

## ВЗАЄМОДІЯ 1-МЕТИЛПІПЕРАЗИНУ З ПОВЕРХНЕЮ НАНОКРЕМНЕЗЕМНИХ МАТРИЦЬ

Т.В. Кулик<sup>1</sup>, Б.Б. Паляниця<sup>1</sup>, О.О. Дудік<sup>1</sup>, С.С. Тарнавський<sup>2</sup>, М.І. Терець<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164, Україна. e-mail: tanuakulyk@i.ua

<sup>2</sup> Інститут молекулярної біології і генетики Національної академії наук України  
вул. Академіка Заболотного, 150, 04163, Київ-163

*Досліджено процеси адсорбції та термічні перетворення 1-метилпіперазину на поверхні високодисперсних кремнезему, алюмо- та титанокремнезему за допомогою методів ІЧ-спектроскопії та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії. На основі експериментально визначених констант адсорбційної рівноваги та величин граничної адсорбції встановлено, що сорбційна здатність щодо 1-метилпіперазину зростає в такому порядку:  $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2/\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Аналіз процесів десорбції/деструкції поверхневих комплексів 1-метилпіперазину показав, що на поверхні кремнезему і алюмокремнезему присутній один тип кислотних центрів, а на поверхні титанокремнезему присутні два типи кислотних центрів.*

### Вступ

1-Метилпіперазин (МП) є важливим проміжним продуктом у синтезі органічних речовин, таких як пестициди, пластмаси, фарби та лаки. Крім того, він широко використовується в фармацевтичній промисловості при виготовленні лікарських засобів, зокрема антибіотиків, нейролептиків та ін. [1, 2]. Тому розробка адсорбційних методів його вилучення та аналітичного контролю у відходах виробництва, стічних водах та навколишньому середовищі є актуальними задачами на сьогодні.

Відомо, що МП є продуктом метаболізму і присутній у шкірі кожної людини у кількості, яка залежить від індивідуальних особливостей. МП та деякі похідні на його основі є репелентами, вони відлякують та дезорієнтують комарів [3]. Тому перспективним напрямком може бути розробка засобів з репелентною дією на основі МП та нанорозмірних кремнеземів. Висока питома поверхня може забезпечити достатню кількість діючої речовини в композиті, а порівняно слабкі адсорбційні взаємодії та процеси адсорбції–десорбції можуть забезпечити пролонговану репелентну дію. При цьому МП не має запаху, тому композити на його основі можуть додаватися до різноманітних косметичних засобів. Останнє особливо важливо для регіонів, де високий ризик захворіти на малярію. Разом з тим, для того, щоб підготувати ідею до практичної реалізації необхідні фізико-хімічні дані щодо процесів адсорбції–десорбції та термічної стабільності МП на поверхні кремнеземних сорбентів і, особливо, кінетики його вивільнення, тобто десорбції з поверхні нанорозмірних матеріалів. Саме встановленню закономірностей адсорбції МП та його термічній стабільності на поверхні кремнеземних сорбентів і присвячена ця робота, оскільки такі дані можуть бути корисними при дослідженні кислотних центрів поверхні, при розробці методів контролю і вилучення МП з водних об'єктів навколишнього середовища, а також при розробці систем для контрольованого вивільнення лікарських речовин.

### Експериментальна частина

У роботі було використано 1-метилпіперазин (каталог «Fluka»). Були використані стандарт-титри NaOH та HCl класифікації “х.ч.”, високодисперсний аморфний кремнезем марки А-300 (ГОСТ 14922-77,  $S_{\text{БЕТ}} = 270 \text{ м}^2/\text{г}$ ) та високодисперсні титанокремнезем  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ( $S_{\text{БЕТ}} = 156 \text{ м}^2/\text{г}$ , вміст  $\text{TiO}_2$ , 14 % мас., вміст атомів Ti в

поверхневому шарі 7,8 %) та алюмокремнезем  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $S_{\text{БЕТ}} = 207 \text{ м}^2/\text{г}$ , вміст  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1,3 % мас., вміст атомів Al в поверхневому шарі 6,2 %) виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. Кремнеземи були попередньо прогріті впродовж 2 год при  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  для видалення адсорбованих органічних домішок.

Адсорбцію МП на поверхні кремнеземів з водних розчинів у діапазоні концентрацій  $10^{-4} - 10^{-3}$  моль/л вивчали в статичних умовах при кімнатній температурі ( $20 \pm 2$ ). З цією метою до наважок кремнеземів (0,2 г) додавали 20 мл водного розчину аміну, та періодично перемішували впродовж 1 год. Після цього суспензії центрифугували при 8000 об/хв впродовж 20 хв. Концентрацію аміну на поверхні визначали за різницею концентрацій у вихідних та рівноважних розчинах, яку визначали методом кислотно-основного титрування [4]. Тверді залишки відділяли та сушили при кімнатній температурі. Зразки, одержані методом рівноважної адсорбції, були використані для дослідження за допомогою методу ТПД МС.

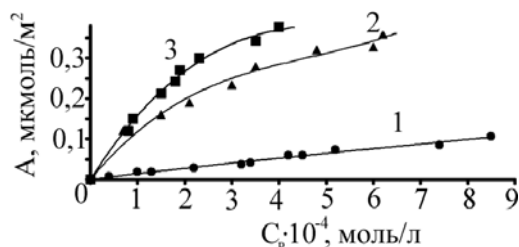
Зразки з концентрацією  $0,6 \text{ ммоль}\cdot\text{г}^{-1}$  1-метилпіперазину на поверхні кремнезему були отримані методом просочування кремнезему розчином аміну у воді й гексані. До 1 г кремнезему додавали 25 мл розчину аміну, перемішували і витримували при кімнатній температурі впродовж 24 год, сушили при кімнатній температурі. Отримані зразки використовували для подальших досліджень методом ІЧ-спектроскопії.

ІЧ-спектроскопічні дослідження проведені на спектрофотометрі FT-IR NEXUS (Thermo Nicolet) з використанням приставки дифузного відбиття. Використовувався метод розведення зразка в KBr у масовому співвідношенні 1:5 (загальна маса складала 0,3 г). ТПД МС дослідження проводилися на монопольному мас-спектрометрі MX-7304A (Суми, Україна) з іонізацією електронами, переобладнаному для проведення термодесорбційних вимірювань, за методикою, описаною в роботах [5, 6].

## Результати та їх обговорення

МП містить в своєму складі дві функціональні групи: вторинну та третинну аміногрупи, які відрізняються за своєю основністю. Обидві можуть приймати участь в утворенні адсорбційних комплексів на поверхні. Імовірно метильна група може створювати стеричні перешкоди при утворенні адсорбційних комплексів за участю третинної аміногрупи.

Отримано ізотерми адсорбції МП на поверхні кремнезему, титанокремнезему та алюмокремнезему (рис. 1). Всі три ізотерми відносяться до L-типу ізотерм за класифікацією Джайлса [7]. Лінеаризацією ізотерм адсорбції отримано константи адсорбційної рівноваги ( $K_p$ , моль/л) та величини граничної адсорбції ( $A_\infty$ , моль/г) (табл. 1).



**Рис. 1.** Ізотерми адсорбції 1-метилпіперазину на поверхні кремнезему (1), титанокремнезему (2) та алюмокремнезему (3).

Отримано величини максимальної адсорбції МП ( $A_{\text{макс}}$ , моль/г) на поверхні дисперсних оксидів, зафіксовані в умовах рівноважної адсорбції з водних розчинів з вихідними концентраціями  $C_0$   $10^{-4}$ – $10^{-3}$  моль/л (табл. 1). Аналіз адсорбційних даних

показав (табл. 1), що сорбційна здатність щодо МП зростає в такому порядку кремнезем<титанокремнезем<алюмокремнезем. Відомо, що активні центри поверхні титано- та алюмокремнеземів представлені групами  $\equiv \text{MOH}$ ,  $\equiv \text{Si-O(H)-M} \equiv$ ,  $\equiv \text{M-O(H)-M} \equiv$  (де  $\text{M} = \text{Ti, Al}$ ). Всі ці групи є кислотними центрами різної сили. Місткові гідроксильні групи  $\equiv \text{Si-O(H)-M} \equiv$  виявляють більш кислі властивості, ніж групи  $\equiv \text{Si-OH}$ . Внаслідок цього ізоелектричні точки досліджених змішаних оксидів відповідають більш низьким значенням рН, порівняно з кремнеземом [8, 9]. Серед досліджених в цій роботі оксидів кремнезем має мінімальну бренстедівську кислотність. Імовірно саме тому на поверхні кремнезему спостерігаються найменші величини адсорбції МП.

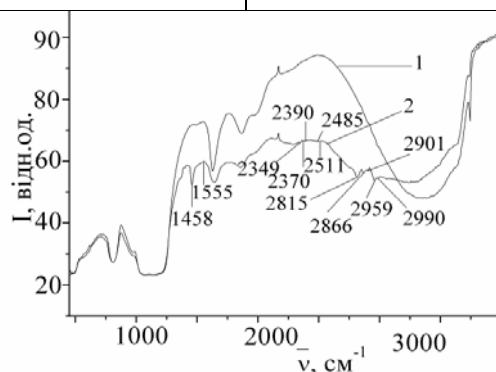
**Таблиця 1.** Фізико-хімічні параметри адсорбції МП на поверхні оксидів

Адсорбент	$K_p$ , л/моль	$A_\infty$ , моль/г	$R^2$	$A_{\text{макс}}$ , мкмоль/м <sup>2</sup>	$C_{p,\text{макс}}$ , моль/л
SiO <sub>2</sub>	$1,4 \cdot 10^3$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,988	0,107	$6,1 \cdot 10^{-4}$
ST14	$6,6 \cdot 10^3$	$5,8 \cdot 10^{-5}$	0,9422	0,358	$6,2 \cdot 10^{-4}$
SA1	$2,2 \cdot 10^3$	$1,78 \cdot 10^{-4}$	0,9799	0,377	$4 \cdot 10^{-4}$

В ІЧ-спектрах МП на поверхні кремнезему (табл. 2) присутні смуги поглинання, які відповідають симетричним деформаційним коливанням протонованої аміногрупи  $\text{NH}_2^+$  (для вторинних амінів) та валентним коливанням аміногрупи  $\text{NH}^+$  (для третинних амінів), що свідчить про утворення алкіламонієвої солі за участі силанольної групи поверхні. Були зафіксовані смуги поглинання в області 2800–3000  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням С–Н зв'язку в  $-\text{CH}_3$  та  $-\text{CH}_2$  групах [10, 11] (рис. 2).

**Таблиця 2.** Смуги поглинання в ІЧ-спектрі зразка МП на поверхні кремнезему, отриманого методом просочування

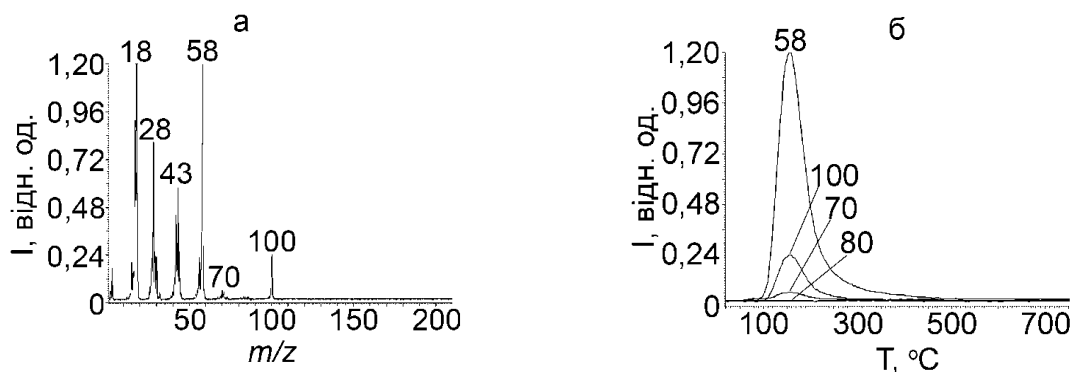
Просочування з води	Просочування з гексану
0,6 ммоль $\nu(\text{NH}^+)=2330; 2353; 2361; 2484; 2552 \text{ cm}^{-1}$	0,6 ммоль $\nu(\text{NH}^+)=2349; 2370; 2485 \text{ cm}^{-1}$



**Рис. 2.** ІЧ-спектри кремнезему (1) та зразка 1-метилпіперазину на поверхні кремнезему 0,6 ммоль/г (2) (зразок отриманий з гексану).

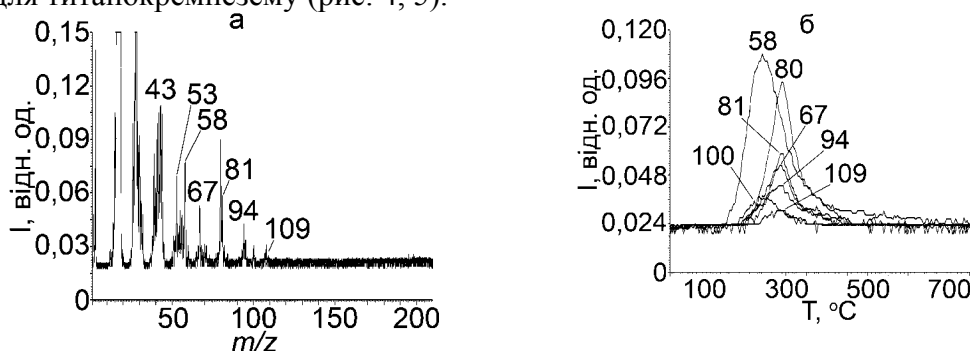
Аналіз мас-спектрометричних даних для зразка адсорбованого МП показав, що десорбція МП з поверхні кремнезему відбувається в молекулярній формі і в одну стадію при  $T_{\text{макс}}=157^\circ\text{C}$  (рис. 3). При цьому в мас-спектрах спостерігається молекулярний іон МП з  $m/z$  100 та його фрагментні іони  $m/z$  70, 58, 56, 43, 28 [12, 13], а на ТПД-кривих, побудованих для цих іонів спостерігаються максимуми (рис.3 а, б). Відомо, що температура кипіння МП при нормальних умовах становить  $T_{\text{кип}}=138^\circ\text{C}$ , а у

вакуумі в умовах ТПД МС експерименту вона була б значно нижча. Таким чином, енергія десорбції МП з поверхні кремнезему перевищує молярну теплоту випаровування (конденсації) МП.



**Рис. 3.** (а) Мас-спектр при температурі 157°C та (б) криві термодесорбції молекулярного іону МП з  $m/z$  100 і фрагментних іонів з  $m/z$  70, 58, які спостерігалися при термолізі зразка МП на поверхні кремнезему (8 мкмоль/г, рівноважна адсорбція з водного розчину).

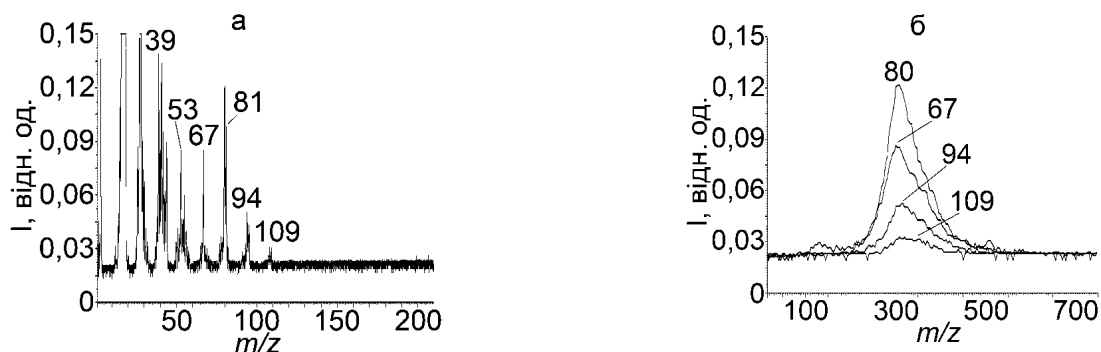
На поверхні титанокремнезему десорбція МП в молекулярній формі відбувається при температурі ( $T_{\text{макс}} = 245^\circ\text{C}$ ), значно вищій ніж на поверхні кремнезему. Імовірно за рахунок утворення міцніших поверхневих комплексів з БКЦ. На відміну від кремнезему і титанокремнезему на поверхні алюмокремнезему не спостерігається десорбції МП в молекулярній формі. Натомість на поверхні алюмо- та титанокремнеземів відбувається дисоціативна десорбція МП. Цей процес перебігає при більш високій температурі, зокрема  $T_{\text{макс}}$  становить для алюмокремнезему 307°C та 291°C для титанокремнезему (рис. 4, 5).



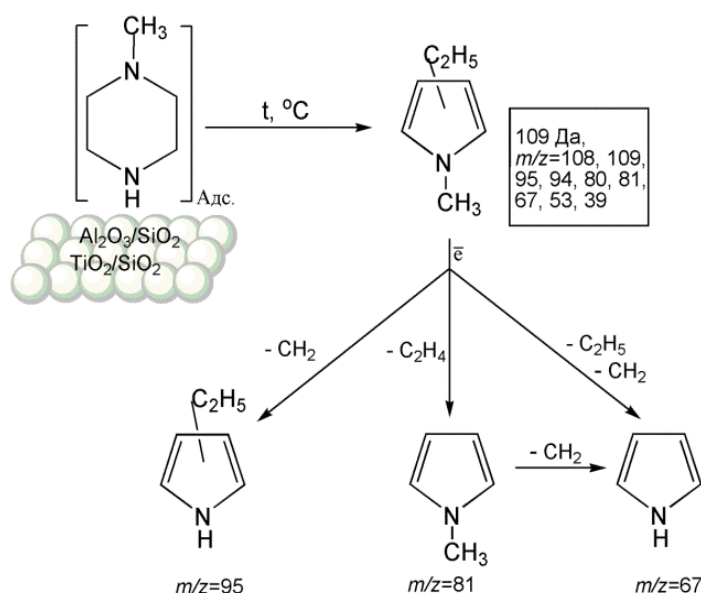
**Рис. 4.** (а) Мас-спектр при температурі 285°C та (б) криві термодесорбції для молекулярного іону МП з  $m/z$  100 і фрагментного іону з  $m/z$  58 та для іонів з  $m/z$  109, 94, 81, 80, 67, які відповідають продукту дисоціативної десорбції МП, що спостерігалися при термолізі зразка МП на поверхні титанокремнезему (29 мкмоль/г, рівноважна адсорбція з водного розчину).

В мас-спектрах при температурі максимальної швидкості десорбції продукту термоперетворення МП спостерігається такий набір іонів:  $m/z$  109, 108, 95, 94, 81, 80, 67, 53, 39 (рис. 4). Цілком очевидно, що іон з найбільшою масою  $m/z$  109 відповідає молекулярному іону сполуки, яка утворилася на поверхні в результаті термоперетворень МП. Отже, на поверхні спостерігається утворення продукту, молекулярна маса якого перевищує молекулярну масу МП на 9 Да, оскільки молекулярна маса МП становить 100 Да. Очевидно, МП взаємодіє з поверхнею з розщепленням циклу і розривом ковалентних С-С і С-N зв'язків, а подальші термоперетворення цього поверхневого комплексу відбуваються з утворення нових

C–C і C–N зв'язків і в результаті синтезом молекули з масою 109 Да. Аналіз фрагментних іонів, співвідношення їх інтенсивностей та співставлення їх з каталогами мас-спектрів [12, 13] дозволяє запропонувати найбільш вірогідну структуру цієї молекули. Це імовірно N-метил-2-етилпірол або його ізомер - N-метил-3-етилпірол (схема 1).



**Рис. 5.** (а) Мас-спектр при температурі 307°C та (б) криві термодесорбції для іонів з  $m/z$  109, 94, 80, 67, які відповідають продукту дисоціативної десорбції МП, що спостерігалися при термолізі зразка МП на поверхні алюмокремнезему (34 мкмоль/г, рівноважна адсорбція з водного розчину).



**Схема 1.** Імовірна структура молекулярного іона та фрагментних іонів сполуки, яка утворюється на поверхні алюмо- та титанокремнему в результаті термічних перетворень поверхневого комплексу МП.

Питання взаємодії амінів з поверхнею кремнеземів є складним і дотепер відкрите. В літературі обговорюється кілька можливих структур поверхневих комплексів, як можливий варіант пропонується механізм взаємодії з заміщенням місткових атомів кисню на азот, так зване азотування [14–16].

На поверхні алюмо- та титанокремнему присутні кислотні центри двох типів: льюїсівські кислотні центри (ЛКЦ), що здатні приймати електрони від молекул адсорбата, і БКЦ, які можуть віддавати протон молекулі адсорбата. Кількість цих двох типів центрів взаємопов'язана і залежить, зокрема, від способу одержання адсорбенту [17, 18]. Відомо, що піридин, аміак та деякі аміни використовуються як тестові молекули-зонди для оцінки сили і типу кислотних центрів на поверхні каталізаторів [19, 20]. При цьому піридин застосовують при ІЧ-спектроскопічних дослідженнях [20],

а аміак в термодесорбційних дослідженнях [21]. Тому молекулу МП можна розглядати як кандидата на тестову молекулу-зонд при дослідженні кислотних центрів катализаторів, оскільки отримані термодесорбційні дані дозволяють зробити певні висновки стосовно природи та сили кислотних центрів на поверхні досліджених оксидів. Отримані термодесорбційні дані дозволяють зробити певні висновки стосовно природи кислотних центрів на поверхні досліджених оксидів. Оскільки відомо, що поверхня кремнезему представлена БКЦ, то імовірно ТПД-пік десорбції МП в молекулярній формі з поверхні кремнезему обумовлений десорбцією молекул МП, зв'язаних з БКЦ. Відповідно, пік десорбції МП в молекулярній формі при  $T_{\text{макс}}=245^{\circ}\text{C}$  з поверхні титанокремнезема найбільш імовірно також відноситься до деструкції поверхневого комплексу за участю БКЦ, а пік з  $T_{\text{макс}}=291^{\circ}\text{C}$ , який обумовлений дисоціативною десорбцією МП, вірогідно, пов'язаний з деструкцією поверхневих комплексів за участі ЛКЦ. Однак для однозначної ідентифікації природи цих поверхневих центрів необхідні додаткові дані, наприклад, ІЧ-спектроскопічні дослідження поверхневих комплексів піридину [20].

Енергії активації деструкції цих комплексів можна розрахувати за наближеною формулою Редхеда [22, 23] (табл.3). Порівнюючи розраховані енергії активації можна оцінити силу кислотних центрів. Різниця в енергіях активації десорбції МП в молекулярній формі з поверхні кремнезему та титанокремнезему складає  $\Delta E_{\text{акт}} \sim 19$  кДж/моль, а різниця в енергіях активації дисоціативної десорбції МП з поверхні алюмокремнезему та титанокремнезему складає  $\Delta E_{\text{акт}} \sim 4$  кДж/моль. Відомо, що, згідно принципу Еванса-Поляні, існує пряма пропорційність між енергіями активації реакцій і енергією зв'язку, що руйнується в ході реакцій. Отже ґрунтуючись на цьому принципі, з порівняння енергій активацій десорбції/деструкції поверхневих комплексів МП, можна зробити висновок, що енергія зв'язування МП з кислотними центрами титанокремнезему, з яких відбувається десорбція МП в молекулярній формі, на  $\sim 19$  кДж/моль більша ніж з силанольними групами кремнезему. Відповідно, різниця в енергіях зв'язування МП з кислотними центрами алюмо- та титанокремнезему, на яких перебігає дисоціативна десорбція становить  $\sim 4$  кДж/моль.

**Таблиця 3.** Енергія активації та температура максимальної швидкості реакції деструкції поверхневих комплексів МП на поверхні кремнезему, алюмо- та титанокремнезему

Оксид	Тип деструкції поверхневого комплексу			
	Десорбція в молекулярній формі		Дисоціативна деструкція	
	$T_{\text{макс}}, ^{\circ}\text{C}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$	$T_{\text{макс}}, ^{\circ}\text{C}$	$E_{\text{акт}}, \text{кДж/моль}$
$\text{SiO}_2$	157	89	–	–
$\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$	245	108	291	117
$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	–	–	307	121

### Висновки

Отримано ізотерми адсорбції 1-метилпіперазину на поверхні кремнезему, титанокремнезему та алюмокремнезему. Лінеаризацією ізотерм адсорбції отримано константи адсорбційної рівноваги  $K_p$  та величини граничної адсорбції  $A_{\infty}$ . Встановлено, що сорбційна здатність щодо 1-метилпіперазину зростає в такому порядку: кремнезем < титанокремнезем < алюмокремнезем.

Аналіз процесів десорбції/деструкції 1-метилпіперазину на поверхні кремнеземів за допомогою методу ТПД МС показав, що, як і очікувалося, на поверхні титанокремнезему присутні два типи кислотних центрів, а на поверхні кремнезему один. Несподіваним результатом виявилось те, що на поверхні алюмокремнезему 1-метилпіперазин утворює поверхневий комплекс лише з одним типом кислотних

центрів. Грунтуючись на розрахованих енергіях активації термопрограмованих реакцій деструкції поверхневих комплексів 1-метилпіперазину ці кислотні центри за своєю силою можна розмістити в такий ряд:

$\text{SiO}_2$  ( $E_{\text{акт}}=89$  кДж/моль) $<$  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ( $E_{\text{акт}}=108$  кДж/моль) $<$  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  ( $E_{\text{акт}}=117$  кДж/моль) $<$  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ( $E_{\text{акт}}=121$  кДж/моль).

## Література

1. Вредные вещества в промышленности: Справочник для химиков, инженеров и врачей. - 7-е изд., Т.2. - Л.: Химия, 1976. - С. 464-465.
2. S. B. Borul, S. V. Agarkar Synthesis Of (2e)-1-(4-Methylpiperazin-1-Yl)-3-Substituted Phenylprop-2-En-1-One Cinnamamides // Journal of Medicinal Chemistry and Drug Discovery 2014, Vol. 3, No.3, pp 01-08
3. Паршиков И.А., Зарайский Е.И. Частная биотехнология и нанобиотехнология. Том II. Биотехнологические и нанобиотехнологические подходы к созданию диагностических и лекарственных средств нового поколения для борьбы с малярией. - М.: Эдитус, 2014. - 222 с.
4. Critchfield F.E. Titration of weak bases in strong salt solutions / F.E. Critchfield, J.B. Johnson // J. Anal. Chem. - 1958. - V. 30, № 7. - P. 1247-1249.
5. Kulik T.V., Vlasova N.N., Palyanytsya B.B., Markitan O.V., Golovkova L.P. Spectroscopic study of biogenic amine complexes formed at fumed silica surface // J. Coll. Interface Sci. - 2010. - V. 351. - P. 515-522.
6. Kulik, T. V., Use of TPD-MS and Linear Free Energy Relationships for Assessing the Reactivity of Aliphatic Carboxylic Acids on a Silica Surface. J. Phys. Chem. C 2012, 116 (1), 570-580.
7. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / [ред. Г. Парфита, К. Рочестера]. - М.: Мир, 1986. - 488 с.
8. V.M. Gun'ko, V.I. Zarko, R. Lebeda et al., Aqueous suspensions of fumed oxides: particle size distribution and zeta potential. Adv. Colloid Interface Sci. - 2001. - V. 91, № 1. - P. 1-112.
9. Гунько В.М. Влияние природы и состояния поверхности высокодисперсных оксидов кремния, алюминия и титана на их сорбционные свойства. Теорет. и эксперим. химия. - 2000. - Т. 36, № 1. - С. 1-29.
10. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия, А. Смит. - М.: Мир, 1982. - 328 с.
11. Литтл Л. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул / Литтл Л. - М.: Мир, 1969. - 514 с.
12. Catalog of Reduced Mass Spectra, Ed. by A. M. Kolchin, (Nauka, Novosibirsk, 1981).
13. SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access).
14. Han A. J., He H. Y., Guo J. et al. //Micropor. andMesopor.Mater. — 2005. — 79. — P. 177—184.
15. Guo J., Han A. J., Yu H. et al. // Ibid.—2006.—94.—P. 166—172.
16. Narasimharao K., Hartmann M., Thiel H. H., Ernst S. //Ibid. — 90, N 1—3. — P. 377—383.
17. В. В. Брей. Кислотність і реакційна здатність оксидних систем на основі елементів III-IV груп: Автореф. дис. на здобуття наук. ступеня д-ра хім. наук: спец. 01.04.18 «Фізика і хімія поверхні», К., 2002. - 36 с.
18. K. Tanabe, Solid Acids and Bases: Their Catalytic Properties, Kodansha, 1970.
19. L.F. Sharanda, A.P. Shimansky, T.V. Kulik, A.A. Chuiko "Study of acid-base surface properties of pyrogenic  $\gamma$ -aluminium oxide", Colloids Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects, 1995, 105, 167-172.
20. Pérez-Mayoral, E., Musilová, Z., Gil, B., Marszalek, B., Položij, M., Nachtigall, P., et al. (2012). Synthesis of quinolines via Friedlander reaction catalyzed by CuBTC metal-organic-framework. Dalton Trans. 44, 4036-4044. doi: 10.1039/c2dt11978a

21. N.V. Vlasenko, Yu.N. Kochkin, A.M. Puziy. Liquid phase synthesis of ethyl-tert-butyl ether: The relationship between acid, adsorption and catalytic properties of zeolite catalysts/ Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 253 (2006) 192–197.
22. Redhead, P. A., Thermal desorption of gases. Vacuum 1962, 12 (4), 203-211.
23. Kisliuk, M. U.; Rozanov, V. V. Kinet. Catal. 1995, 36, 89–98.
24. А.С. Днепровский, Т.И. Темникова, Теоретические основы органической химии. Л.: Химия, 1979, 520 с.

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 1-МЕТИЛПИПЕРАЗИНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ НАНОКРЕМНЕЗЕМНЫХ МАТРИЦ

**Т.В. Кулик<sup>1</sup>, Б.Б. Паляница<sup>1</sup>, О.А. Дудик<sup>1</sup>, С.С. Тарнавский<sup>2</sup>, М.И. Терец<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Институт химии поверхности им. А.А.Чуйко НАН Украины, ул. Генерала Наумова, 17, 03164, Киев, Украина, e-mail: tanyakulyk@i.ua*

<sup>2</sup>*Институт молекулярной биологии и генетики НАН Украины, ул. Академика Заболотного, 150, 04163, Киев-163*

*Исследованы процессы адсорбции и термические превращения 1-метилпиперазина на поверхности высокодисперсного кремнезема, алюмо- и титанокремнезема с помощью методов ИК-спектроскопии и термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии. На основании экспериментально полученных констант адсорбционного равновесия и величин предельной адсорбции установлено, что сорбционная способность оксидов по отношению к 1-метилпиперазину возрастает в таком порядке:  $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2/\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . Анализ процессов десорбции/деструкции поверхностных комплексов 1-метилпиперазина показал, что на поверхности кремнезема и алюмокремнезема присутствует один тип кислотных центров, а на поверхности титанокремнезема присутствуют два типа кислотных центров.*

## INTERACTION OF 1-METHYLPIPERAZINE WITH NANOSILICA MATRICES

**T.V. Kulyk<sup>1</sup>, B.B. Palyanytsya<sup>1</sup>, O.O. Dudik<sup>1</sup>, S.S. Tarnavskyi<sup>2</sup>, M.I. Terets<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>*Chuiko Institute of Surface Chemistry of the Ukrainian National Academy of Sciences, 17 Generala Naumova Str., Kyiv 03164, Ukraine, e-mail: tanyakulyk@i.ua;*

<sup>2</sup>*Institute of Molecular Biology and Genetics, National Academy of Sciences of Ukraine, 150 Akademika Zabolotnogo Str., Kyiv 04163, Ukraine*

*The processes of adsorption and thermal transformations of the 1-methylpiperazine on the surfaces of the fumed silica,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  were investigated by means of infrared spectroscopy and temperature programmed desorption mass spectrometry. Experimentally established constants of adsorption equilibrium and limiting adsorption values have shown that the capacity of oxides to adsorb of 1-methylpiperazine increases in the series:  $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2/\text{SiO}_2 < \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ . The analysis of the processes of desorption/decomposition of 1-methylpiperazine surface complexes showed that on the silica and alumina-silica surfaces exist one type of acid sites and on the titania-silica surface exist two types of acid sites.*