

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ХІМІЇ ПОВЕРХНІ

УДК 541.183

На правах рукопису

ЛЯШЕНКО ДІАНА ЮРІЇВНА

СИНТЕЗ ТА АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМІВ
З β -ДИКЕТОННИМИ І АЗОТВІСНИМИ ГРУПАМИ

02.00.17 - хімія поверхні

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ - 1995

332.6
544.7

AB 33.200

Дисертацією є рукопис

ЛНБ України ім.В.Стефаніка

Роботу виконано в Інституті хімії поверхні
Академії наук України



00761171 (N)

Науковий керівник: доктор хімічних наук,
старший науковий співробітник
Белякова Людмила Олексіївна

Науковий консультант: доктор хімічних наук, професор
Тьортих Валентин Анатолійович

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Єременко Ганна Михайлівна

кандидат хімічних наук
Кагановський Віталій Олександрович

Провідна організація: Київський університет ім.Тараса Шевченка

Захист відбудеться "19 листопада" 1995 р. о 14⁰⁰ год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д.01.73.01 в Інституті хімії поверхні НАН
України за адресою: 252022, Київ, просп. Науки, 31

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту хімії поверхні НАН
України, 252022, Київ, просп. Науки, 31

Автореферат розісланий "11 вересня" 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Г. Приходько Приходько Г.П.

ЛНБ ім. В. Стефаніка
АН України

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми.

На цей час функціональні матеріали на основі кремнезему використовуються як сорбенти, каталізатори, біо- та хемосенсиори, а також як наповнювачі полімерних композицій та загусники дисперсійних середовищ. Разом з тим, більшість застосовуваних в сорбційних процесах органокремнеземів мають невисоку концентрацію функціональних груп, недостатню селективність, низьку гідролітичну та термічну стійкість. Тому актуальним залишається пошук нових методів хімічного закріплення на поверхні діоксиду кремнію сорбційно активних органічних сполук, які гарантували б, поряд з високою селективністю, відтворення та простоту синтезу функціональних матеріалів, їх гідролітичну та термічну стійкість. Велика увага приділяється сьогодні одержанню нових хроматографічних сорбентів, а також матеріалів, які вибірково поглинають катіони металів з розчинів, в тому числі з дуже розбавлених.

Метою наукового дослідження є розробка ефективних способів одержання функціональних органокремнеземів, придатних для вилучення слідових кількостей іонів з розчинів і вирішення деяких хроматографічних завдань.

Основні завдання роботи:

- дослідження хімічних процесів, які перебігають на поверхні кремнезему при іммобілізації ряду азот- та кисеньвмісних органічних сполук (β -дикетонів, імідазолу, похідних саліцилової кислоти, вінілацетату, акриламиду);
- вивчення будови закріплених на поверхні кремнезему функціональних груп;

- вивчення фізико-хімічних властивостей, в першу чергу сорбційних, синтезованих функціональних органокремнеземів.

Наукова новизна. Виявлено особливості хімічного закріплення на поверхні амінопропілкремнезему β-дикетонів (похідних бензоїлпіровиноградної кислоти). Встановлено оптимальні умови каталітичного твердофазного гідросиліювання ацетил-ацетону, вінілацетату та акриламиду за участю гідридкремнезему та виявлено зниження реакційної здатності у ряду ацетил-ацетон>вінілацетат>акриламід. Встановлено особливості хімічного закріплення на діоксиді кремнію саліцилової та аміносаліцилової кислот. Встановлено утворення на поверхні органокремнеземів з β-дикетонними групами асиметричних центрів, здатних для хроматографічного розділення рацемічних сумішей на оптично активні ізомери.

Практичне значення. Запропоновано нові методи хімічного закріплення β-дикетонів, імідазолу, похідних саліцилової кислоти, вінілацетату та акриламиду і отримано N- та O-вмісні органокремнеземи з відтворюваними фізико-хімічними властивостями.

Одержано сорбенти з хімічно закріпленими β-дикетонами, імідазолом та саліциловою кислотою, які мають високу селективність до поглинання катіонів міді (II), стронцію (II) і стронцію-90 з розбавлених розчинів ($K_d \cdot 10^3 - 10^4$ мл/г).

Отримано хроматографічні фази з асиметричним атомом вуглецю на основі функціональних органокремнеземів з β-дикетонними групами, які придатні до розділення D,L-проліну [$\alpha_{D,20}^{20} - 76,2$ (C=1, вода)].

Рівень реалізації, впровадження наукових розробок.

Запропоновано методи синтезу N- і O-вмісних органокрем-

неземів з задалегідь заданими фізико-хімічними властивостями. На основі органокремнезему з іммобілізованими β -дикетонними групами, імідазолом та саліциловою кислотою одержано сорбенти, які придатні для концентрування слідових кількостей іонів перехідних, лужноземельних металів, а також радіонуклідів з природних вод. Отримано стаціонарні фази на основі кремнезему з закріпленними β -дикетонами, що містять асиметричні центри та можуть бути використані для лігандообмінної хроматографії рацемічних сумішей амінокислот.

Апробація роботи. Основні положення дисертації обговорувалися на конференції молодих вчених хімічного факультету Московського університету (Москва, 1988р.), VI Всесоюзному симпозиумі з інженерної ензимології (Вільнюс, 1988р.), II Всесоюзній школі-семінарі з хімії поверхні дисперсних твердих тіл (Славськ, 1989р.), XII Українській республіканській конференції з неорганічної хімії (Ужгород, 1992р.), X Міжнародній конференції з хімії поверхні оксидів і механізмів реакцій (Київ, 1992р.), X Міжнародному симпозиумі з хімії кремнійорганічних сполук (Польща, Познань, 1993р.) та XIII Європейській конференції з хімії на поверхні розділу (Київ, 1994р.).

Публікації. Основний зміст роботи викладено у 4 наукових статтях, 5 авторських свідоцтвах на винаходи, тезах 8 доповідей.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація містить огляд літератури (розділ 1), опис об'єктів та методів дослідження, а також методик синтезу активованих органокремнеземів (роз-

діл 2), результати дослідження хемосорбції кисень- та азот-вмісних органічних сполук на поверхні кремнезему (розділ 3), та вивчення сорбційних властивостей синтезованих органокремнеземів (розділ 4).

Роботу викладено на 144 сторінках машинописного тексту, який містить 10 таблиць, 26 рисунків і бібліографію (144 найменування).

Конкретний особистий вклад дисертанта в розробку наукових результатів. Весь обсяг експериментальної роботи, а також обробка та аналіз одержаних результатів виконано дисертантом.

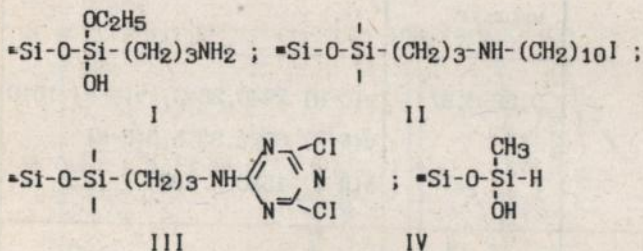
Методологія, методи дослідження. Об'єктом дослідження був дисперсний, аморфний діоксид кремнію. Робота включала проведення різноманітних хімічних реакцій на поверхні кремнезему. Для дослідження процесів хімічних перетворень на поверхні діоксиду кремнію та фізико-хімічних властивостей одержаних функціональних органокремнеземів в роботі використано коливальну та електронну спектроскопію, дериватографію, хімічний аналіз поверхневих сполук, рН-метрію, а також методи сорбційних і хроматографічних вимірювань.

ЗМІСТ РОБОТИ

Синтез функціональних органокремнеземів.

Активацию поверхні кремнезему і хімічну іммобілізацію функціональних сполук здійснювали за допомогою методу хімічного конструювання. Як вихідні носії для подальшого закріп-

лення органічних сполук використовували дві різновидності аморфного кремнезему- силохроми С-80 з $S_{\text{пит.}} = 87 \text{ м}^2/\text{г}$ і середнім діаметром пор $d_{\text{ср.}} = 50 \text{ нм}$ та С-120 з $S_{\text{пит.}} = 118 \text{ м}^2/\text{г}$ і $d_{\text{ср.}} = 40-60 \text{ нм}$. Отримані активовані кремнезему, які містять амінопропільні, йоддецильні, ціанурхлоридні й кремнійгідридні групи і можуть брати участь в подальших хімічних реакціях:



Повноту перебігу хімічних реакцій в поверхневому шарі органокремнеземів контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії та хімічного аналізу твердої фази на кожній стадії модифікування (таблиця 1).

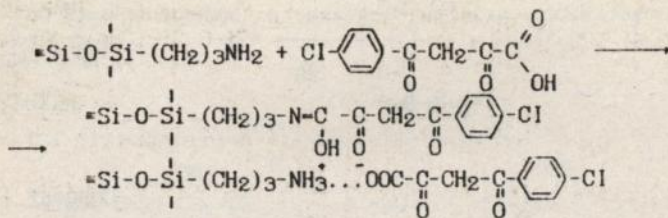
Модифікування поверхні органокремнезему *p*-Cl-бензоілпіровиноградною кислотою та метиловим ефіром β -Br-бензоілпіровиноградної кислоти здійснювали на органокремнеземі I, для іммобілізації імідазолу та 5-NH₂-саліцилової кислоти використовували II і III. Хімічне закріплення саліцилової кислоти, акриламід, вінілацетату та ацетилацетону здійснювали на органокремнеземі IV з застосуванням катализатора Спейера.

Встановлено, що при взаємодії *p*-Cl-бензоілпіровиноградної кислоти з поверхнею амінопропілкремнезему в ІЧ-спектрі

Таблиця 1. Концентрація закріплених активних груп та характеристичні смуги поглинання в ІЧ-спектрах носіїв

Активованій кремнеземний носій	Концентрація закріплених груп, ммоль/г	Характеристичні смуги поглинання активованих кремнеземів, см^{-1}
I	0,22-0,37	$\nu(\text{C-H})$ 2940, 2880, $\nu(\text{C-N})$ 1610 $\nu(\text{N-H})$ 3375, 3315, $\delta(\text{C-H})$ і $\delta(\text{N-H})$ 1520 - 1380
II	0,18	Зростання інтенсивності $\nu(\text{C-H})$ 2940, 2880, поява $\delta(\text{N-H})$ вторинних аміно- груп - 1530
III	0,22	$\nu(\text{C-H})$ 2920, 2860, $\delta(\text{C-H})$ і $\delta(\text{N-H})$ - 1440 - 1380
IV	0,10	$\nu(\text{Si-H})$ 2190, $\nu(\text{C-H})$ 2980

(рис.1, сп.1) з'являється смуга поглинання 1410 см^{-1} , яка належить іонізованим карбоксильним групам, а також смуга валентних коливань зв'язку ($-\text{C}=\text{N}-$) - 1740 см^{-1} , що вказує на утворення сольової сполуки і основи Шиффа відповідно. Реакція за зв'язком $\text{C}-\text{Cl}$ не відбувається:



Сорбент I

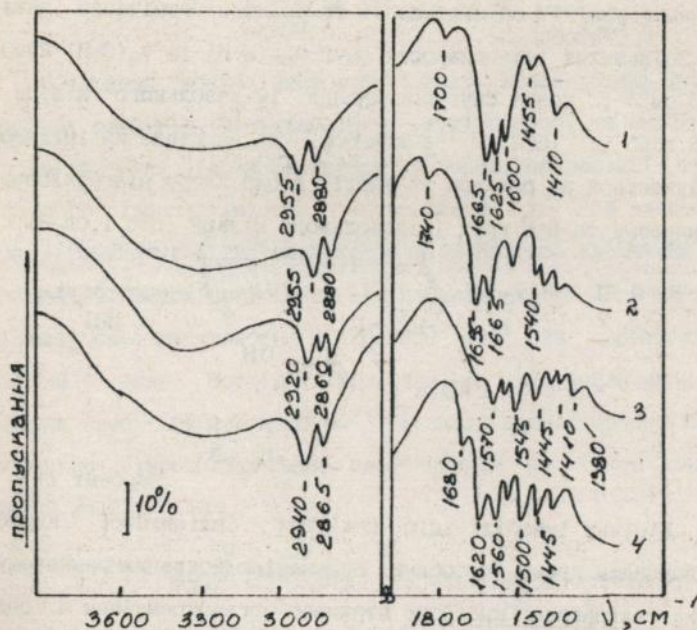
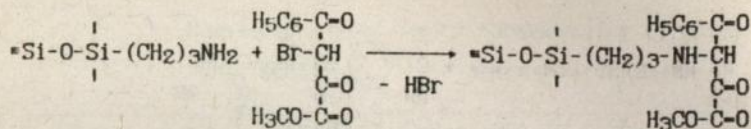
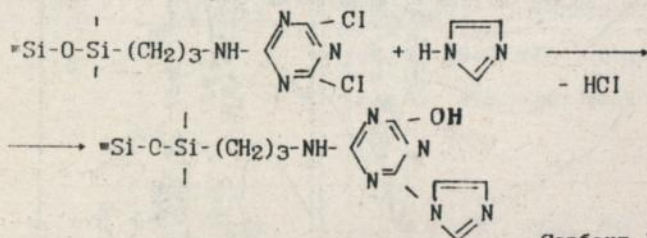


Рис.1. ІЧ-спектри сорбентів I-IV (спектри 1-4 відповідно).
 Хімічне приєднання до поверхні амінопропілкремнезему метилового ефіру β-Вг-бенаоїлпівиноградної кислоти здійснюється тільки за С-Вг зв'язком реагенту (рис.1,сп.2).



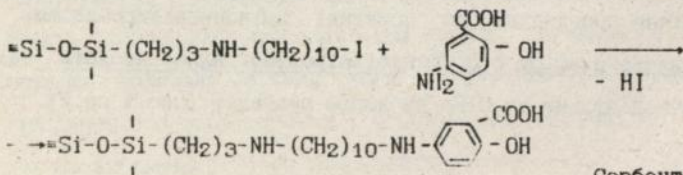
Сорбент II

Про хемосорбцію імідазолу на ціанурхлоридкремнеземі свідчать дані ІЧ-спектроскопії та повного термічного аналізу. Збільшення інтенсивності смуг $\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$ та $\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$ 2940 і 2860 cm^{-1} , поява смуг поглинання імідазольного кільця - 1445, 1545 і 1570 cm^{-1} є доказом, що закріплення імідазолу відбувається за рахунок взаємодії атома хлору ціанурхлоридкремнезему та N-H груп імідазольного кільця (рис.1, сп.3):



Сорбент III

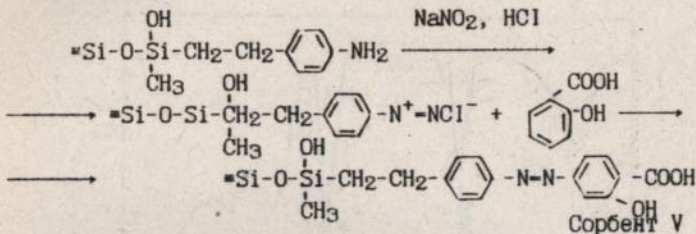
Хімічну іммобілізацію похідних саліцилової кислоти здійснювали двома способами. Взаємодією йоддецилкремнезему з 5-NH₂-саліциловою кислотою отримано органокремнезем з саліциловими групами на поверхні (рис.1, сп.4):



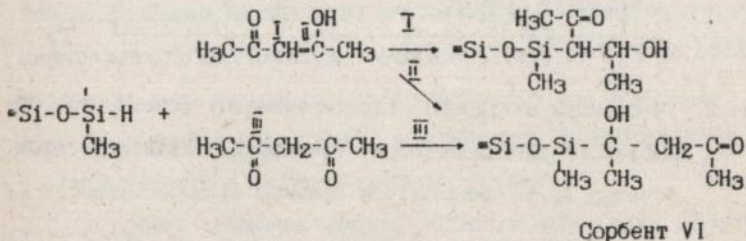
Сорбент IV

Другий шлях - спрощений варіант реакції азосполучення.

Спочатку гідридкремнезем взаємодіє з аміністиролом, а потім хімічну іммобілізацію саліцилової кислоти здійснювали за схемою (рис.1,сп.5):



Здійснено двостадійний спосіб закріплення деяких функціональних олефінів (ацетилацетону, вінілацетату та акриламід) на поверхні гідридкремнезему за допомогою реакції твердофазного гідросиліювання. Встановлено, що при взаємодії гідридкремнезему з ацетилацетоном відбувається зменшення інтенсивності смуги поглинання валентних коливань Si-H зв'язку та поява смуг метиленових $2670, 2850 \text{ см}^{-1}$ та карбонільних 1720 см^{-1} груп. Зростає інтенсивність смуг поглинання метильних груп - $2980, 2930 \text{ см}^{-1}$. Реакція каталітичного твердофазного гідросиліювання здійснюється за такою схемою (рис.2,сп.2):



Аналогічним чином відбувається твердофазне гідросиліювання вінілацетату та акриламід (рис.2, сп.3 і 4):

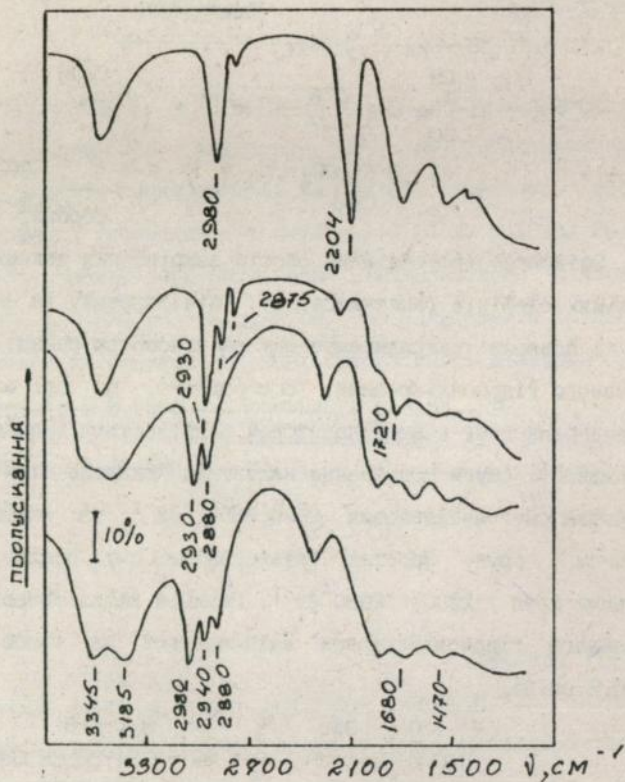
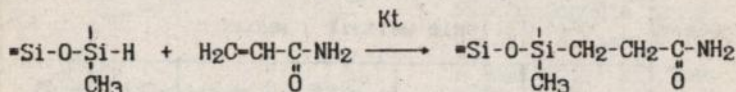
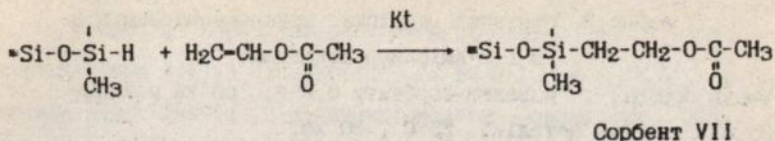


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідного гідридкремнезему (спектр 1), обробленого ацетилацетоном (спектр 2), вінілацетатом (спектр 3) та акриламідом (спектр 4).



Експериментально встановлено, що реакційна здатність функціональних олефінів по відношенню до поверхні гідрид-кремнезему зменшується в такому ряду: ацетилацетон > вінілацетат > акриламід. Зниження реакційної здатності функціональних олефінів в процесах твердофазного гідросиліювання пов'язано зі зменшенням реакційної густини на С-С зв'язку молекул реагентів, яка для ненасичених сполук визначається мезомерним ефектом замісників.

Запропоновано відтворювані способи хімічного закріплення функціональних сполук на поверхні кремнезему. Вивчено будову та склад усіх синтезованих функціональних органокремнеземів. Показано, що всі вони мають високу концентрацію прищеплених сполук (таблиця 2), термічно та гідролітично стійкі, стабільні в кислих та лужних розчинах (рН від 1 до 10).

Дослідження сорбційних властивостей функціональних органокремнеземів з O- та N-вмісними групами.

В роботі вивчено сорбцію катіонів перехідних, лужноземельних і платинових металів на прикладі Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Sr^{2+} та Pt^{4+} (таблиця 2).

Таблиця 2. Статична ємність органокремнеземів з
N і O-вмісними лігандами

Умови сорбції : наважка сорбенту 0,2 г, об'єм розчину
20 мл, хлориди металів, 25⁰С , 30 хв.

Сорбент	Сорбція іонів металів , ммоль/г								
	Cu ²⁺		Co ²⁺		Ni ²⁺		Sr ²⁺	Ca ²⁺	Pt ⁴⁺
	вода рН 4,85	аце- тон	вода рН 4,3	аце- тон	вода рН 5,0	аце- тон	рН 5,8	рН 4,5	рН 1,0
I (0,13)*	0,13	0,17	0,13	0,19	0,03	-	0,28	-	-
II (0,19)	0,13	0,13	0,16	1,29	-	-	0,25	0,20	0,18
III (0,22)	0,20	0,16	0,15	0,20	-	-	0,05	0,22	-
IV (0,20)	0,20	-	0,0	-	0,16	-	0,20	-	-
V (0,10)	0,15	-	0,0	-	0,14	-	0,10	-	-
VI (0,22)	0,15	-	0,13	-	0,13	-	0,05	-	-
VII (0,12)	0,15	-	-	-	-	-	0,08	-	-
VIII (0,21)	0,15	-	-	-	-	-	0,14	-	-

* у дужках приведені концентрації закріплених функціональ-
них груп , ммоль/г.

Показано, що сорбційна рівновага на синтезованих органокремнеземах I-VIII встановлюється за 5-10 хв (рис.3), що вигідно відрізняє їх від функціональних органічних смол.

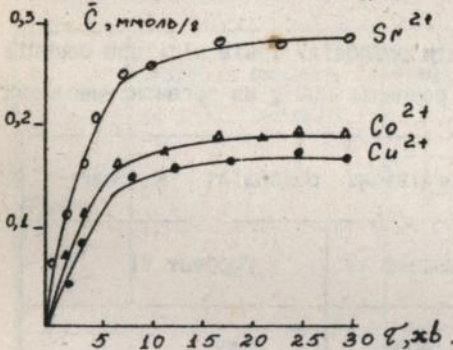


Рис.3. Сорбція іонів металів сорбентом II в залежності від тривалості контакту з розчинами MeCl_2 .

Визначено рН-оптимуи сорбції катіонів дослідженими сорбентами (рис.4).

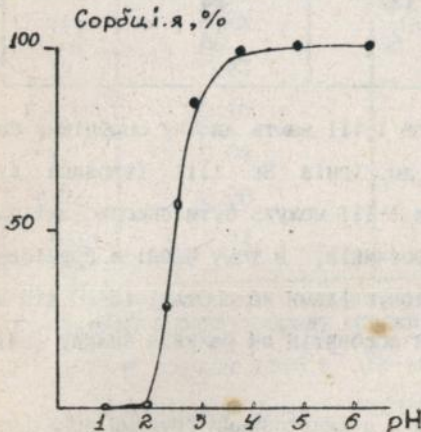


Рис.4. Залежність сорбції Cu(II) від кислотності розчинів для сорбента V.

Розраховано коефіцієнти розподілу іонів міді (II) та стронцію (II) (таблиці 3 і 4).

Встановлено, що коефіцієнти розподілу для Cu(II) зростають зі зменшенням концентрації рівноважних розчинів хлориду міді. Це свідчить про високу вибірність синтезованих сор-

бентів при вилученні катіонів з дуже розбавлених розчинів та перспективність їх використання для поглинання та концентрування слідових кількостей Cu (II) (таблиця 3).

Таблиця 3. Коефіцієнти розподілу іонів міді при сорбції з водних розчинів CuCl_2 на органокремнеземках

Концентрація рівноважного розчину , моль/л	Коефіцієнт розподілу K_d ,мл/г	
	Сорбент IV	Сорбент VI
$5 \cdot 10^{-5}$	500	345
$2 \cdot 10^{-4}$	195	100
$3,4 \cdot 10^{-4}$	135	94
$1,12 \cdot 10^{-3}$	52	36

Показано, що сорбенти I-III мають високу сорбційну селективність по відношенню до іонів Sr (II) (таблиця 4). Встановлено, що сорбенти I-III можуть бути використані для вилучення Sr-90 з водних розчинів, в тому числі з ґрунтових вод. При контакті з радіонуклідами на протязі 15-20 діб не спостерігається руйнування сорбентів за рахунок впливу іонізуючого випромінювання.

Для органокремнеземів з β -дикетонними групами показано, що сорбція Sr (II) проходить у широкому інтервалі рН (рис.5).

Таблиця 4. Статична сорбційна ємність за стронцієм на деяких функціональних органокремнеземах та коефіцієнт розподілу для стронцію-90

Сорбент	Статична ємність за Sr^{2+} , ммоль/г	Коефіцієнт розподілу K_d , мл/г		
		Sr^{2+}	Sr-90	
		1	2	3
I	0,28	-	1240	920
II	0,25	330	1320	1020
III	0,05	225	920	1600
IV	0,20	136	-	-
V	0,10	-	900	860
VI	0,05	-	-	-
VII	0,08	-	-	-
VIII	0,14	-	-	-

1 - водний розчин хлориду стронцію (II) $[Sr^{2+}] = 10^{-4}$ моль/л;

2 - водний розчин, рН=5,8, $[Sr-90]=13,0$ Бк/мл;

3 - розчин Рінгера-Локка : NaCl-0,8%, KCl-0,048%, CaCl₂ - 0,024%, NaHCO₃-0,01%, $[Sr-90]= 16,0$ Бк/мл.

рН-залежності сорбції Sr (II) мають два максимума поглинання. Можна припустити, що сорбція стронцію (II) здійснюється не тільки за рахунок комплексоутворення з β -дикетонними лігандами, а також і на інших функціональних гру-

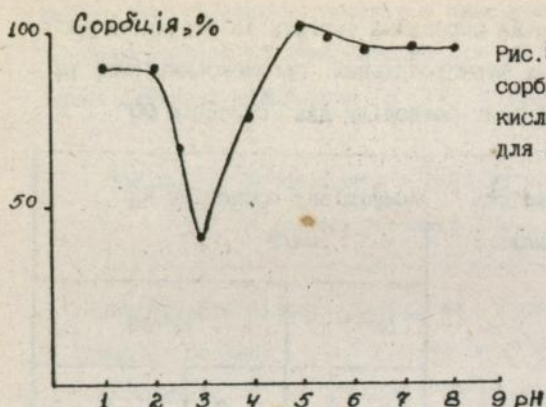


Рис.5. Залежність сорбції Sr(II) від кислотності розчинів для сорбента II.

пах, які містить прищеплений органічний ліганд. Перший максимум сорбції можна віднести до поглинання іонів стронцію в утворення 6-членного хелатного циклу, другий - до іонної чи координаційної взаємодії Sr^{2+} з атомом вторинної аміно-групи та карбонільним киснем, як це відбувається в амфілітах-комплекситах у слабокислих середовищах.

Не виключена й можливість іонообмінної сорбції стронцію (II) за участю карбоксильних груп, які утворюються при кислотному гідролізі прищеплених поверхневих ефірів.

Закріплення на поверхні кремнезему β -дикетонів в кето-формі (сорбенти I і II) проявляється характеристичним колюванням карбонільної групи при 1700 см^{-1} (рис.6, сп.1,2). В ІЧ-спектрах також присутня смуга поглинання $\nu(C-C)-1665\text{ см}^{-1}$. В результаті сорбції іонів металів відбувається зсув в ІЧ-спектрі цих смуг поглинання у низькочастотну область, що свідчить про утворення на поверхні органокремнеземів циклічних структур за участю атомів кисню карбонільних груп. Така спектральна картина спостерігається для сорбентів I і II в

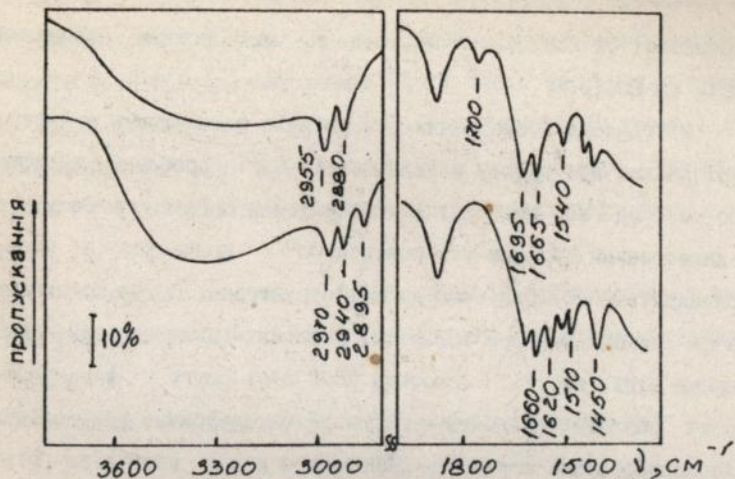


Рис.6. ІЧ-спектри хімічно закріпленого метилового ефіру бензоїлпіровиноградної кислоти (спектр 1), та відповідного Cu(II) - комплексу (спектр 2).

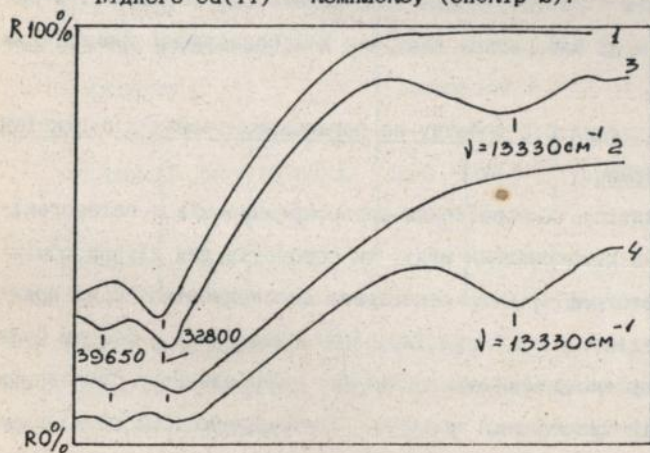


Рис.7. Електронні спектри дифузного відбиття органокремнезема в закріпленім ефіром бензоїлпіровиноградної кислоти (1), бензоїлпіровиноградної кислоти (2), та металоконкомплексів відповідно (3) і (4).

результаті їх контакту з водними та ацетоновими розчинами CuCl_2 та CoCl_2 .

Зіставленням одержаних результатів з існуючими в літературі даними про будову β -дикетонатів Cu^{2+} зроблено висновок про те, що на поверхні функціональних органокремнеземів з β -дикетонними групами утворюються Cu^{2+} -комплекси з плоскочватратною або близькою до неї структурою. Смуга поглинання з максимумом при 13330 cm^{-1} належить дикетонатним комплексам міді (рис.7). Істотний зсув цієї смуги у низькочастотну область свідчить про сильне тетраедричне викривлення плоскочватратної структури дикетоната міді, коли атом міді виходить з площини чотирьох зв'язаних з ним атомів кисню.

На підставі вивчення комплексоутворення прищеплених β -дикетонів з Cu (II) можна було чекати, що закріплені β -дикетонати міді виявляться здатними для розділення рацемічних сумішей.

Розділення D,L-проліну на органокремнеземах з β -дикетонними групами.

Можливість використання органокремнеземів з гетерогенізованими β -дикетонатами міді, як сорбентів для лігандообмінної хроматографії, була перевірена експериментально на прикладі розділення D,L-проліну. Як асиметричні сорбенти були вибрані органокремнеземи з хімічно закріпленими похідними бензоїлпіровиноградної кислоти. Встановлено 100% розділення D,L-проліну ($[\alpha]_{\text{D}}^{20} -76,2$, $C=1$, вода).

При проходженні D,L-проліну через колонку, яка містила металокомплекс з одним з похідних бензоїлпіровиноградної кислоти, першим виходить L-ізомер, а D-форма утримується.

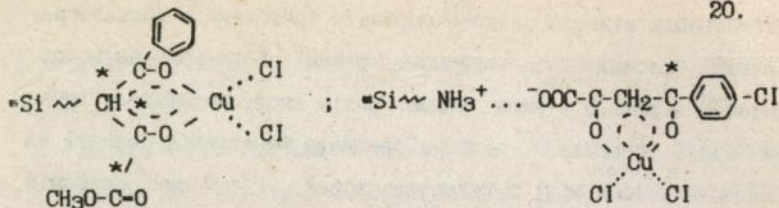
Регенерацію відпрацьованого сорбенту проводили в хроматографічній колонці в динамічному режимі дистильованою водою, аміаком з рН=8,5 і знову водою. Потім знову насичували іонами міді, промивали колонку водою до негативної реакції на оклюдовані іони міді в промивних водах. Після цих операцій сорбент був готовий до проведення наступного циклу розділення.

Сорбенти не втрачають стабільності розділення як в циклічному режимі, так і після контакту з лужними розчинами (таблиця 5).

Таблиця 5. Селективність розділення рацемічного проліну : $[\alpha]_{D}^{20} = 76,2$ (С-1, вода)

Селективність розділення					
Після регенерації сорбенту			Після контакту з лужними розчинами		
1 цикл	5 цикл	10 цикл	рН-8	рН-9	рН-10
3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6

Виходячи з моделі, яка передбачає три точки контакту, необхідних для створення енантіоселективного сорбенту, у випадку органокремнеземів з похідними бензоілпіровиноградної кислоти, які містять у своїй структурі асиметричний атом вуглецю:



цими точками можуть бути:

- прищеплений β -дикетон, який координує іон Cu^{2+} ;
- молекула амінокислоти, яка координується до іону міді в результаті контакту з розчином рацемічної амінокислоти;
- взаємодія β -дикетонів з поверхнею кремнезему.

ВИСНОВКИ

1. Встановлено особливості хемосорбції ряду β -дикетонів, похідних саліцилової кислоти, імідазолу, акриламідру та вінілацетату на поверхні органокремнеземів і запропоновано відтворювані способи синтезу функціональних сорбентів.

2. Показано, що в результаті хімічної іммобілізації метилового ефіру β -Br-бензоілпіровиноградної кислоти на поверхні амінопропілкремнезему утворюються тільки хімічні сполуки зі зв'язком C-N. У випадку закріплення p-Cl-бензоілпіровиноградної кислоти встановлено утворення як поверхневих сольових сполук, так і основ Шиффа. Приєднання цього реагенту за участю атома хлору β -дикетона і амінопропільних груп кремнезему не відбувається.

3. Вперше здійснено твердофазне гідросилілювання ряду

функціональних олефінів (ацетилацетону, вінілацетату та акриламиду) на поверхні гідридкремнезему. Встановлено, що реакційна здатність функціональних олефінів в процесі твердофазного гідросилілювання зменшується в ряду: ацетилацетон > вінілацетат > акриламід.

4. За допомогою методів коливальної та електронної спектроскопії, потенціометричного титрування, термографії, хімічного аналізу поверхневих сполук та сорбційних вимірювань досліджено фізико-хімічні властивості синтезованих функціональних органокремнеземів. Показано, що функціональні кремнеземи мають високу термічну, гідролітичну, радіаційну та хімічну стійкість, виявлено високу спорідненість ($K_D \cdot 10^3 - 10^4$ мл/г) по відношенню до іонів перехідних і лужноземельних металів, а також до радіонуклідів.

5. Встановлено можливість утворення на поверхні органокремнеземів з β -дикетонними групами асиметричних центрів сорбції, придатних для розділення рацемічних сумішей. Здійснено кількісне розділення D,L-проліну ($[\alpha]_{589}^{20} -76,2, C-1, \text{вода}$) методом лігандообмінної хроматографії.

Основні результати дисертаційної роботи викладені у наступних публікаціях:

1. Модифицирование дисперсного кремнезема 1,3-диазолами/
В.А.Тертых, Л.А.Белякова, Т.П.Колотуша, Д.Ю.Ляшенко,
В.Ф.Гаевский //Адсорбция и адсорбенты.-1983.-Вып.11.-С.
18-22.

2. Реакции твердофазного гидросилилирования с участием Si-H групп поверхности кремнезема и некоторых функциональных олефинов / Л.А.Белякова, А.В.Симуров, Д.Ю.Ляшенко, В.А.Тертых // Укр.хим.ж.-1992.-58,№8.-С.630-635.
3. Lyashenko D.Yu., Belyakova L.A. Oxygen-containing Organosilicas: Synthesis and Properties // React.Kinet.Catal. Lett.-1993.-50,№1-2.-Р.333-336.
4. А.с.1031498 СССР. Способ получения сорбента / Л.А.Белякова, В.Г.Иванова, Т.П.Колотуша, Д.Ю.Ляшенко, В.А.Тертых. / Оpubл.30.07.83. Бюл.№28.
5. А.с.1473794 СССР. Сорбент для разделения оптических изомеров аминокислот и способ его получения / Л.А.Белякова, Д.Ю.Ляшенко, Т.П.Колотуша, В.А.Тертых. / Оpubл.22.12.88. Бюл.№ 45.
6. А.с.1776433 СССР. Способ получения кремнеземного сорбента / Л.А.Белякова, В.Г.Иванова, Д.Ю.Ляшенко, А.В.Симуров, В.А.Тертых. / Оpubл.23.06.92. Бюл.№23.
7. А.с.1825651 СССР. Способ получения сорбента / Л.А.Белякова, В.Г.Иванова, Д.Ю.Ляшенко, А.В.Симуров, В.А.Тертых. / Оpubл.07.07.93. Бюл.№25.
8. Ляшенко Д.Ю., Колотуша Т.П. Синтез и свойства кремнезема с химически закрепленным метиловым эфиром β -бромбензоилпировиноградной кислоты // Мат. конф. мол. уч. хим. фак. МГУ, Москва, 26-28 янв.-1988.-Ч.2, МГУ.-М.-С.9-13 / Рук. деп. в ВИНТИ 25.07.88, N 5881-В88.
9. Ляшенко Д.Ю., Белякова Л.А., Тертых В.А. Координационные соединения платины, закрепленные на поверхности диоксида

кремния - катализаторы жидкофазного гидросилилирования.//
Респ.конф.по неорг.химии (тез.докл.)-Ужгород,1992.-Ч.1.
-С.117.

10. Tertykh V., Belyakova L., Simurov A., Lyashenko D. Hydro-
silylation in the Synthesis of Surface Chemical
Compounds // X-th Internal Symp.on Organosilicon Chemist-
ry.-Poland, Poznan, 1993.-P.111.
11. Lyashenko D.Yu., Belyakova L.A. Inorganic Chelate
Formating Sorbents for Selective and Effective Metal Ion
Uptake // XII European Chemistry at Interfaces
Conference. Extended Abstracts .- Ukraine, Kiev,1994.-P.61.

Ляшенко Д.Ю. Синтез и адсорбционные свойства органо-
кремнеземов с β -дикетонными и азотсодержащими группами.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата хими-
ческих наук по специальности 02.00.17- химия поверхности,
Институт химии поверхности НАН Украины, Киев, 1995.

Защищается 6 научных работ и 5 авторских свидетельств,
которые содержат исследование процессов химического закреп-
ления на поверхности диоксида кремния некоторых сорбционно
активных N- и O-содержащих органических соединений. Устано-
влены особенности хемосорбции ряда β -дикетонов, производных
салициловой кислоты, имидазола, акриламида и винилацетата на
поверхности органокремнеземов. Предложены воспроизводимые
способы синтеза функциональных органокремнеземов. Полученные
модифицированные кремнеземы имеют высокую термическую, хими-
ческую, гидролитическую и радиационную устойчивость, а также

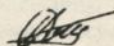
высокое сродство ($K_d=10^3-10^4$ мл/г) по отношению к ионам переходных и щелочноземельных металлов, в том числе радионуклидов.

Lyashenko D.Yu. The Synthesis and Adsorption Properties of Organosilicas with β -Diketone and Nitrogen-containing Groups.

The candidate dissertation on academic degree in chemistry, speciality 02.00.17- Surface Chemistry, Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, 1995.

Six scientific articles and five inventor's certificates are defended. The investigation of chemisorption processes of some sorption-active N- and O-containing organic compounds on silica surface are included. Chemisorption peculiarities of β -diketones, derivatives of salicylic acid, imidazole, acrylamide and vinylacetate on silica surface were established. Reproducible synthesis methods of functional organosilicas have been offered. These modified silicas possess the high thermal, chemical, hydrolytic and radiation stability. They have also the high affinity ($K_d=10^3 - 10^4$ ml/g) to transition, and alkaline earth metals, radionucleids too.

Ключові слова: функціональні органокремнеземи, сорбція, катіони.



Підп. до друку 4.07.95. Формат 60x84/16. Папір *друк*. Друк. офс.
Друк. офс. Умовн. друк. арк. 1,4. Обл.-вид. арк. 1,0. Тир. 100.
Зам. 5-2653.

Київська книжкова друкарня наукової книги. Київ, Б. Хмельницького, 19.

44328

AB 33.200

AB 33.200