

- Т.А. Шаблій, Н.Д. Гомеля, С.С. Ставская // Вісник НТУУ «КПІ» Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2011. – № 2(8). – С. 87-92
4. Гомеля, Н.Д. Кондиционирование воды для ресурсосберегающих систем водопользования [Текст] / Н.Д. Гомеля, Т.А. Шаблій, Ю.В. Носачева // Экологические и ресурсосбережение. – 2004. – №4. – С.55-58.
 5. Шаблій, Т.А. Разработка эффективной технологии умягчения воды для промышленного водопотребления [Текст] / Т.А. Шаблій, И.Н. Макаренко, Е.В. Голтвяницкая // Энерготехнологии и ресурсосбережение. – 2010– №1. – С.53-58.
 6. Рисухін, В.В. Вплив концентрації розчинів сірчаної кислоти, форми катіоніту DOWEX-МАС-3 на ефективність його регенерації [Текст] / В.В. Рисухін, О.В. Глушко, І.М. Макаренко // Вісник Національного технічного університету «ХПІ». – 2012 – № 34. – С. 137-145
 7. Макаренко, І.М. Застосування слабокислотного катіоніту Dowex МАС-3 для стабілізаційної обробки води [Текст] / І. М. Макаренко, О.В. Глушко, В.В. Рисухін, В.П. Малін // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – №3/6(57). –С.16-21.
 8. Спосіб відновлення регенераційних розчинів натрій-катіонного пом'якшення води [Текст] : пат. 43183 Україна, МПК9 В 01 Д 33/04 / Згуровський М.З., Гомеля І.М., Рисухін В.В., Ільченко М.Ю., Радовенчик В.М., Камаєв В.С., Черноволов Г.Ю.; заявитель и патентообладатель НТУУ «КПІ». – № 200901203; заявл. 16.02.2009; опубл. 10.08.2009. Бюл. №15. – 3 с.
 9. Андрияш, С.В. Регенерация катионита КУ-2-8 при создании малоотходных технологий умягчения и обессоливания воды [Текст] / С.В. Андрияш, И.Н. Гомеля, Т.А. Шаблій // Экологические и ресурсосбережение. – 2007. – №2. – С. 34-39.
 10. Гомеля, Н.Д. Разработка доступных ионитов для ресурсосберегающих процессов умягчения воды [Текст] / Н.Д. Гомеля, Ю.В. Носачева // Экологические и ресурсосбережение. – 2004. – №6. – С. 51-54.

УДК 544.7:544.18

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ЯМР СПЕКТРОВ ФРАГМЕНТОВ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

На основі квантово-хімічних розрахунків ЯМР спектрів (DFT(GIAO/V3LYP /6-311++G(d,p))) фрагментів функціоналізованої поверхні кремнезему виконано коректне співставлення основних резонансних частот у теоретичних та експериментальних ЯМР спектрах синтезованих сорбентів. Показано величини хімічних зсувів констант екранування на ядрах ^{13}C та ^{31}P при утворенні водневого зв'язку як за наявності, так і за відсутності молекули води

Ключові слова: квантово-хімічний розрахунок, ЯМР спектр, константи екранування, ІЧ спектр, функціоналізована поверхня кремнезему, водневий зв'язок

На основе квантово-химических расчетов ЯМР спектров (DFT(GIAO/V3LYP /6-311++G(d,p))) фрагментов функционализированной поверхности кремнезема проведено корректное отнесение резонансных частот в теоретических и экспериментальных ЯМР спектрах синтезированных сорбентов. Определены величины химических сдвигов констант экранирования на ядрах ^{13}C и ^{31}P при образовании водородной связи как при наличии, так и в случае отсутствия молекулы воды

Ключевые слова: квантово-химические расчеты, ЯМР спектр, константы экранирования, ИК спектр, функционализированная поверхность кремнезема, водородная связь

Ю. А. Мирошниченко*

E-mail: Ju1ianna@ukr.net

Ю. А. Безносик

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: yu_beznosyk@ukr.net

О. В. Смирнова

Кандидат химических наук, младший научный сотрудник*

E-mail: osmirnova@isc.gov.ua

Ю. Л. Зуб

Доктор химических наук, профессор**

E-mail: zub_yuriy@isc.gov.ua

*Кафедра кибернетики химико-технологических процессов

Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт» пр. Победы, 37, Киев, Украина, 03056

**Отдел «Химии поверхности гибридных материалов»

Институт химии поверхности

им. А.А. Чуйко НАН Украины

ул. Генерала Наумова, 17, Киев, Украина, 03164

1. Введение

Широкое применение различных форм кремнезема основывается на уникальных свойствах его поверхности. Однако большинство форм кремнезема является аморфными, потому при исследовании их структуры и свойств необходимо применение целого ряда физических методов. Функционализация кремнезема обуславливает появление дополнительных трудностей. Поэтому в последнее время широко используются квантово-химические расчеты кластеров, которые моделируют поверхностный слой таких кремнезёмов и позволяют идентифицировать причины, определяющие поведение этого слоя [1-6].

Ранее нами в [7, 8] рассмотрено строение поверхности кремнезема, содержащей такие функциональные группы, как $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$, $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$, $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]$ и $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5]$. С целью уточнения зависимости между строением поверхностного слоя функционализированного кремнезема и данными физических методов в настоящей работе мы провели квантово-химические расчеты ЯМР спектров фрагментов, моделирующих такую поверхность, и сравнили полученные результаты с известными экспериментальными данными.

2. Методика квантово-химических расчетов

Оптимизация геометрии и квантово-химические расчеты полной энергии выбранных фрагментов поверхности были проведены с использованием метода функционала плотности (DFT) [9] и гибридного B3LYP потенциала [10] с включением в расчет широкого базисного набора 6-311++G(d,p). Использовались стандартные параметры точности расчета интегралов, проведение процедуры самосогласования поля, определение производных энергии от координат [7, 8]. Химические сдвиги ^{13}C и ^{31}P были рассчитаны в приближении GIAO (относительно TMS ($\delta=0$ м.д.) и K_2HPO_4 ($\delta=4.1$ м.д.) соответственно) [5].

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2, как пример, приведено положение сигналов в спектрах ^{13}C ЯМР, полученное в результате квантово-химических расчетов некоторых фрагментов поверхности функционализированного кремнезема. В табл. 1-3 представлены величины химических сдвигов сигналов в ЯМР спектрах на ядрах ^{13}C и ^{31}P – как экспериментально обнаруженные в КП/ВМУ ЯМР спектрах синтезированных ксерогелей с соответствующими функциональными группами [11, 12], так и рассчитанные теоретически с использованием упомянутых фрагментов – без воды и в присутствии одной молекулы воды.

Рассмотрим первоначально влияние образования водородных связей на положение в спектре ^{13}C ЯМР сигнала от центрального атома углерода пропильной цепочки фрагмента $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ (табл. 1). Как известно [2, 3], положение сигнала от этого атома углерода наиболее чувствительно к изменениям, которые происходят с аминогруппой. Действительно, образование водородной связи без участия молекулы воды (рис. 1б) ведет к сдвигу сигнала от C^2 в область силь-

ных полей ($\Delta=1.8$ м.д.) – по сравнению с фрагментом, не участвующим во взаимодействиях (рис. 1а). Участие молекулы воды в образовании водородной связи в виде мостика между аминогруппой и силанольной группой ведет к большему сдвигу этого сигнала в сильные поля ($\Delta=2.8$ м.д.) (табл. 1). Сдвиг сигнала от атома C^2 в сильные поля при образовании водородной связи с участием молекулы воды наблюдался и экспериментально [2, 3]. Правда, при этом для сравнения было взято положение этого сигнала в ^{13}C ЯМР спектре индивидуального 2-аминопропилтриэтоксисилана, в котором, как известно, существуют водородные связи между аминогруппами. Протонирование 3-аминопропильной группы также вызывает сдвиг этого сигнала в сильные поля (табл. 1), который более существенный ($\Delta=8.4$ м.д.) по сравнению с фрагментами, содержащими внутримолекулярную водородную связь (табл. 1). Появление молекулы воды у протонированной аминогруппы уменьшает величину сдвига до 6.6 м.д. (табл. 1). Следовательно, эти результаты подтверждают ранее сделанное предположение [2, 3], что как в случае протонирования 3-аминопропильной группы, так и в случае образования ею внутримолекулярной водородной связи с участием молекулы воды сигналы от атома C^2 пропильной цепочки будут находиться примерно в одной области. Иначе говоря, появление сигнала от атома C^2 в области 21-24 м.д. нельзя связывать только с протонированием аминогруппы.

Таблица 1

Рассчитанные величины химических сдвигов в ^{13}C ЯМР спектрах ксерогелей, содержащих фрагменты состава $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$

Тип ядер	$[\equiv\text{SiC}^1\text{H}_2\text{C}^2\text{H}_2\text{C}^3\text{H}_2\text{NH}_2]$, м.д.	$[\equiv\text{SiC}^1\text{H}_2\text{C}^2\text{H}_2\text{C}^3\text{H}_2\text{NH}_2]$ с внутримолекулярной связью, м.д.	$[\equiv\text{SiC}^1\text{H}_2\text{C}^2\text{H}_2\text{C}^3\text{H}_2\text{NH}_3^+]$, м.д.
$^{13}\text{C}^1$	13.3 (13.2) *	15.1 (11.3)	8.9 (9.1)
$^{13}\text{C}^2$	30.0 (29.4)	28.2 (27.2)	21.6 (23.4)
$^{13}\text{C}^3$	51.1 (51.3)	47.7 (41.2)	31.4 (35.0)

* В скобках приведены значения для этих же фрагментов в присутствии одной молекулы воды.

Как видно из табл. 2, появление во фрагменте $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2]$ остатка тиомочевинки не влияет существенным образом на положение сигналов от атомов углерода пропильной цепочки в ^{13}C ЯМР спектре. Это же можно сказать и в случае образования водородных связей.

Аналогичная ситуация наблюдается и для атома углерода группировки $\text{C}=\text{S}$ (табл. 2).

Судя по данным табл. 3, участие молекулы воды при образовании водородной связи во фрагменте $[\equiv\text{SiC}^1\text{H}_2\text{C}^2\text{H}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ оказывает наибольшее влияние на положение сигнала от атома C^1 в ^{13}C ЯМР спектре (рис. 2б). Однако это сравнение нельзя распространить на фрагмент $[\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]$, так как он имеет две водородные связи (рис. 2а). Этот же фактор ведет к тому, что появление внутримолекулярной водородной связи вызывает противоположные сдвиги сигналов в ^{31}P ЯМР спектрах фрагментов состава $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)]$ и $[\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2]$ (табл. 3).

Таблица 2

Экспериментальные и рассчитанные величины химических сдвигов в ¹³C ЯМР спектрах ксерогелей, содержащих фрагменты состава [≡Si(CH₂)₃NHC(S)NHC₂H₅]

Тип ядер	[≡SiC ¹ H ₂ C ² H ₂ C ³ H ₂ NHC ⁴ (S)NH C ⁵ H ₂ C ⁶ H ₃], м.д.	[≡SiC ¹ H ₂ C ² H ₂ C ³ H ₂ NHC ⁴ (S)NH C ⁵ H ₂ C ⁶ H ₃] (с внутримолекулярной связью), м.д.	Экспериментальные значения для мезопористых кремнеземов, содержащих группу [≡SiC ¹ H ₂ C ² H ₂ C ³ H ₂ NHC ⁴ (S)NH C ⁵ H ₂ C ⁶ H ₃], м.д.
¹³ C ¹	11.9 (7.40)*	12.0 (13.7) **	9.0
¹³ C ²	26.8 (22.36)	25.0 (24.1)	23.1
¹³ C ³	51.0 (46.15)	50.0 (48.1)	46.8
³ C ⁴	192.5 (181.27)	194.4 (189.5)	181.4
³ C ⁵	42.4 (39.20)	42.5 (42.6)	39.6
¹³ C ⁶	14.6 (14.19)	14.1 (13.7)	12.8

*В скобках приведены значения для молекулы (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃NHC(S)NHC₂H₅ [2].

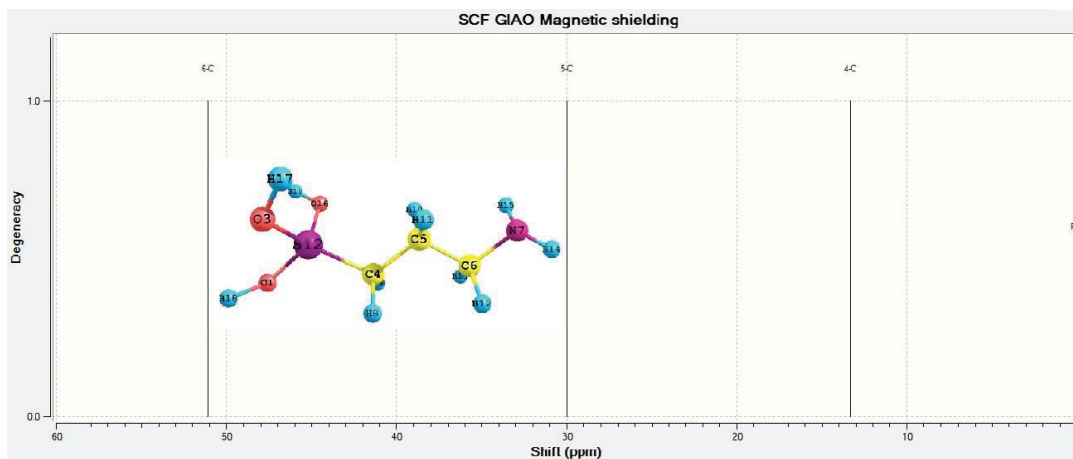
**В скобках приведены значения для этого же фрагмента в присутствии молекулы воды.

Таблица 3

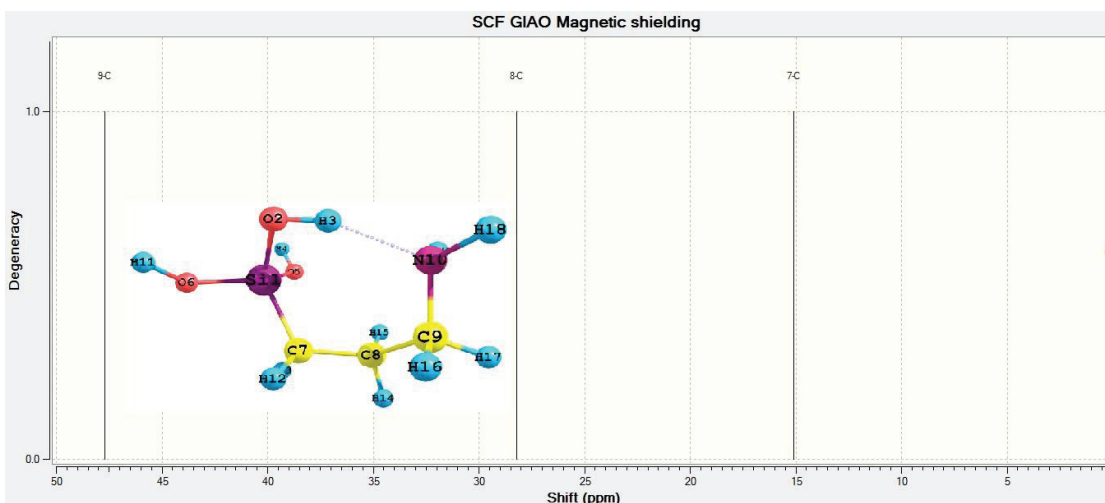
Экспериментальные и рассчитанные величины химических сдвигов в ¹³C, ³¹P ЯМР спектрах ксерогелей, содержащих фрагменты состава [≡Si(CH₂)₂P(O)(OC₂H₅)] и [≡Si(CH₂)₂P(O)(OH)₂]

Тип ядер	[≡SiC ¹ H ₂ C ² H ₂ P(O)(OC ₂ H ₅)]		Эксперимент, м.д.	[≡SiC ¹ H ₂ C ² H ₂ P(O)(OH) ₂]		Эксперимент, м.д.
	Расчет, м.д.			Расчет, м.д.		
	без внутримолекулярной связи	с внутримолекулярной связью		без внутримолекулярной связи	с внутримолекулярной связью	
¹³ C ¹	9.5	8.3 (5.9)*	5.4	10.7	9.5 (8.7)	5.4
¹³ C ²	27.9	27.6 (25.8)	-	26.9	27.9 (25.4)	19.4; 21.2
³¹ P	14.6	17.8 (20.0)	35.0	27.4	24.5 (21.7)	32.4 (и 22.9)

* В скобках приведены значения для этих же фрагментов в присутствии одной молекулы воды.

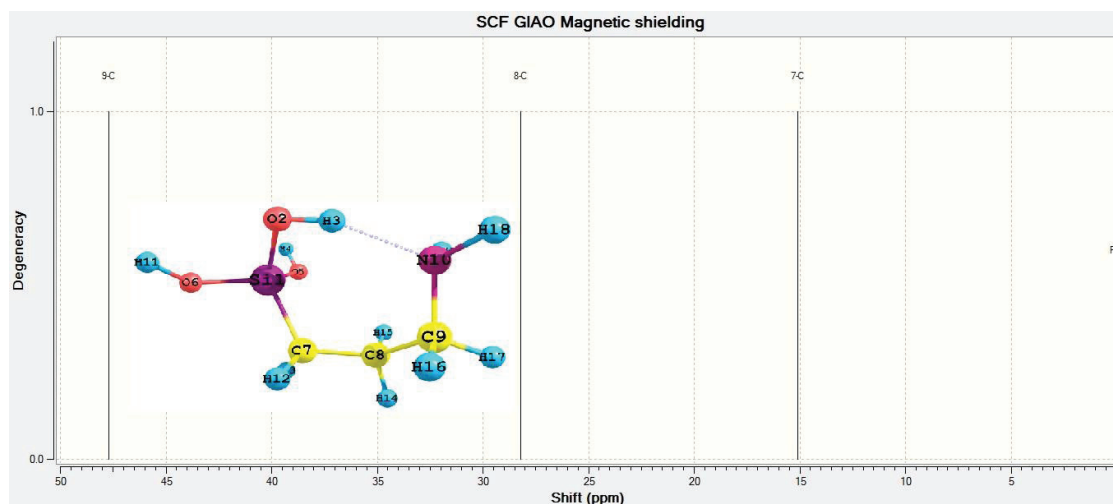


a

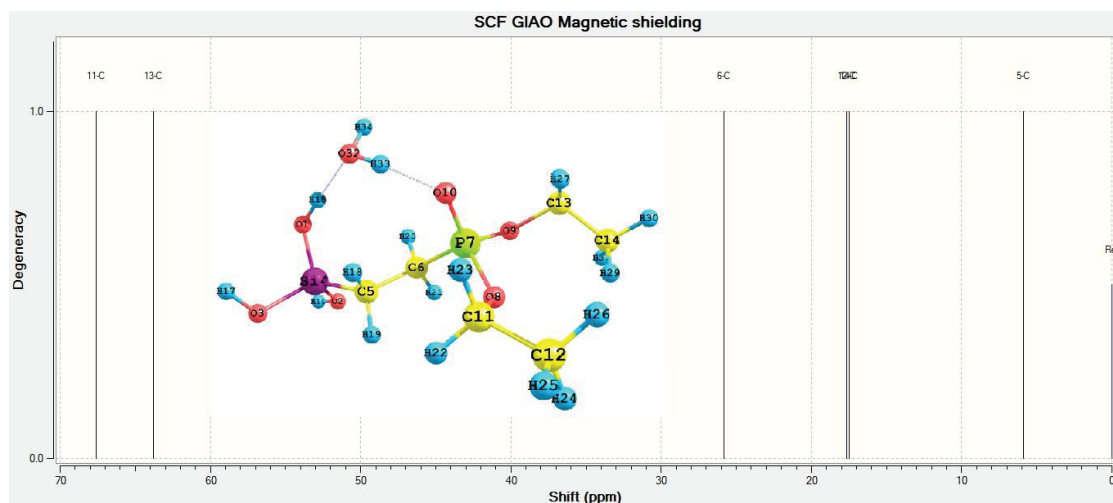


б

Рис. 1. Рассчитанные спектры ¹³C ЯМР фрагмента [(HO)₂Si(OH)(CH₂)₃NH₂]: а – без образования внутримолекулярной связи; б – с образованием внутримолекулярной связи Si-OH...HNN



а



б

Рис. 2. Рассчитанные спектры ^{13}C ЯМР фрагментов:
 а - $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$; б - $(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OH})(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_2\text{H}_5)] + \text{H}_2\text{O}$

4. Выводы

Данные квантово-химических расчетов фрагментов поверхности ксерогелей при установлении факторов, влияющих на положение сигналов в ЯМР

спектрах, являются в ряде случаев серьезным дополнительным аргументом в пользу существования на поверхности тех или иных структур. Однако этот подход требует корректного выбора фрагментов (или кластеров), которыми моделируется поверхность.

Литература

1. Мингалев, П.Г. Химическое модифицирование поверхности оксидных материалов органическими кислотами фосфора(V) и их эфирами [Текст] / П.Г. Мингалев, Г.В. Лисичкин // Успехи химии. – 2006. – №75 (6). – С. 604–624.
2. Зуб, Ю.Л. Функционализированные органокремнеземы: синтез, строение, физико-химические свойства [Текст] : дис. д-ра хим. наук / Ю.Л. Зуб. – Харьков, 2010. – 603 с.
3. Zub, Yu. L. Design of Functionalized Polysiloxane Adsorbents and their Environmental Applications [Текст] / Eds. P. Innocenzi, Yu.L. Zub, V.G. Kessler // Sol-Gel Methods for Materials Processing (ARW NATO). – 2008. – PP. 1 – 29.
4. Назарчук, Г.И. Синтез, строение и сорбционные свойства мезопористых кремнезёмов, функционализированных тиомочевинными группами [Текст] / Г.И. Назарчук, Е.И. Гона, Ю.Л. Зуб; под ред. А.П. Шпака и В.П. Чехуна. – К. : Наукова думка, 2011 – 440 с.

5. Беляков, П.А. Моделирование спектров ЯМР и отнесение сигналов с помощью расчетов методом DFT/GIAO в режиме реального времени [Текст] / П.А. Беляков, В.П. Ананников // Известия Академии наук. – 2011. – №5. – С. 765-771.
6. Новиков, В.В. Анализ спектров ЯМР высокого разрешения [Текст] / В.В. Новиков // Учебно-научный центр по химии и физике полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н.Несмеянова. – Москва, 2009. – 16 с.
7. Мирошниченко, Ю.А. Квантово-химические расчеты фрагментов поверхности кремнезема, функционализированного азот-, фосфор- и серосодержащими группами [Текст] / Ю.А. Мирошниченко, Ю.О. Безносик, О.В. Смирнова, Ю.Л. Зуб // Восточно-европейский журнал передовых технологий. – 2012. – №2/14 (56). – С. 49-50.
8. Мирошниченко, Ю.А. Квантово-химическое моделирование функционализированной поверхности кремнезема [Текст] / Ю.А. Мирошниченко, Ю.О. Безносик, О.В. Смирнова, Ю.Л. Зуб, Е. Лещинский // «Научные вести Национального технического университета Украины "Киевский политехнический институт"». – 2011. – №3. – С.141-145.
9. Recent Advances in Density Functional Methods [Текст] : abst. / Ed. D. P. Chong. – Singapore : World Sci., Part I, 1995. – 413 pp.
10. Becke, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [Текст] / A.D. Becke // J. Chem. Phys. – 1993. – №98. – P. 5648–5659.
11. Мельник, И.В. Мостиковые полисилесквиксановые адсорбционные материалы, содержащие остатки фосфоновых кислот / И. В. Мельник, Н. В. Столярчук, О. А. Дударко, Ю. Л. Зуб, А. Dabrowski, M. Barczak, B. Alonso // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2010. – Т. 46, № 2 – С. 174–182.
12. Дударко, О.А., Сорбционные свойства полисилоксановых ксерогелей, функционализированных производными фосфоновой кислоты, по отношению к ионам Hg^{2+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} и UO^{2+} [Текст] / О.А. Дударко, В.П. Гончарик, В.Я. Семеней, Ю.Л. Зуб // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2008. – Т. 44, № 2 – С. 193–197.

Розглянуто питання можливості використання відходів хімічної промисловості при виробництві будівельних матеріалів. Викладено експериментальні дані розробки складів глазури для керамічної плитки. Вибраний оптимальний склад шихти глазури з високими показниками мікротвердості і зносостійкості. Встановлено залежність властивостей глазуrowаних керамічних покриттів від кількості бокситового шламу. Обрано оптимальну температуру випалу цих керамічних покриттів на основі відходів хімічного виробництва

Ключові слова: глазур, промислові відходи, мікротвердість, зносостійкість, температура випалу, бокситовий шлам, матеріали

Рассмотрены вопросы возможности использования отходов химической промышленности при производстве строительных материалов. Изложены экспериментальные данные разработки составов глазури для керамической плитки. Выбран оптимальный состав шихты глазури с высокими показателями микротвердости и износостойкости. Установлена зависимость свойств глазуrowанных керамических покрытий от количества бокситового шлама. Выбрана оптимальная температура обжига этих керамических покрытий на основе отходов химического производства

Ключевые слова: глазурь, промышленные отходы, микротвердость, износостойкость, температура обжига, бокситовый шлам, материалы

УДК 666.762

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ДЕКОРАТИВНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ЛИЦЕВЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ

Ю. В. Харьбина

Инженер-технолог

Технологический отдел ведения и сопровождения
производства

Служба главного конструктора

ПАО «НПП «Радий»

ул. Героев Сталинграда, 29, г. Кировоград,

Украина, 25009

E-mail: bogyDon@meta.ua

О. Я. Питак

Ассистент

Кафедра охраны труда и окружающей среды*

E-mail: okatip@rambler.ru

И. В. Питак

Доцент

Кафедра химической техники и промышленной
экологии*

E-mail: ipitak@rambler.ru

*Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе 21, г. Харьков, Украина, 61002