

Христенко Инна Васильевна

---

**Характеристики реагентов в приповерхностном слое  
комплексообразующих кремнеземов  
по данным зондирования поверхности**

Научный руководитель: д.х.н., проф. Холин Ю.В.

**Цель и задачи исследования:** на основе зондирования поверхности ионами водорода, гидроксил ионами, ионами металлов и органическими красителями охарактеризовать важнейшие факторы, влияющие на свойства приповерхностного слоя кремнеземов, химически модифицированных слабыми органическими основаниями и кислотами, и реакционную способность привитых реагентов; установить взаимное влияние факторов.

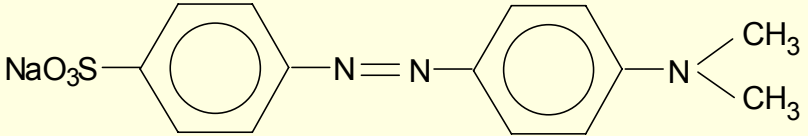
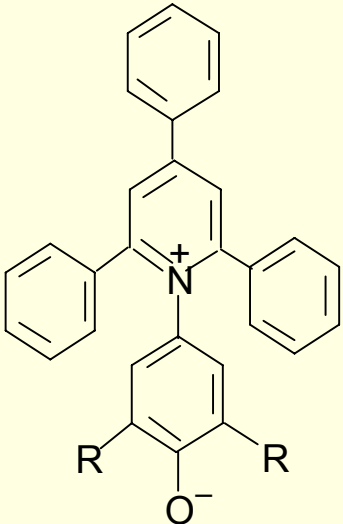
### **Научные задания работы:**

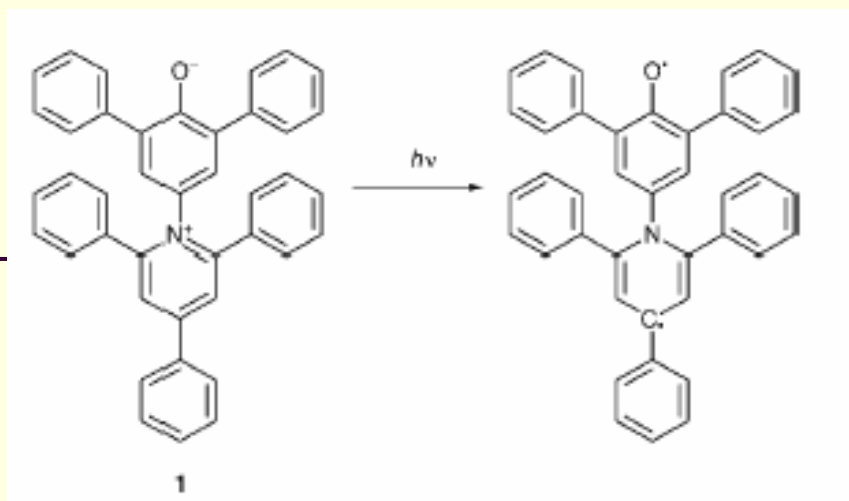
- методом количественного физико-химического анализа (КФХА) установить стехиометрический состав и получить количественные данные о константах устойчивости продуктов реакций компонентов растворов (зондов) с закрепленными лигандами различных классов в зависимости от температуры, природы и концентрации фоновых электролитов; количественно охарактеризовать энергетическую неоднородность поверхности материалов;
- изучить эффективность моделей, используемых для обработки данных КФХА, для получения информации о свойствах привитых реагентов и сформировать ограниченный набор рекомендованных моделей;
- на основе объединения результатов зондирования химически модифицированных поверхностей с данных КФХА оценить полярность, кислотность и топографию поверхности химически модифицированных кремнеземов в зависимости от природы и концентрации привитых реагентов.

## Объекты исследования

№	Матрица	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Размер пор, нм	Привитая группа	Концентрация привитых групп, c <sub>L</sub> , ммоль/г
1	Силикагель	300	5-10	—	—
2	Силикагель	300	5-10	н-пропиламин ~(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0.68
3	Силохром	120	30-50	н-пропиламин ~(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0.26
4	Аэросил	200	непористый	н-пропиламин ~(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0.56
5	Аэросил	200	непористый	н-пропиламин ~(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	0.20
6	Силохром	120	200	диэтиламин ~(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH	0.46
7	Аэросил	200	непористый	диэтиленстриамин ~NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0.37
8	Аэросил	200	непористый	этилендиамин ~NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	0.59
9	Силохром	120	200	N-бензоил-N-	0.076
9a	Аэросил	175	непористый	фенилгидроксиламин	0.21
10	Силикагель	300	5-10	монокалиевая соль аминодифосфоновой кислоты	0.56

## Органические индикаторы, использованные в качестве зондов

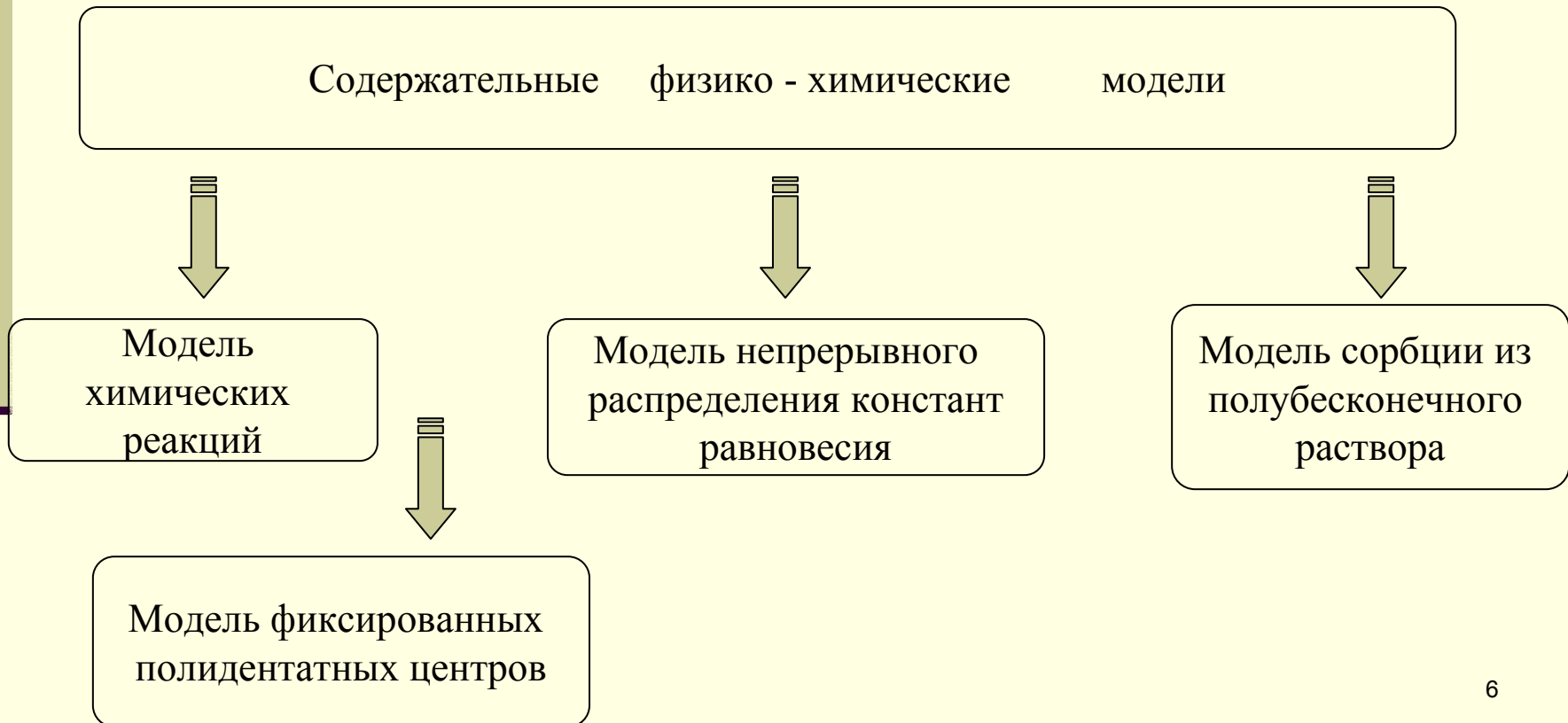
Индикатор	pK <sub>a</sub> (в водном растворе)	Формула
Метилловый оранжевый, МО	3.46	
2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенил-пиридиний-1) фенолят, (I)	8.64	 <p style="text-align: center;">R = Ph (I), Cl (II).</p>
2,6-дихлор-4-(2,4,6-трифенил-N-пиридиний) фенолят, (II)	4.76	



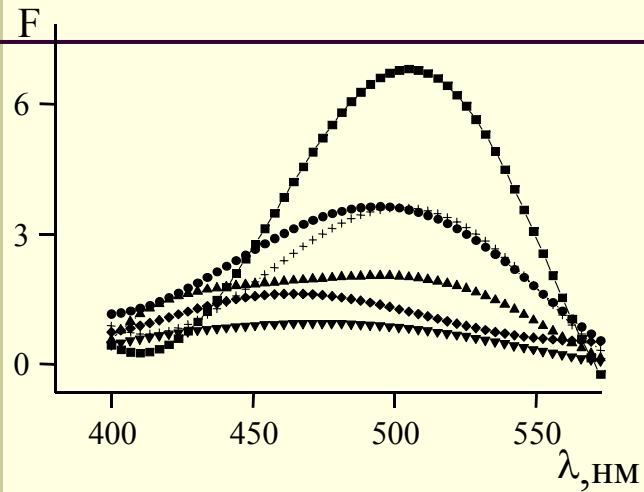
Раствор индикатора I в бутаноле, пропаноле, этаноле, метаноле, ацетофеноне, ацето-нитриле и ацетоне (слева направо)

**Предмет исследования:** причины, определяющие особенности протекания реакций в приповерхностном слое химически модифицированных кремнеземов.

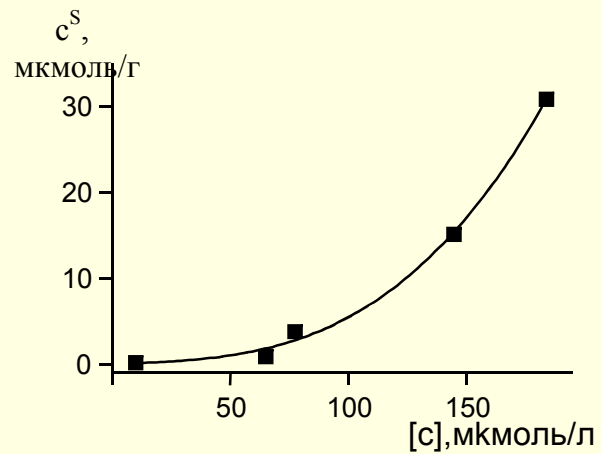
**Методы исследования:** количественный физико-химический анализ (КФХА) и зондирование поверхности (с применением техники спектроскопии диффузного отражения).



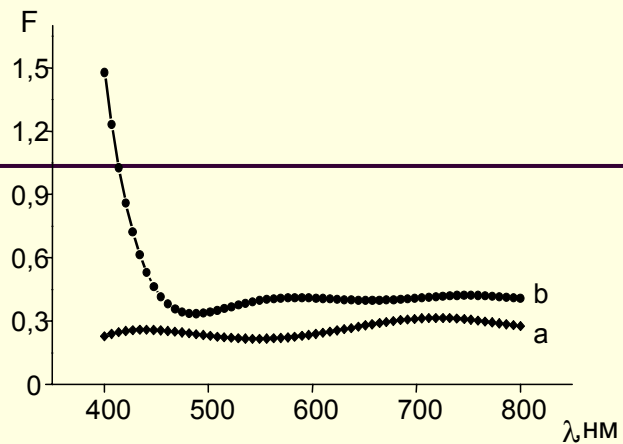
## Зондирование поверхности силикагеля органическими индикаторами



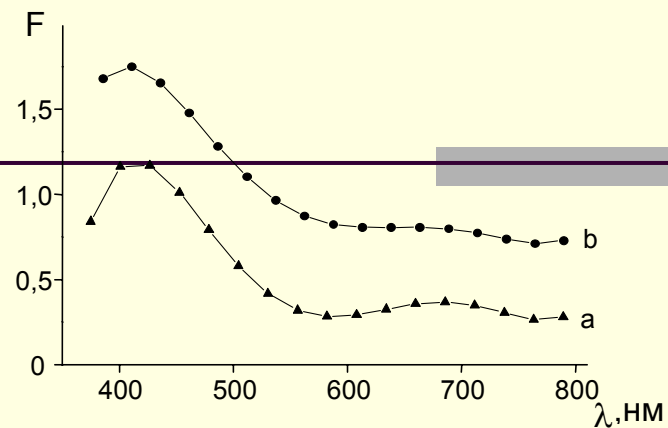
Спектры поглощения МО на силикагеле при сорбции МО из растворов с различной кислотностью (рН=4.38; 4.02; 3.44; 3.18; 2.99; 2.43)



Изотерма сорбции МО на силикагеле 1 из раствора с рН 2.8.



Спектры поглощения индикатора I  
на поверхности силикагеля  
( $a: c_s(I) = 6.35 \cdot 10^{-6}$  моль·м<sup>-2</sup>,  
 $b: c_s(I) = 6.35 \cdot 10^{-5}$  моль·м<sup>-2</sup>)



Спектр поглощения индикатора II  
на поверхности силикагеля  
( $c_s(II) = 7.16 \cdot 10^{-8}$  моль·м<sup>-2</sup>,  
a – влажный образец,  
b – образец после термообработки при 120°C).



## Нормализованный параметр полярности Райхардта

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{растворитель}) - E_T(\text{TMC})}{E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{TMC})} = \frac{E_T(\text{растворитель}) - 30.7}{32.4}$$

$$E_T(\text{растворитель}) = 28591/\lambda_{\text{max}} \text{ (нм)}$$

$$*E_T(\text{I}) = 191.26 - 0.947 \cdot E_T(\text{II}) + 0.004 \cdot E_T(\text{II})^2$$

$$E_T(\text{II}) = 28563/\lambda_{\text{max}}^{\text{II}}$$

*\*Kessler M.A., Wolfbeis O.S. ET(33), a solvatochromic polarity and micellar probe for neutral aqueous solution // Chemistry and Physics of Lipids. 1989. V. 50. P. 51.*

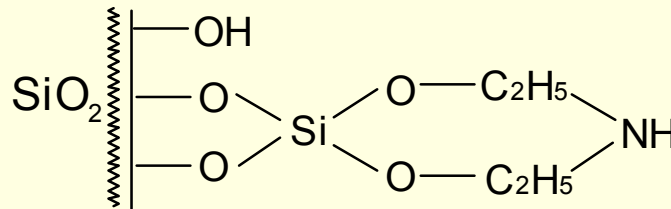
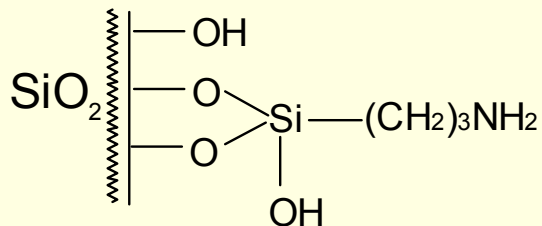
Материал	$E_T^N$	Литература
SiO <sub>2</sub> (KG 100)*	0.97	Tavener S.J., Clark J.H., Gray G.W., Heath P.A., Macquarrie D.J. // Chem. Commun. 1997. P. 1147-1148
SiO <sub>2</sub> (KG 60)*	0.88	Duncan J.M., Tavener S.J., Gray G.W., Heath P.A., Rafelt J.S., Saulzet S.I., Hardy Jeff J.E., Clark J.H., Sutra P., Brunel D., Di Renzo F., Fajula F. // New J.Chem. 1999. V. 23. P. 725.
SiO <sub>2</sub> (Aerosil 200)**	0.84	Spange S., Vilsmeier E., Zimmermann Y. // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. P. 6417.
SiO <sub>2</sub> (Aerosil 300)**	0.85	
SiO <sub>2</sub> (Aerosil 380)**	0.86	
SiO <sub>2</sub> (Aerosil 300)**	0.90	Spange S., Reuter A., Lubda D. // Langmuir. 1999. V. 15. P. 2103-2111.
SiO <sub>2</sub> (Aerosil 300)** (400 °C)	0.84	
<b>SiO<sub>2</sub> (SilicagelL 5/40)</b>	<b>0.86</b>	

\* - растворитель дихлорметан

\*\* - растворитель дихлорэтан

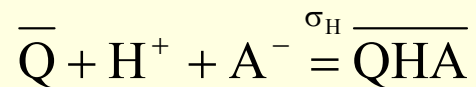
## Зондирование поверхности аминокремнеземов

Материалы: 2 (силикагель с привитым н-пропиламином), 3 (силохром с привитым н-пропиламином) и 6 (силохром, модифицированный диэтиламином)

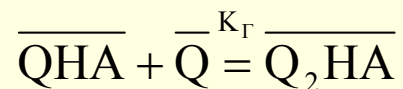


### Модель химических реакций

Протонирование привитых групп с учетом прочной фиксации анионов солевого фона ( $A^-$ )



Гомосопряжение:



Логарифмы констант равновесия реакций на поверхности материала 2 (298 К)

Фоновый электролит $\text{NaNO}_3$				
$I$ , моль/л	0.15	0.50	0.83	1.00
$\lg \sigma_{\text{H}}$	6.94 (0.02)*	6.52 (0.06)	6.50 (0.05)	6.32 (0.03)
$\lg K_{\Gamma}$	3.73 (0.03)	3.88 (0.08)	3.49 (0.09)	3.71 (0.05)
Фоновый электролит $\text{KCl}$				
$I$ , моль/л	0.10	0.33	0.67	1.00
$\lg \sigma_{\text{H}}$	6.79 (0.07)	6.64 (0.02)	6.59 (0.01)	6.81 (0.01)
$\lg K_{\Gamma}$	3.89 (0.04)	3.86 (0.03)	3.53 (0.03)	3.56 (0.03)
Фоновый электролит $\text{Na}_2\text{SO}_4$				
$I$ , моль/л	0.10	0.50	0.67	1.00
$\lg \sigma_{\text{H}}$	7.40 (0.03)	6.75 (0.03)	6.64 (0.03)	6.57 (0.03)
$\lg K_{\Gamma}$	3.43 (0.06)	3.46 (0.05)	3.54 (0.05)	3.54 (0.05)

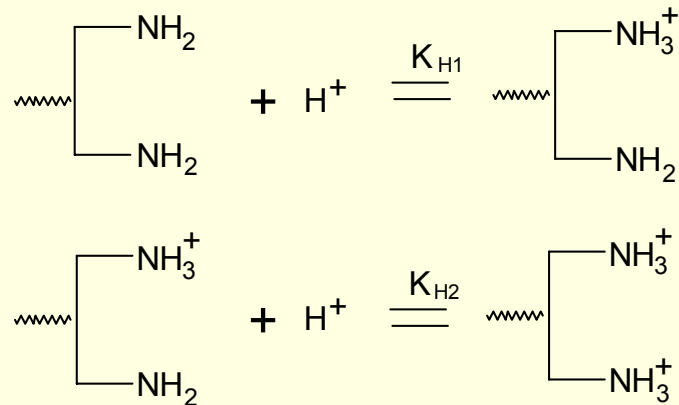
## Логарифмы констант равновесия реакций на поверхности материала 3 (298 К)

Фоновый электролит NaNO <sub>3</sub>								
<i>I</i> , моль/л	0.05	0.10	0.25	0.30	0.50	0.75	0.80	1.00
lg σ <sub>H</sub>	7.26 (0.05)	7.10 (0.06)	6.79 (0.04)	6.77 (0.04)	6.43 (0.03)	6.31 (0.03)	6.27 (0.04)	6.39 (0.03)
lg K <sub>Г</sub>	3.86 (0.09)	3.93 (0.09)	3.86 (0.08)	3.94 (0.07)	3.77 (0.06)	3.79 (0.05)	3.78 (0.07)	3.59 (0.07)
Фоновый электролит MgSO <sub>4</sub>								
<i>I</i> , моль/л	0.15		0.47		0.68		1.00	
lg σ <sub>H</sub>	7.36 (0.03)		6.92 (0.04)		6.58 (0.03)		6.32 (0.03)	
lg K <sub>Г</sub>	3.73 (0.05)		3.58 (0.06)		3.61(0.05)		3.69 (0.06)	

## Логарифмы констант равновесия реакций на поверхности материала 6 (298 К)

Фоновый электролит NaNO <sub>3</sub>						
<i>I</i> , моль/л	0.10	0.17	0.50	0.67	0.83	1.00
lg σ <sub>H</sub>	8.34 (0.04)	8.17 (0.05)	7.26 (0.04)	6.77 (0.06)	6.62 (0.08)	6.70 (0.08)
lg K <sub>Г</sub>	4.01 (0.07)	2.8 (0.2)	3.69 (0.07)	4.13 (0.08)	4.12 (0.12)	3.86 (0.12)
Фоновый электролит Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>						
<i>I</i> , моль/л	0.17	0.33	0.50	0.67	0.83	1.00
lg σ <sub>H</sub>	8.17 (0.03)	7.71(0.04)	7.09 (0.04)	7.13 (0.04)	7.02 (0.04)	6.87 (0.04)
lg K <sub>Г</sub>	2.84 (0.11)	3.33 (0.10)	3.77 (0.06)	3.51 (0.07)	3.37 (0.08)	3.05 (0.12) <sup>13</sup>

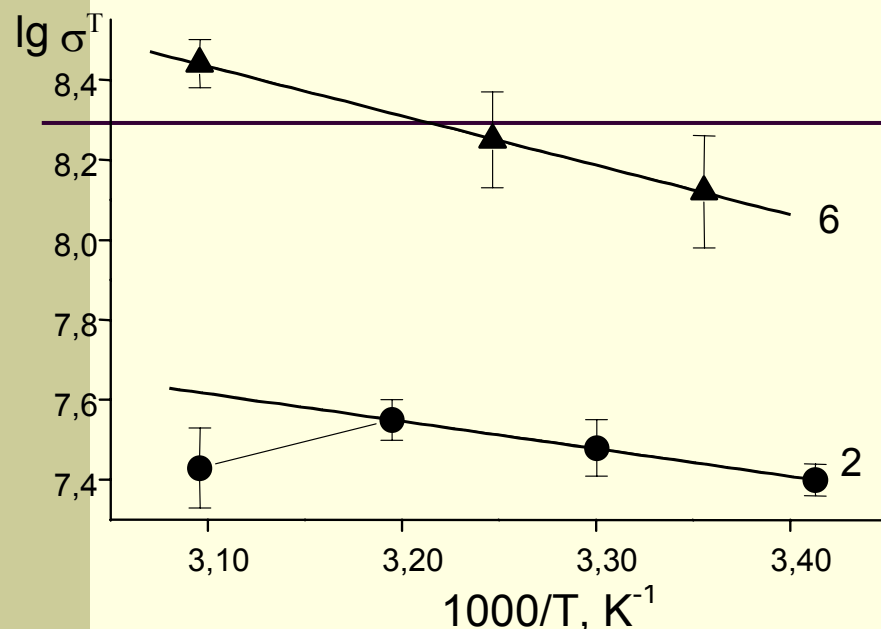
**Модель бидентатных центров:** при протонировании аминокремнеземов происходит последовательное (ступенчатое) присоединение ионов  $H^+$  к бидентатным центрам:



Логарифмы констант равновесия на поверхности материала 6

$I, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$	0.10	0.17	0.50	0.67	0.83	1.00
$\lg K_{H1}$	8.82 (0.04)	8.05 (0.06)	7.92 (0.08)	8.08 (0.08)	8.00 (0.11)	7.72 (0.12)
$\lg K_{H2}$	5.88 (0.06)	6.77 (0.07)	5.28 (0.08)	5.05 (0.10)	5.25 (0.12)	5.67 (0.14)

## Термодинамические характеристики равновесия сорбции ионов водорода на поверхности аминокремнеземов

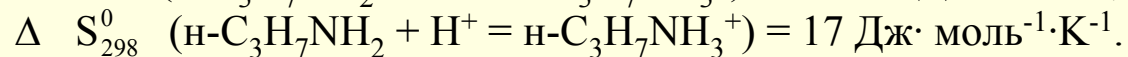
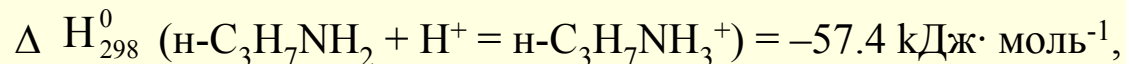
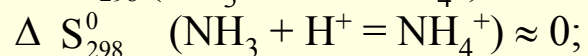
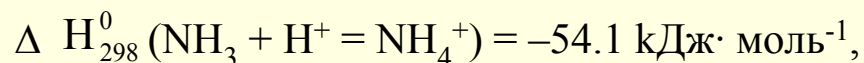


Зависимость логарифма термодинамической константы протонирования от величины, обратной температуре для материалов 2 и 6

$$\log \sigma_{\text{H}}^{\text{T}} = \frac{\Delta_{\text{r}}S^0}{2.3R} - \frac{\Delta_{\text{r}}H^0}{2.3RT}$$

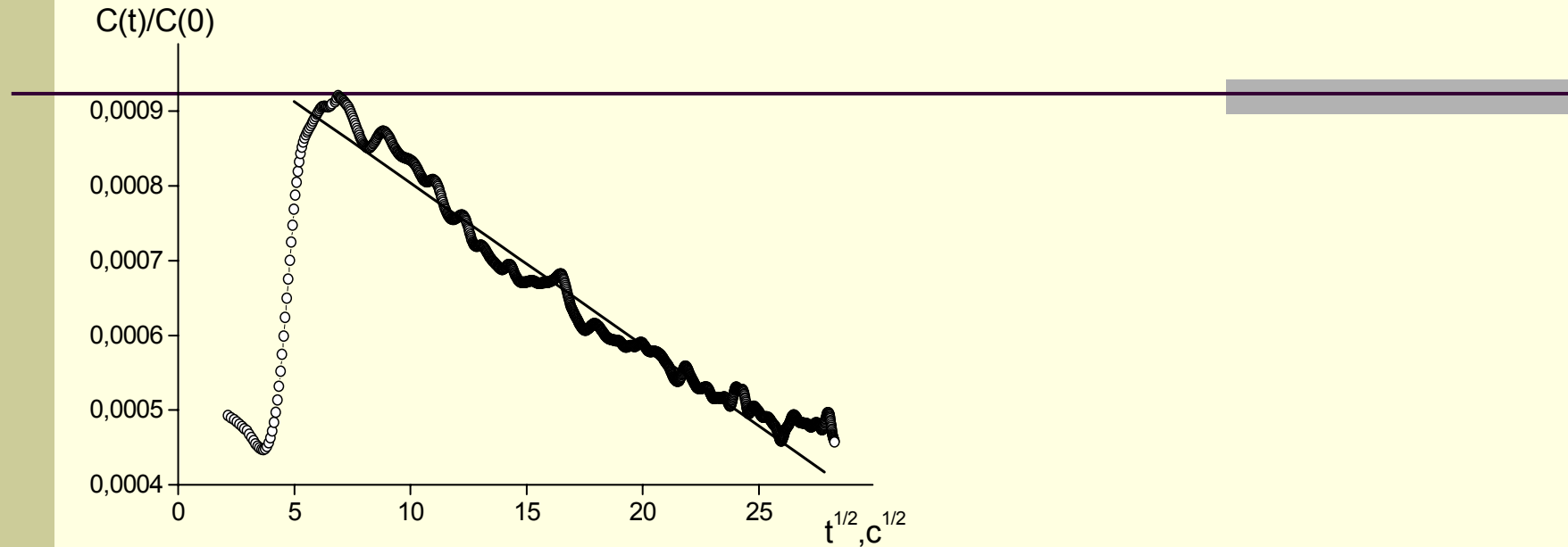
Материал 2:  $\Delta_{\text{r}}H^0 \approx 13$  кДж·моль<sup>-1</sup>;  $\Delta_{\text{r}}S^0 \approx 187$  кДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $r = 0.9998$ .

Материал 6:  $\Delta_{\text{r}}H^0 \approx 24$  кДж·моль<sup>-1</sup>;  $\Delta_{\text{r}}S^0 \approx 235$  кДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>,  $r = 0.9999$ .



*Marques H.// J. Chem. Soc. (Dalton), 1991*

## Кинетика сорбции ионов водорода на поверхности аминокремнезёмов

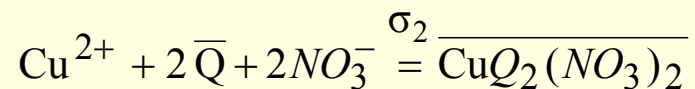
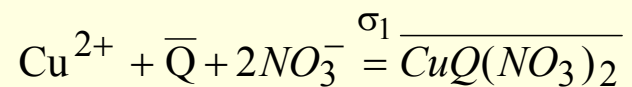


Зависимость изменения концентрации ионов  $H^+$  от времени (материал 6, фоновый электролит  $NaCl$ ,  $I = 0.1$  моль·л<sup>-1</sup>, 323 К, степень протонирования  $f = 0.76$ ).

$$C(t)/C(0) \approx a_0 - 2b\sqrt{t} \quad b = g \left( \frac{p(1 + \tilde{K})D}{\pi} \right)^{1/2}$$



## Зондирование аминокремнезёмов ионами металлов



Логарифмы констант устойчивости аминокомплексов Cu(II) на поверхности материала 2

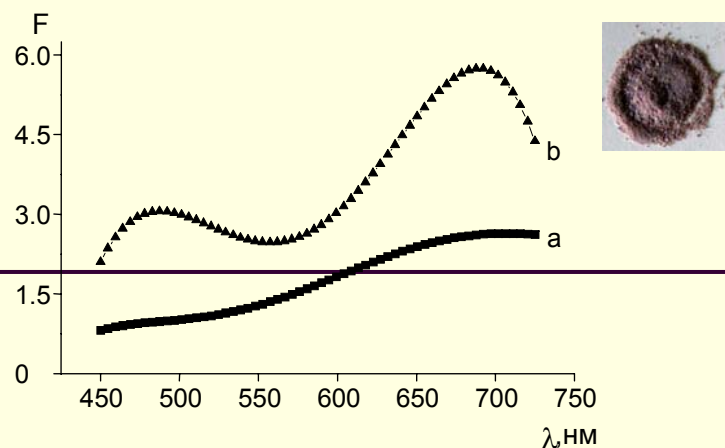
I, моль·л <sup>-1</sup>	293 К	303 К		313 К	
	lg σ <sub>2</sub>	lg σ <sub>1</sub>	lg σ <sub>2</sub>	lg σ <sub>1</sub>	lg σ <sub>2</sub>
0.10	11.22	~6	11.12	5.71	10.98
0.50	9.17	~5	9.18	4.50	8.80
0.75		~4	8.70	4.27	8.39
1.00		~4	8.45	4.25	8.25
<b>I→0</b>			<b>12.72</b>	<b>6.93</b>	<b>12.76</b>

## Логарифмы констант устойчивости аминоккомплексов Cu(II) на поверхности материала 6

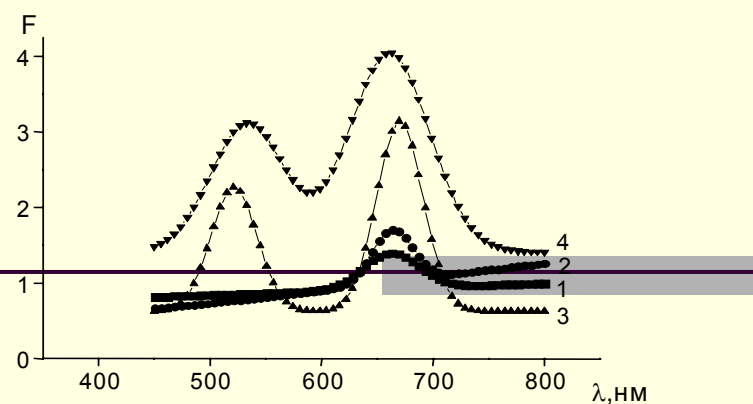
I, моль/л	293 К	303 К		313 К		323 К	
	lg $\sigma_2$	lg $\sigma_1$	lg $\sigma_2$	lg $\sigma_1$	lg $\sigma_2$	lg $\sigma_1$	lg $\sigma_2$
0.10	10.28	-	10.98	7.04	12.28	-	12.16
0.50	10.31	5.6	11.12	-	13.62	-	9.05
0.75	10.17	-	12.79	6.40	-	6.46	-
1.00	13.11	-	13.57	7.17	-	-	12.63
<b>I→0</b>	<b>~12</b>		<b>~12</b>				

Логарифмы констант устойчивости аминоккомплексов ионов металлов на поверхности материалов 2 и 8 (T=293 К, I=0.1 моль/л).

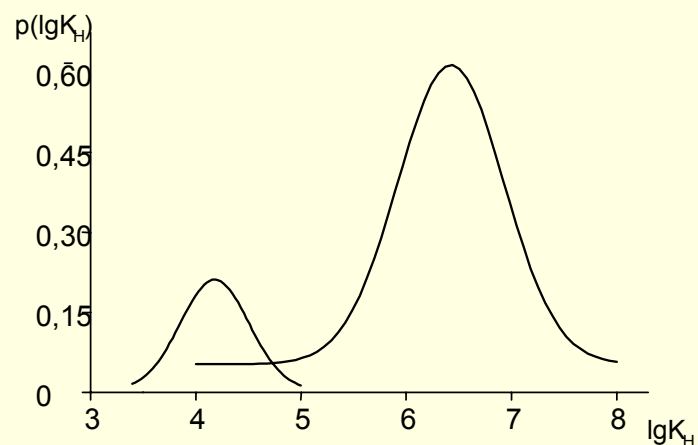
Металл	Материал 2	Материал 8
	lg $\sigma_2$	lg $\sigma_1$
Co <sup>2+</sup>	6.49 (0.15)	4.21 (0.14)
Ni <sup>2+</sup>	6.44 (0.15)	4.35 (0.04)
Zn <sup>2+</sup>	8.44 (0.11)	



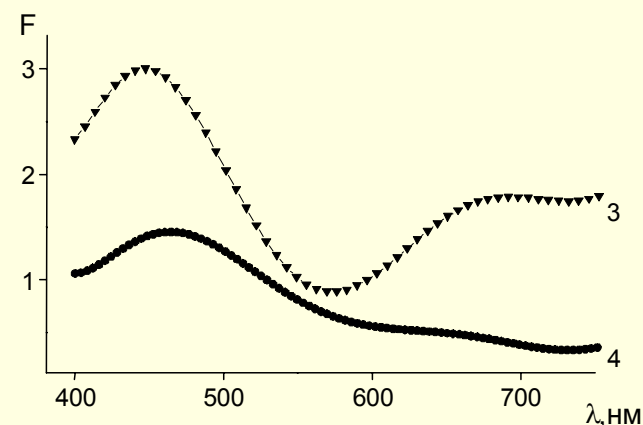
Спектр поглощения индикатора I на поверхности материала 3 (поверхностная концентрация 0.03 (a) и 0.29 (b) мкмоль·м<sup>-2</sup>)



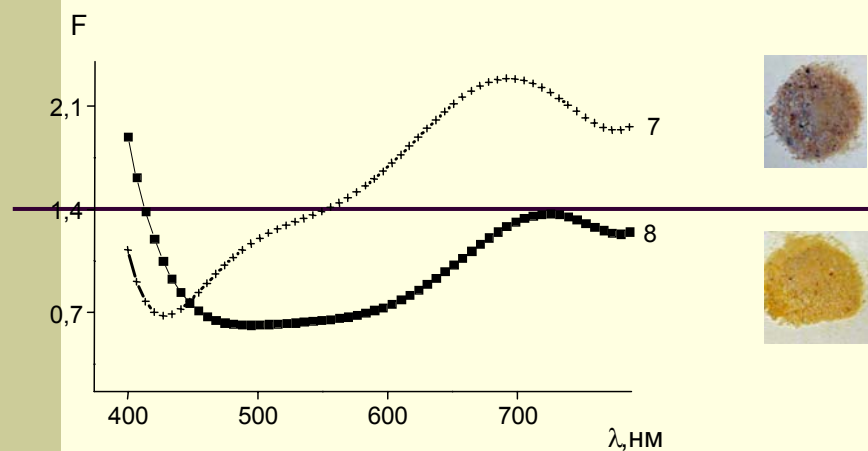
Спектр поглощения индикатора I на поверхности материала 4 (поверхностные концентрации 0.04 (1), 0.09 (2), 0.18 (3), 0.23 (4) мкмоль·м<sup>-2</sup>)



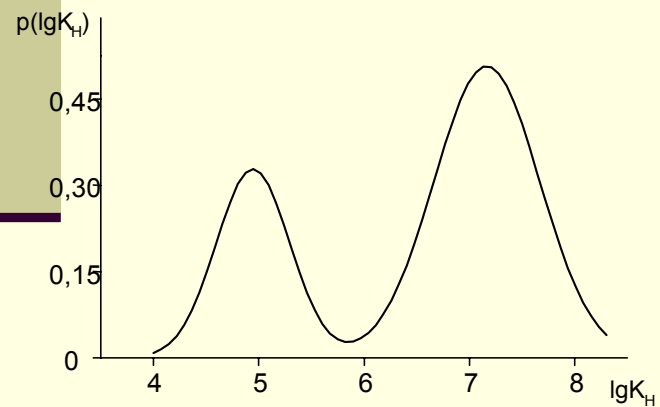
Функция распределения привитых групп по логарифмам констант равновесия для материала 3



Спектр поглощения индикатора II на поверхности материала 3 ( $c(\text{II})=0.16$  мкмоль·м<sup>-2</sup>) и 4 ( $c(\text{II})=0.15$  мкмоль·м<sup>-2</sup>).



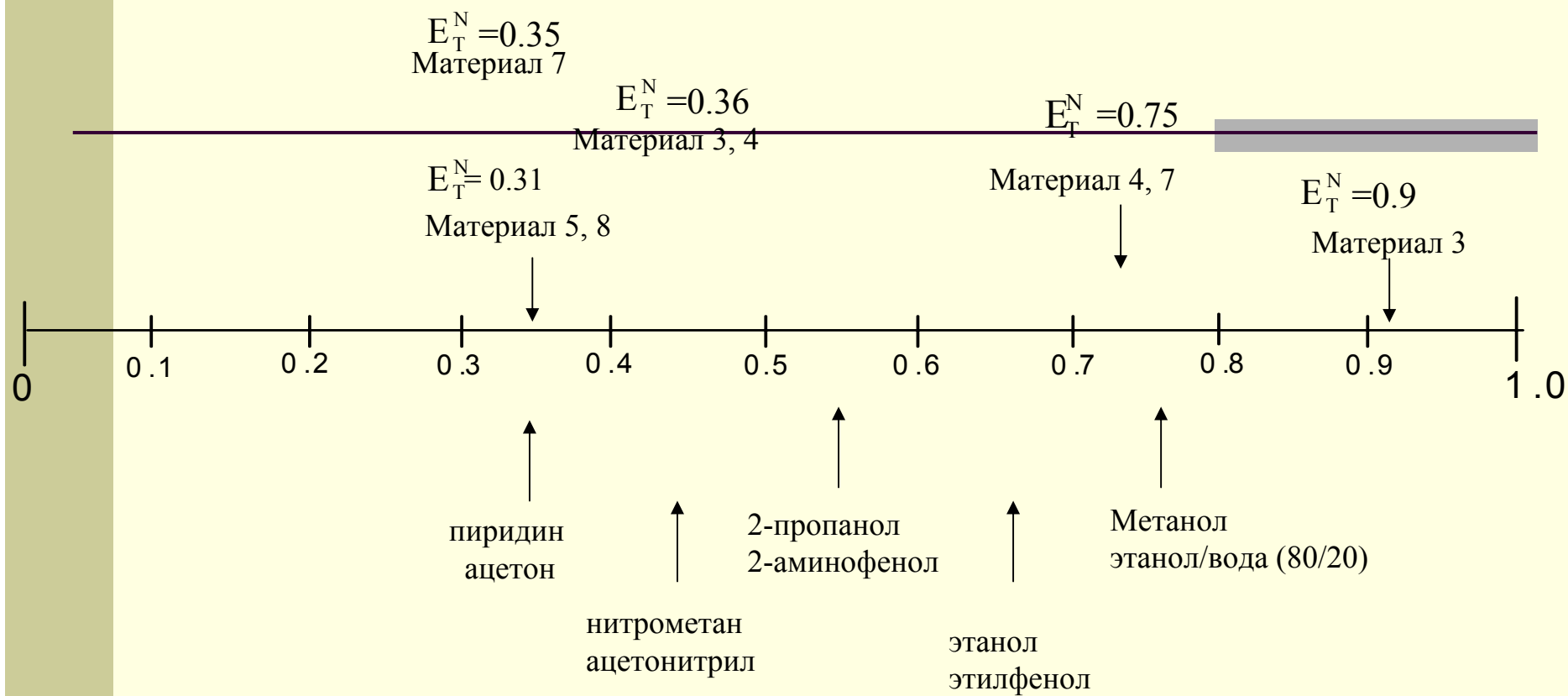
Спектр поглощения индикатора I на поверхности материала 7 ( $c(I)=0.11$  мкмоль·м<sup>-2</sup>) и 8 ( $c(I)=0.10$  мкмоль·м<sup>-2</sup>)



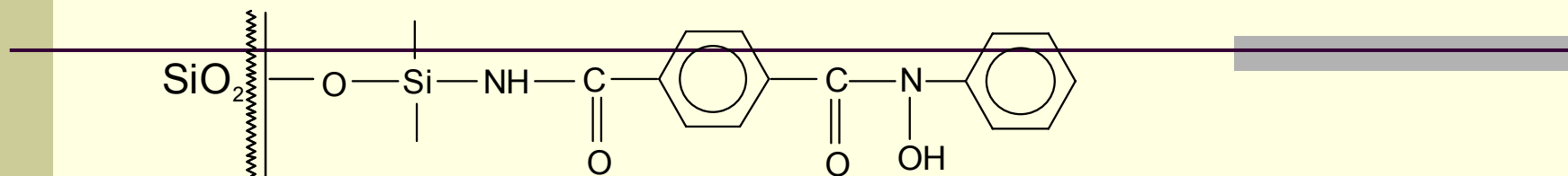
Функция распределения привитых групп по логарифмам констант равновесия для материала 7



Функция распределения привитых групп по логарифмам констант равновесия для материала 8

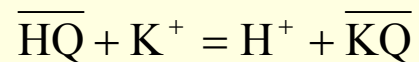


## Зондирование кремнезёмов, модифицированных группами N-бензоил-N-фенилгидроксиламина (БФГА), материалы 9 и 9<sup>a</sup>

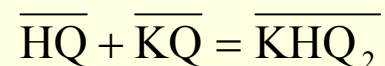


Зондирование ионами  $\text{OH}^-$ :

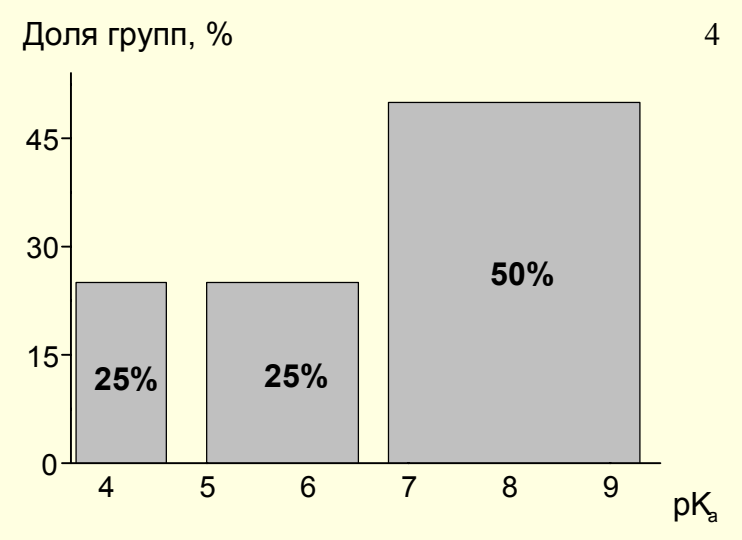
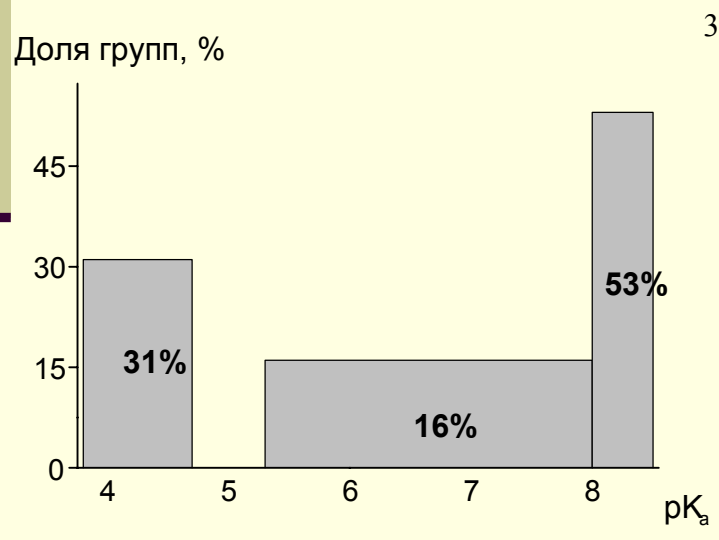
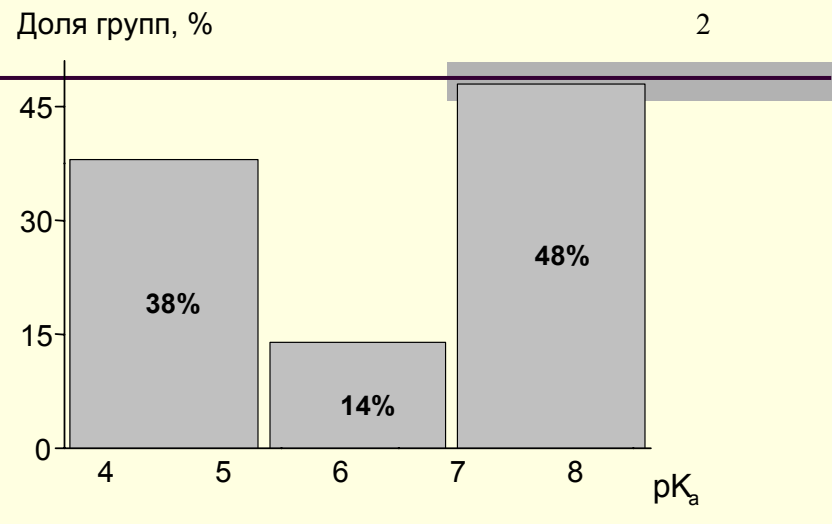
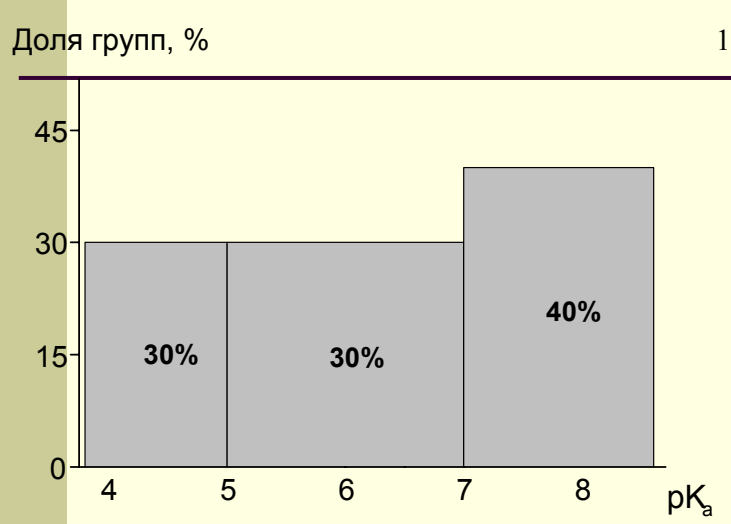
Диссоциация групп бензоилфенилгидроксиламина с учетом прочной фиксации противоиона  $\text{K}^+$  фонового электролита



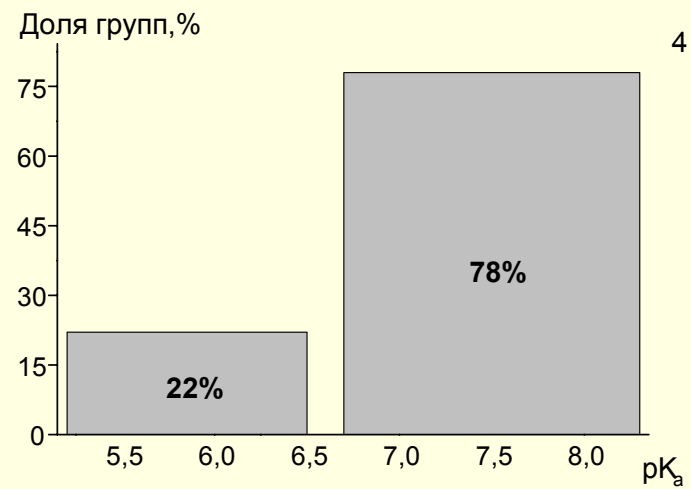
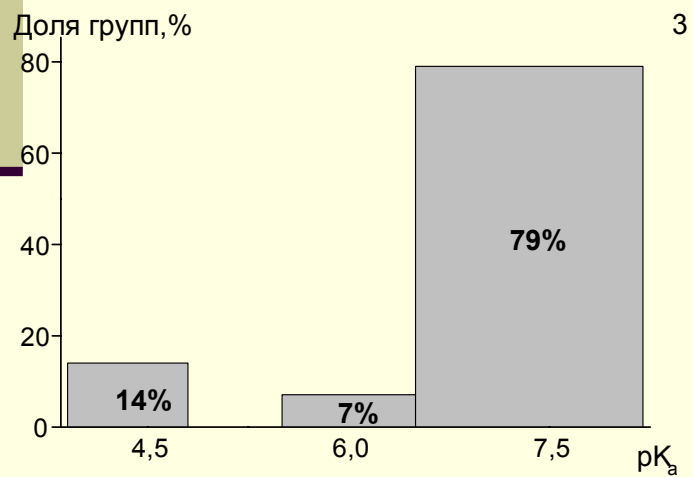
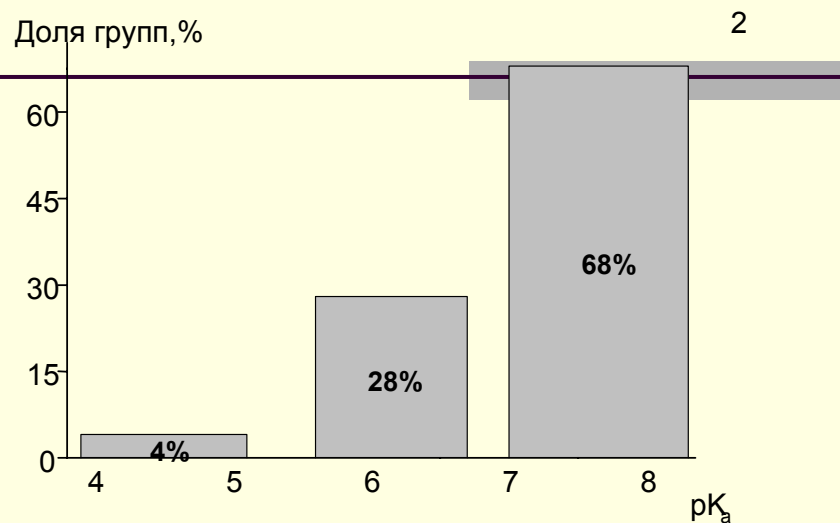
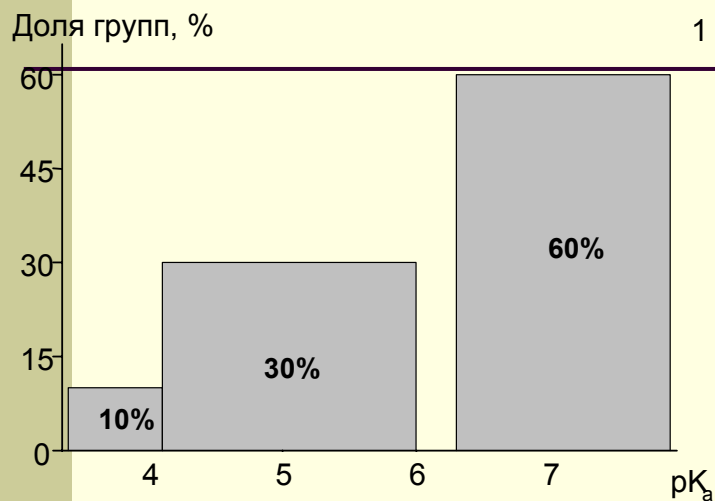
Реакция гомосопряжения:



Результаты оценки энергетической неоднородности групп БФГА на поверхности материала 9  
(при ионных силах раствора: 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 0.75 и 1 – 1 моль/л и 298 К)



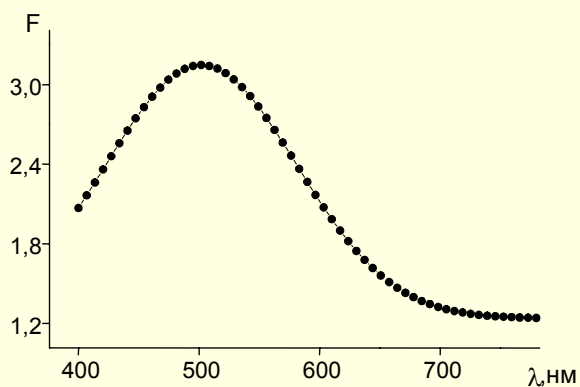
Результаты оценки энергетической неоднородности групп БФГА на поверхности материала 9<sup>a</sup>  
(при ионных силах раствора : 1 – 0.1, 2 – 0.5, 3 – 0.75 и 4 – 1 моль/л и 298 К)





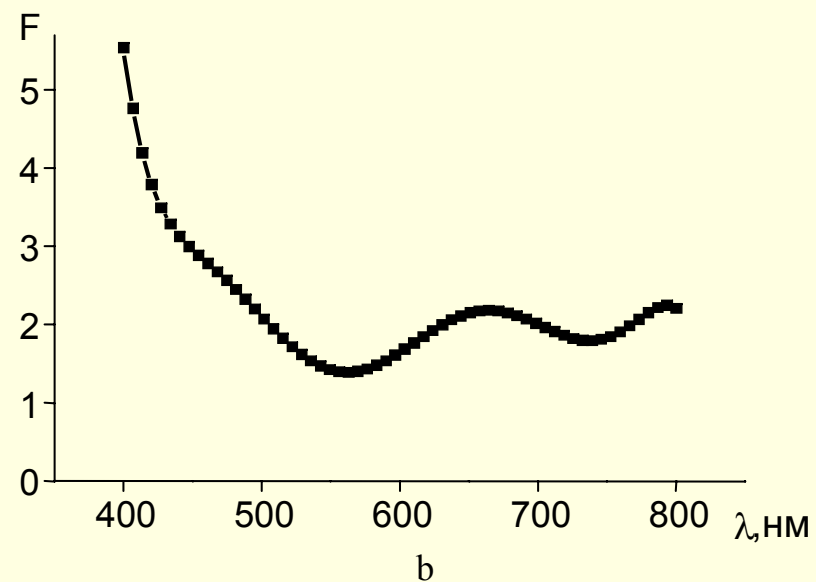
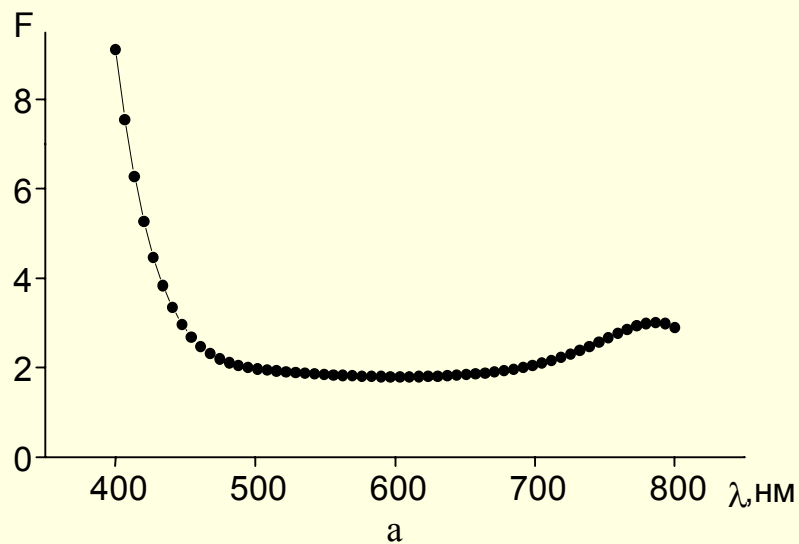
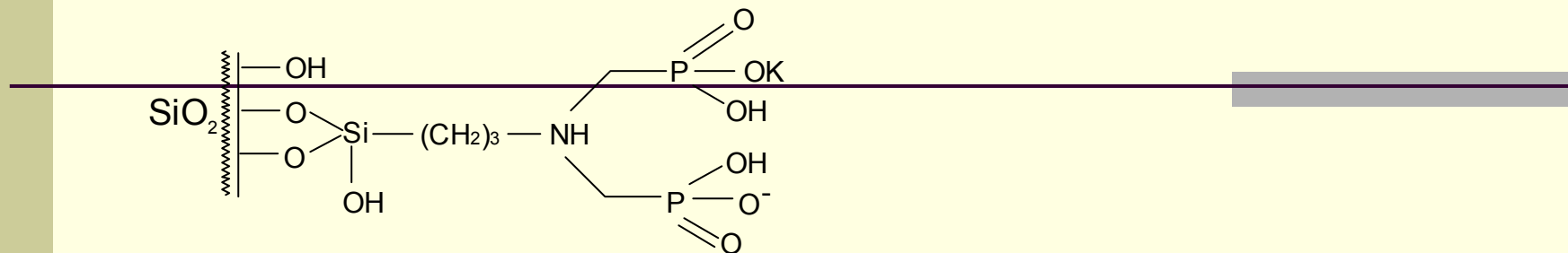
## Зондирование поверхности материала 9 ионами металлов

Металл	I, моль/л	Реакция	lg $\beta_1$
Cu <sup>2+</sup>	0.1	$\text{Cu}^{2+} + \overline{\text{Q}^-} + \text{A}^- = \overline{\text{CuQA}}$	4.47
	0.5		3.94
	1.0		4.97
	2.5		7.08
	Ni <sup>2+</sup>	1	$\text{Ni}^{2+} + \overline{\text{Q}^-} + \text{A}^- = \overline{\text{NiQA}}$
Cd <sup>2+</sup>	0.1	$\text{Cd}^{2+} + \overline{\text{Q}^-} + \text{A}^- = \overline{\text{CdQA}}$	2.32
Co <sup>2+</sup>	1	$\text{Co}^{2+} + \overline{\text{Q}^-} + \text{A}^- = \overline{\text{CoQA}}$	3.33
Pb <sup>2+</sup>	0.1	$\text{Pb}^{2+} + \overline{\text{Q}^-} + \text{A}^- = \overline{\text{PbQA}}$	3.76
Zn <sup>2+</sup>	0.1	$\text{Zn}^{2+} + \overline{\text{Q}^-} + \text{A}^- = \overline{\text{ZnQA}}$	5.52
Fe <sup>3+</sup>	0.1	$\text{Fe}^{3+} + \overline{\text{HQ}} + 2\text{A}^- = \overline{\text{FeQA}_2} + \text{H}^+$	8.04



Спектр поглощения комплекса Fe(III) с БФГА на поверхности материала 9  
( $c_s(\text{Fe}) = 0.98 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ )

## Результаты зондирования силикагеля, модифицированного аминодифосфоной кислотой, сольватохромными бетаиновыми индикаторами



Спектры поглощения сольватохромных индикаторов I (a) и II (b) на материале 10 при поверхностной концентрации зондов  $6.26 \cdot 10^{-8}$  моль·м<sup>-2</sup>.

## Выводы

- Из анализа литературных данных следует, что для прогнозирования свойств гибридных материалов на основе аморфных кремнеземов, оптимизации условий их использования необходима развернутая информация о топографии, полярности и однородности поверхности материалов. Получение такой информации с помощью физико-химических методов исследования и количественного физико-химического анализа требует усовершенствование методологии исследования поверхности материалов и разработке комплексного подхода для оценивания топографии и однородности поверхности.
- Зондирование поверхности немодифицированного силикагеля бетаиновыми сольватохромными индикаторами Райхардта при нанесении зондов из этанольного раствора приводит к оценкам полярности  $\approx 0.86$ , что близко к значениям 0.84-0.9, полученных при использовании ранее известных методик нанесения зондов из апротонных растворителей, что подтверждает правомерность методики, предложенной в данной работе.

• По результатам зондирования поверхности аминокремнеземов ионами водорода найдено, что их связывание с привитыми аминогруппами сопровождается гомосопряжением аминогрупп (кооперативный эффект), протекает на энергетически неоднородных центрах, с прочной фиксацией противоположно заряженных центров. Повышение температуры способствует гидратации приповерхностного слоя, что нивелирует проявление энергетической неоднородности и влияние кооперативных эффектов.

Тип кремнеземного носителя (пористый, мезапористый, непористый), природа и концентрация фонового электролита не изменяют структуру модели, что описывает равновесие на поверхности аминокремнеземов и лишь незначительно влияет на оценки констант равновесия.

Зондирование поверхности аминокремнеземов сольватохромными бетаиновыми индикаторами Райхардта выявило наличие граничной концентрации стандартного бетаинового индикатора, при повышении которой наблюдается окрашивание индикатора. Это свидетельствует о наличии на поверхности областей с высокой и пониженной кислотностью. Большая ширина полосы поглощения зондов на поверхности аминокремнеземов, наличие в спектрах двух полос поглощения в видимой области и широкий интервал варьирования значения параметра полярности среды, свидетельствует о многообразии типов микроокружения зондов в приповерхностном слое, а также о неравномерном распределении привитых реагентов на поверхности и приближает свойства среды в приповерхностном слое к свойствам органических растворителей и водно-органических смесей.

Такие свойства приповерхностного слоя способствуют проявлению энергетической неоднородности реагентов и кооперативных эффектов. Таким образом, ключевым фактором, который определяет протекание реакций на поверхности аминокремнеземов, выступает взаимодействие аминов с остаточными ~~поверхностными силанольными группами и параметры среды в приповерхностном~~ слое.

- По данным КФХА установлено, что протонизация привитых аминов и образование ими металлокомплексов – слабо эндотермические процессы и сопровождаются увеличением энтропии. Отличие термодинамических характеристик процессов на поверхности от реакций в растворе можно объяснить с учетом особенностей реакционной среды в приповерхностном слое: протонизация аминов сопровождается фиксацией противоионов, которые при переходе из раствора на поверхность частично теряют гидратную оболочку.
- Связывание ионов водорода аминокремнеземами описывает модель диффузии из полубесконечного раствора. Выявлен двухстадийный характер процесса, когда на быстрой первой стадии связываются большая часть введенных в раствор ионов водорода, тогда, как вторая медленная стадия может длиться несколько часов. Соотношение “быстрых” и “медленных” центров сорбции значительно зависит от температуры и степени протонизации аминогрупп.

- Зондирование поверхности кремнезёмов, модифицированных группами N-бензоил-N-фенилгидроксиламин (БФГА), ионами OH- свидетельствует про высокую энергетическую неоднородность привитых реагентов и значительное влияние химической неоднородности поверхности (наличие остаточных аминогрупп) на свойства привитых групп БФГА. Среда в приповерхностном слое материала, полученного методом поверхностной сборки, характеризуется большей неоднородностью по сравнению с исходными аминокремнеземами, что выражается в достаточно широком интервале варьирования рКа закрепленного БФГА. При образовании комплексов этого реагента с ионами Cu(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) и Fe(III) наблюдается вырождение стехиометрии взаимодействия металл-лиганд и образование единственного комплекса эквимольного состава (в отличие от комплексов, образующихся в растворе состава 1:1, 1:2, 1:3). Образование устойчивого интенсивно окрашенного поверхностного комплекса Fe(III) с БФГА позволило использовать данный материал для селективного определения Fe(III) в растворах с помощью твердофазной спектрофотометрии.
- Зондирование сольватохромными индикаторами поверхности силикагеля с привитыми группами аминодифосфоновой кислоты свидетельствует о наличие на поверхности областей, что значительно отличаются полярностью и кислотностью, т.е. подтверждает увеличение неоднородности поверхности при её модификации методом поверхностной сборки.

- Для количественного описания равновесий на поверхности модифицированных кремнеземов достаточно использовать феноменологические модели двух типов: учитывающие множество химических форм на поверхности и кооперативные эффекты (модель химических реакций или модель полидентатных центров) и модель непрерывного распределения констант равновесия, которая количественно оценивает энергетическую неоднородность привитых реагентов.
- Показано, что выводы, полученные по данным КФХА и при зондировании поверхности сольватохромными бетаиновыми индикаторами Райхарта, подтверждают и дополняют друг друга, что позволяет рекомендовать подход, базирующийся на одновременном использовании этих независимых методов, как общий для характеристики поверхностей гибридных материалов.

## Публикации

1. Холин Ю.В., Христенко И.В. Кремнезем, химически модифицированный бензоилфенилгидроксиламином, в сорбции и твердофазном спектрофотометрическом определении Fe(III) // **Журн. прикл. химии** – 1997. – Т.70, No 6. – С. 939-942.
2. Холин Ю.В., Коняев Д.С., Христенко И.В. Протолитические свойства бензоилфенилгидраксиламина, привитого на поверхность кремнезема // **Журн. физ. химии** – 1997. – Т.71, No 3. – С. 517-520.
3. Zaitsev V.N., Kholin Yu.V., Gorlova E.Yu., Khristenko I.V. Silica chemically modified with N-benzoyl-N-phenylhydroxylamine in chemisorption of hydrogen and metal ions // **Anal. Chim. Acta.** – 1999. - V.379, No 1-2. – P. 11-22.
4. Kholin Yu.V., Myerniy S.A., Shabaeva Yu.V., Samoteikin A.A., Sumsкая N.R., Khristenko I.V. Chemisorption of hydrogen ions on aminosilica surfaces at different temperatures // **Adsorption Sci. and Technology** – 2003. – V.21, No 1. – P. 53-66.
5. Христенко И.В., Холин Ю. В., Мчедлов-Петросян Н.О., Райхардт К., Зайцев В.Н. Зондирование поверхности химически модифицированных кремнеземов сольватохромными пиридиновых N-фенолят бетаиновыми индикаторами // **Коллоидн. журн.** – 2006. – Т.68, No 4. – С. 558-565.
6. Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Шабаева Ю.В., Христенко И.В. Комплексообразование ионов некоторых переходных металлов с алифатическими аминами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема // **Вісник Харківського ун-ту. № 437. Хімія. Вип.3(26)**, 1999. – С. 156-159.



7.Холин Ю.В., Христенко И.В. Комплексообразование Cu(II) с аминогруппами на поверхности модифицированных кремнеземов // **Вісник Харківського ун-ту. № 596.** Хімія Вип.10 (33), 2003. – С.171-174.

8.Христенко І.В., Холин Ю.В. Согласование результатов количественного физико-химического анализа и зондирования поверхности аминокремнеземов сольватохромным бетаиновым индикатором Райхардта // **Вісник Харківського ун-ту. № 770.** Хімія. Вип.15 (38), 2007. – С.245-250.

9.Холин Ю.В., Шабаета Ю.В., Мерный С.А., Христенко И.В. Политермическое исследование комплексообразования на поверхности аминокремнеземов // **XV Укр. конф. з неорг. хімії.** – Київ, 2001. – С. 24.

10.Холин Ю.В., Христенко И.В. Исследование поверхности кремнеземов сольватохромными индикаторами Райхардта // **IV Всерос. конф. молодых ученых.** – Саратов, 2003. – С. 313.

11.Холин Ю.В., Христенко И.В. Сорбция органических индикаторов на силикагеле // **Всеукр. конф. молодых ученых та науковців “Сучасні питання матеріалознавства”.** – Харків, 2003. – С. 36.

12.Холин Ю.В., Логинова Л.П., Мчедлов-Петросян Н.О.,Водолажская Н.А., Чернышева О.С., Корнеев С.В., Мерный С.А., Христенко И.В. Особенности комплексообразования на поверхности и в матрицах гибридных материалов и в микрогетерогенных средах // **XXI Межд. Чугаевская конф. по коорд. химии.** – Киев: КНУ, 2003. – С.398-399.

13.Христенко И.В., Мчедлов-Петросян М.О., Холин Ю.В Зондування поверхні матеріалів на основі кремнезему сольватохромними бетаїновими індикаторами Райхардта // **Всеукр. наук. конф. “Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь”.** – Київ: КНУ, 2005. – С. 73-77.

14.Христенко И.В., Холин Ю.В. Реакционная способность привитых алифатических аминов и свойства среды в приповерхностном слое аминокремнеземов // Тез. докл. **Третьей Всерос. конф. “Химия поверхности и нанотехнология”.** – Санкт-Петербург: ООО ИК Синтез, 2006. – С. 159.

15.Kholin Yu., Myerniy S., Panteleimonov A., Khristenko I. Quantitative physico-chemical analysis of processes at interfaces of hybrid silica-organic materials // **Intern. Conf. “Modern physical chemistry for advanced materials”.** – Kharkiv, 2007. – P.25.

16.Христенко И.В., Холин Ю.В. Зондирование поверхности силикагеля // Міжн. конф. **“Сучасні проблеми фізичної хімії”.** – Донецьк, 2007. – С.178.