовані на поверхні бі- та амполідентатні азометини на основі похідних саліцилового альдегіду, феноксиацетофенону, нафтилового альдегіду, фероценальдегідів і кетонів, ряду прекурсорів флавоноїдів, флавонів, гетарилацетонітрилів, біс-азафрауну. Показано, що для більшості азометинів характерно (за малих концентрацій металів на поверхні) утворення біслігандних псевдотетраедричних комплексів з металами (для ванадилу(II) реалізуються тригональнобіпірамідальні структури). У випадку стерично утруднених лігандів псевдотетраедрична координація стає енергетично невідгідною і утворюються поліедри іншої геометрії причому центри координації амполідентатних лігандів визначаються природою металу та розчинником з якого здійснювався синтез комплексу.

10. Показано можливість використання ряду синтезованих аеросилів з прищепленими лігандами для вилучення цінних та рідкісних металів з розведених розчинів з метою їх концентрування та/або аналітичного визначення:

а) Тіофосфатаеросили виявили здатність кількісно вилучати аргентум(I) з водних розчинів;

б) Аеросили з прищепленими азометинами на основі піридил- та тіазолівмісних флавоноїдів сорбують майже кількісно (82 – 96%) золото з розведених розчинів (1мг/мл) в той час як платина сорбується лише на 50%.

в) Аеросил з іммобілізованим біс-азафрауном виявився високоселективним флуоресцентним сенсором на лантан(III).

11. Показано, що дитіофосфатні та дитіокарбаматні комплекси металів можуть бути ефективними зарядниками дисперсних часточок у вуглеводневому середовищі з метою електрокоагуляційного очищення палив та мастил.
12. Вперше досліджено каталітичні властивості прищеплених азометинових комплексів перехідних металів в реакції низькотемпературного розкладу озону. Показано, що каталітичний розклад перебігає за псевдопершим порядком за озоном і при високих концентраціях озону координаційно-ненасичений псевдотетраедричний (тригональнопірамідальний для VO^{2+}) азометиновий комплекс каталізує взаємодію озону з прищепленим лігандом. Встановлено, що активність каталізаторів змінюється в ряду $Mn^{2+} > Cu^{2+} > VO^{2+} > Zn^{2+} \cong Fe^{2+} \cong Co^{2+}$. Для комплексів купруму(II) в залежності від ліганду встановлено наступний ряд активності: саліцилалімін < 5-бромсаліцилалімін < 2-гідроксинафтилімін. При мікроконцентраціях озону (15ГДК) на азометинових каталізаторах спостерігається стаціонарний режим розкладу озону з близьким до 100% ступенем перетворення. Особливо ефективними у розкладі озону виявились комплекси Cu^{2+} та VO^{2+} з фероценалімінами прищепленими до поверхні аеросилу.

Основний зміст роботи викладено у наступних публікаціях:

1. Голуб О.А., Антошук В.В. Комплекси металів на поверхні ацетилацетоніміноаеросилу.// Вісник КДУ. - 1991 - N 2. - С. 3-6.
2. Поддубная О.И., Голуб А.А. Роль адсорбционных центров в формировании поверхностного заряда полимерных частиц в углеводородной среде.//Укр. хим. журнал. - 1990 - т. 56, N 9 - С. 939-943.
3. Закономірності формування кристалічних оксидних структур d-металів на поверхні аеросилу./ Крип І.М., Голуб О.А., Шимчук Т.В., Чуйко О.О., Стадник Ю.В.//Доповіді АН УРСР. - 1991. - N 7 - С. 127-130.
4. Жмудь Б.В., Голуб А.А. Пористая структура и кислотно-основные свойства аминсодержащих матриц.// Укр. хим. журнал. - 1992. - т. 58, N 11. - С. 976-981.
5. Голуб О.А., Пашенко Е.О., Трачевский В.В. Застосування ЯМР зондів для вивчення іммобілізованих лігандів і комплексів на їх основі.- Укр. хим. журнал, 1992.- т. 58.- N 11. -С. 952-955.
6. Жмудь Б.В., Голуб А.А. К вопросу об использовании порометрических методов для характеристики фрактальных свойств сорбентов.// Укр. хим. журнал.- 1992.- т. 58.- N 11.- С. 981-983.
7. Формирование нанесенных оксидных структур d-металлов на поверхности аэросилов./ Крип И.М., Голуб А.А., Шимчук Т.В., Чуйко А.А., Стадник Ю.В.// Журн.неорг.химии.- 1992.- т.37, N 6 - С. 1238-1244.
8. Поддубная О.И., Голуб А.А. Принципы электроочистки дисперсных систем в присутствии поверхностно-активных веществ.// Химия и технология топлив и масел. - 1992 - N 4 - С. 27-29.
9. Жмудь Б.В., Голуб А.А. Кислотно-основные и координационные равновесия на поверхности жестких матриц I. Термодинамические аспекты.// Журн. физ. химии.- 1993.- Т.67,N 4.- С.734-737.

10. Жмудь Б.В., Голуб А.А. Кислотно-основные и координационные равновесия на поверхности жестких матриц. II. Влияние параметров пористой структуры.// Журн. физ. Химии - 1993.- Т.67,N 4 - С.738-741.
11. Жмудь Б.В., Голуб А.А. Влияние природы модифицирующих покрытий на потенциалы питтинговой коррозии металлов.// Укр. хим. журнал - 1993.- Т.59,N 11.- С.1144-1149.
12. Голуб А.А., Антошук В.В., Капшук А.А. Кет- и альдимины, иммобилизованные на поверхности аэросила.// Укр. хим. журнал.- 1994.- Т. 60, N10.- С.606-609.
13. Zhmud B.V., Golub A.A. Protolytic Equilibria of Ligands Immobilized at Rigid Matrix Surfaces: A. Theoretical Study.// J. Colloid Interface Sci.- 1994 - V. 167 - P. 186-192.
14. Golub A.A., Zubenko A.I., Zhmud B.V. γ -APTES modified silica gels: The structure of the surface layer.// J. Colloid Interface Sci.- 1995.- V.179.- P. 482 - 487.
15. Zhmud B.V., Pechonyi A.B., Golub A.A. Thermodynamic and kinetic study on protolytic and complex formation reactions at the surface of porous matrices.// Functional Materials.- 1995.-V. 2, N.1.- P. 44 - 50
16. Antoschuk V.V., Golub A.A., Lysenko A.B. Enamin-metal complexes immobilized on the silica surface.// Functional Materials.- 1995.- V. 2,N 1.- P. 106-109.
17. Zhmud B.V., Golub A.A. Thermodynamic and kinetic study on protolytic reactions at the surface of porous matrices.// Colloids and Surfaces.- 1995.- V.105.- P. 173 - 180.
18. Голуб О.А., Зубенко О.І., Жмудь Б.В. Моделювання взаємодії між іммобілізованими на поверхні молекулами методом молекулярної механіки.// Вісник КУ.- 1996 - Вип. 33.- С. 40 - 45.
19. Взаємодія POCl_3 з аеросилом / Голуб О.А., Севастьянова О.Б., Корчев А.В., Павлов В.А.// Укр.хім.журнал.- 1996.-Т.62.-№12.-С.73-78.
20. Лысенко А.Б., Антошук В.В., Голуб А.А. Синтез и свойства ацетилферроценинопропилтриэтоксисилана. Журн.общ.химии.-1996.- Т.66,№9.-С.1574-1576.
21. Жмудь Б.В., Севастьянова Е.Б., Голуб А.А. Протолитические и электрокинетические свойства кремнезёмов, модифицированных фосфорильными и фосфатными группами.// Журн. физ.химии - 1997.- Т.71,№4.- С.692-697.
22. Quantitative structure-property correlations in the study of sorption characteristics of composite sorbents./ Golud A.A., Zubenko A.I., Antoschuk V.V., Sukhan V.V.// Functional materials - 1997.-V.4,№2.-P.253-257.
23. Севастьянова О.Б., Жмудь Б.В., Голуб О.А. Комплекси Cu(II) з семікарбазидом, іммобілізованим на поверхні силікагелю.- Вісн КУ - 1997.- Вип.34.-С.89-95.
24. Голуб О.А. Комплекси металів на поверхні біс(диметиламід)фосфат-амідопропілаеросилу. - Вісн. КУ.- 2000.- Вип.36.-С.24-26.

25. Голуб О.А. Комплексы металлов на поверхности тиофосфорильованих аеросилів - Вісн. КУ. - 2000. - Вип.36. - С.26-27.
26. Schiff bases containing metal complexes anchored on aerosil as catalysts of low-temperature ozone decomposition./ Rakitskaya T.L., Golub A.A., Ennan A.A., Raskola L.A., Paina V.Ya., Bandurko A.Yu., Ped' L.L.// In book: Studies in Surface Science and Catalysis 130. Part D./Ed A.Corma, F.V.Melo, S.Mendioroz, J.L.G.Fierro. - Elsevier.-2000.-P.3879-3884.
27. Вплив питомої поверхні непористих адсорбентів та довжин спейсера на концентрацію прищеплених лігандів / Голуб О.А., Сисоев В.М., Прилуцький Ю.І., Педь Л.Л.// Доповіді НАН України. - 2001. - №6. - С.132-136.
28. Golub A.A. Structural Aspects of Complex Formation on Silica Surface. In book: Silica 98. Extended abstracts of international conference. Mulhouse, France. - 1998. - p.585-587.
29. Features of Transition Metal Ions Sorption on Silica Gel and Activity of Catalyst Formed Thereby in Ozone Decomposition Reaction./ Rakitskaya T.L., Granatyuk I.V., Balavoine G.G.A., Geletii Yu.A., Golub A.A., Raskola L.A. //In book: Silica 98. Extended abstracts of international conference. Mulhouse, France. -1998.- p.653-656.
30. Голуб А.А. Комплексы ванадила (II), кобальта (II), меди (II) с аналогом гексаметапола иммобилизованным на поверхности кремнезема.//Тезисы докладов XI Республиканской конференции по неорганической химии.- Киев, 1986. - С. 51.
31. Скопенко В.В., Голуб А.А. Применение методов ЭПР, ЯМР, РФЭС для исследования реакций комплексообразования на поверхности твердых тел.// Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания "Спектроскопия координационных соединений".- Краснодар, 1986.- С. 288.
32. Голуб А.А., Недилько С.А. ЭПР комплексов меди и ванадия на поверхности тиофосфорильованих кремнеземов.// Тезисы докладов V Всесоюзного совещания "Спектроскопия координационных соединений".- Краснодар, 1988.- С. 192.
33. Голуб А.А., Антошук В.В. ИК спектроскопическое изучение ацетилацетонимина и его металлокомплексов на поверхности кремнезема.// Применение колебательных спектров к исследованию неорганических и координационных соединений. Тезисы докладов XII Всесоюзного совещания.- Минск, 1989.- С. 243.
34. Голуб А.А., Антошук В.В. Комплексы ванадила, меди, кобальта, никеля на поверхности ацетилацетониминоаэросила. //Тезисы докладов XII Украинской республиканской конференции по неорганической химии.- Симферополь, 1989.- С. 203.
35. Голуб О.А., Пащенко Є.О. ЯМР зонди для дослідження поверхні твердих тіл.// Тези доповідей XIII Української конференції з неорганічної хімії.- Ужгород, 1992.- С. 207.
36. Голуб О.А., Трачевский В.В., Пащенко Є.О. Застосування ЯМР спектроскопії для вивчення будови координаційних сполук на поверхні твердих тіл.// Тези доповідей конференції "Радиоспектроскопические

- методы исследования в физике, химии, биологии и медицине". – Київ: Знання, 1993. – С. 5-6.
37. Голуб О.А., Антошук В.В., Ніконенко С.А. Використання методів радіоспектроскопії для вивчення будови координаційних сполук з основами Шиффа іммобілізованими на поверхні аеросилу.// Тези доповідей конференції "Радиоспектроскопические методы исследования в физике, химии, биологии и медицине". – Київ: Знання, 1993. – С. 18-19.
 38. Zhmud B.V., Golub A.A. Thermodynamic and kinetic study on protolitic and complex formation reactions at the surface of modified silica gels.// Proc. XII European Chemistry at Interfaces Conference. – Kiev, 1994. – LP 16
 39. Голуб О.А. Методи дослідження координаційних сполук на поверхні.// Наукові доповіді Всеукраїнської конференції з аналітичної хімії, присвяченої 90-річчю від дня народження академіка А.К.Бабка. – К.-1995. – С. 45.
 40. Севастьянова О.Б., Жмудь Б.В., Голуб О.А. Застосування семікарбазиду, іммобілізованого на поверхні кремнезему, для вилучення міді(II) з водних розчинів.// Наукові доповіді Всеукраїнської конференції з аналітичної хімії, присвяченої 90-річчю від дня народження академіка А.К.Бабка. – К.-1995. – С. 19.
 41. Лисенко А.Б., Антошук В.В., Голуб О.А. Комплекси деяких d- та s-металів з ацетилферроценімінопропілтриетоксисиланом закріпленим на поверхні аеросилу.// Тези доповідей XIV Української конференції з неорганічної хімії. – Київ, 1996. – С.237.
 42. Антошук В.В., Голуб А.А. Металлокомплексы с азометинами, иммобилизованными на поверхности кремнезема.// Сборник тезисов докладов XVIII Чугаевского совещания по химии координационных соединений. – М.: Наука. – 1996. – С. 6.
 43. Зубенко А.И., Голуб А.А. Молекулярно-механические и квантовохимические подходы к прогнозированию координационных соединений на поверхности твердых тел.// Сборник тезисов докладов XVIII Чугаевского совещания по химии координационных соединений. М.: Наука. – 1996. – С. 51. – 52.
 44. Скопенко В.В., Голуб А.А., Зубенко А.И. Строение координационных соединений на поверхности твердых тел.// XVI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений №1. 1998. – Москва. т.1. – с.274.
 45. О.А.Голуб, В.М.Сисоєв, В.О.Кудренко, Л.Л.Педь, О.І.Зубенко, В.Я.Зуб. Комплекси металів з біоактивними лігандами прищепленими до поверхні аеросилу.// Тези доповідей I Всеукраїнської конф. «Сучасні проблеми неорганічної хімії». – К.- 1999. – С. 19.
 46. Т.Л.Ракитська, О.А.Голуб. Комплекси перехідних металів, іммобілізовані на поверхні аеросилу та їх каталітична активність в реакції низькотемпературного розкладу O_3 .// Тези доповідей I Всеукраїнської конф «Сучасні проблеми неорганічної хімії». – К.- 1999. – С. 76.

47. A.A. Golub, A.I. Zubenko. Theoretical Approaches in Prediction and Determination of Metal Complexes Structure on the Surface of Solids.// Proc. VII International Conf. on Crystal Chemistry of Intermetallic Compounds. - L'viv. - 1999. - P.B7.
48. Особенности строения комплексов пространственно затрудненных азометинов, иммобилизованных на поверхности кремнезема./ Голуб А.А., Хиля В.П., Воловенко Ю.М., Пивоваренко В.Г., Кудренко В.А., Недь Л.Л., Зубенко А.И., Зуб В.Я.// Тезисы докладов Междунар. Чугаевской конф. по химии координационных соединений. Ростов-на-Дону.-2001.-С.68-69.
49. Металлхелаты азометинов, иммобилизованные на кремнеземе: строение, каталитические свойства, биоактивность./ А.А.Голуб, Т.Л.Ракитская, В.В.Позур, А.С.Подмазко, В.А.Кудренко, В.Я.Зуб, Л.Л.Недь, А.Ю.Бандурко, О.С.Дворщенко, Е.А.Радченко.// Тезисы докладов Междунар. Чугаевской конф. по химии координационных соединений. - Ростов-на-Дону.-2001.- С.184.
50. Aerosil-anchored copper(II) - schiff base complexes: structure and catalytic activity./ Rakitskaya T.L., Podmazko A.S., Golub A.A., Bandurko A.Yu., Paina V.Ya., Kudrenko V.A., Ped L.L., Radchenko E.O.//Proc. Second International Conference on Silica Science and Technology. Silica 2001.- Mulhouse (France). - P.240

Голуб О.А. Структурні особливості комплексоутворення на поверхні. Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора хімічних наук за спеціальністю 02.00.01 – неорганічна хімія. Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2002.

Дисертація присвячена дослідженню впливу прищеплення до поверхні, структури поверхні та лігандного шару на протолітичні і координаційні рівноваги, а також на будову утворюваних координаційних сполук. На прикладі великого числа вперше синтезованих координаційних сполук перехідних металів з іммобілізованими на поверхні аеросилу фосфатними, тіофосфатними, бі- та амполідентатними азометиновими лігандами демонструються можливості застосування молекулярного моделювання (методи молекулярної механіки, квантової хімії, математичної статистики) для прогнозування складу та будови прищеплених комплексів, а також сорбційних властивостей адсорбентів. Розглядаються можливості застосування синтезованих сполук як каталізаторів та селективних сенсорів.

Ключові слова: комплексоутворення на поверхні, координаційні сполуки, іммобілізовані ліганди, поверхня, аеросил, молекулярне моделювання, каталізатори, сенсори.

Голуб А.А. Структурные особенности комплексообразования на поверхности. Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальности 02.00.01 – неорганическая химия – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, 2002.

Диссертация посвящена исследованию влияния прививки к поверхности, структуры поверхности и лигандного слоя на протолитические и координационные равновесия, а также на строение, образующихся координационных соединений. На примере большого числа впервые синтезированных координационных соединений переходных металлов с иммобилизованными на поверхности аэросила фосфатными, тиофосфатными, би- и амполидентатными азометиновыми лигандами демонстрируются возможности применения молекулярного моделирования (методы молекулярной механики, квантовой химии, математической статистики) для прогнозирования состава и строения привитых комплексов, а также сорбционных свойств адсорбентов. Рассматриваются возможности использования синтезированных соединений как катализаторов и селективных сенсоров.

Ключевые слова: комплексообразование на поверхности, координационные соединения, иммобилизованные лиганды, поверхность, аэросил, молекулярное моделирование, катализаторы, сенсоры.

Golub A.A. Structural features of complex formation at surface. Manuscript Thesis for doctor of science degree by speciality 02.00.01 – inorganic chemistry. – Kyiv Taras Shevchenko National University, Kyiv, 2002

The thesis is devoted to investigation of anchoring to surface, ligands layer and surface structure influence on protolytic and complex formation equilibrium so as on formed coordination compounds structure. By means of formal thermodynamics it is shown that the reactions of the complex formation, which proceed on a silica surface have a number of distinctive features in comparison with similar reactions in solutions. Among them we can mention (i) the simultaneous formation of several kinds of superficial compounds, (ii) the lowering of basicity of immobilised ligands in comparing with free ones, (iii) the dependence of the stability of complexes on the degree of completeness of the reaction, as well as on the topology of immobilized ligands, (iv) the influence of excess of free electrostatic energy of a surface as a result of electric double layer formation and so on. One of the main factors, influencing complex formation is the structure of ligand cover, namely, arrangement and donor centers structural features. It is shown that major and frequently unique information may give molecular modeling (MM) of superficial ligands and their complexes. In difference from similar systems in solutions the application of theoretical methods for studying of coordination compounds at the solid surface seems to be especially attractive because of the rigidity of the support for this reduce the number of freedom degrees of the molecules and the number of spatial configurations to be analyzed. In thesis by means of MM is shown an impossibility of hydrogen bonding formation between amino groups themselves and amino groups and silanols at plane regular aminopropylaerosil surface. In frames of simple geometrical model the peculiarities of chemisorbed molecules concentration dependence from their size, specific surface area and spacer length have been determined. Obtained analytical correlation permit to forecast a nonlinearity in the dependence between adsorbed molecules concentration and specific surface area which can exceed 20% at 1.7 times surface

area changing, and allow ligands effective size to be estimated from experimental data for similar molecules at adsorbent surfaces of different surface area. In thesis the possibilities of mathematical statistic methods for prediction of adsorption properties of complexing sorbents is discussed. As shown by the computational methods at the surface of nonporous silica metal-ions can bind only one structural silanol group. The complexes are bond with isolated silanols irrespective of the way of synthesis, - as in the case of ion exchange, by reaction of impregnation with salt solutions and the subsequent thermal decomposition. The formation regularity of metal oxide surface layer at aerosil is analysed. For silica, containing anchored phosphate or tiophosphate groups connected with a surface through silanols, molecular mechanic and the quantum chemistry predict primary stability of complexes of a structure 1:1 in the case of bidentate linkage with a metal. This linkage is the most characteristic for hard acids like RE metals. Such forecast is confirmed by NMR ^{31}P and ^1H data. The linkage with two phosphate groups is possible for metals, which coordinate phosphate-ions monodentatly. Flexible hydrocarbon skeleton permits for small mono- and bidentate ligands to form complexes with coordination up to three surface groups, though more often, because of steric restrictions only two immobilized ligands are coordinated. In case of large bidentate ligands, at their close filling, specific cavities selectively bonding metal-ions can be formed. So immobilized Schiff bases like salycilal derivative azomethines as shown by calculated and spectroscopic data, predominantly form tetrahedral complexes with metal ions, which prefer tetrahedral surroundings and trigonal bipyramid for vanadyl ion. In the case of large steric hindered ampolydentate ligands with several centers of coordination it is possible to coordinate only one metal ion to one ligand. And, in the case of different metals, each of them chooses the most suitable position, or donor center. Especially it is interesting for luminescent ligands with considerably distinguished donor centers. In such case the luminescence spectra depend on a place of coordination, and on a chemical nature of a metal. For the biscrown azomethine it is found high selective fluorescent sensor properties to lanthanum. In thesis the catalytic activity of some immobilised azomethine complexes in ozone decomposition reaction is discovered and investigated.

Key words: complex formation, coordination compounds, immobilized ligands, surface, aerosil, molecular modeling, catalysts, sensors.

Надруковано у ВПЦ “Київський університет”
01033, м.Київ, бульв. Т.Шевченка, 14
тел. 224-01-05

Підписано до друку 25.12.01. Формат 60х84/16.
Друк офсетний. Наклад 100. Умовн. Друк. арк. 2,0
Зам. № 22-332

P552570

n 18

349