

## НОВЫЕ АДСОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГРУППЫ СОСТАВА $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$

Е.И. Гона<sup>1</sup>, И.В. Мельник<sup>1</sup>, Ю.Л. Зуб<sup>1</sup>, А. Дабровский<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
17, ул. Генерала Наумова, 03164, Киев

<sup>2</sup>Faculty of Chemistry, University of Maria Curie-Skłodowska,  
Pl. M. Curie-Skłodowskiej 3, 20-031 Lublin, Poland

С помощью золь-гель и темплатного методов синтезированы полисилоксановые ксерогели и мезопористые кремнеземы с тиомочевинной группировкой состава  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ . Изучено влияние на структурно-адсорбционные характеристики полученных материалов метода синтеза, соотношения реагирующих компонентов  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$  и природы функциональных групп. Показано, что для ксерогелей с возрастанием в системе относительного количества тетраэтоксисилана (от 2:1 до 8:1) наблюдается постепенный рост величины удельной поверхности (от  $\sim 1$  до  $180 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Мезопористые кремнеземы с этой же функциональной группой, синтезированные с использованием 1-додециламина как темплатного агента, имеют более развитую пористую структуру ( $S_{\text{уд}} = 400 \dots 925 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_c = 0,21 \dots 0,51 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $d = 2,1 \dots 5,4 \text{ нм}$ ).

The polysiloxane xerogels and mesoporous silicas with thiourea groups  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$  were synthesized with the help of sol-gel and template methods. The influence of the synthesis method, the ratio of reacting components,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}/(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ , and nature of functional groups on the structure-adsorption characteristics of the synthesized materials were studied. It was shown that for xerogels with increase of relative quantity TEOS in the system (from 2:1 to 8:1) the gradual increase of value of the specific surface area (from  $<1$  to  $180 \text{ м}^2/\text{г}$ ) was observed. Mesoporous silicas with this functional group synthesized with 1-dodecylamine as template have more developed porous structure ( $S_{\text{sp}} = 400 \dots 925 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_s = 0,21 \dots 0,51 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $d = 2,1 \dots 5,4 \text{ nm}$ ).

### Введение

Известно, что ионы таких тяжелых металлов, как ртуть, кадмий и свинец, относятся к ядам кумулятивного действия и их попадание в организм человека может привести к серьезным физиологическим нарушениям [1, 2]. Чаще всего эти ионы распространяются в окружающей среде водой, поэтому ее очищению от них уделяется значительное внимание. При сорбционной схеме очистки воды предлагается использовать такие общеизвестные адсорбенты как органические ионообменники, минералы, материалы на основе углерода [3]. С этой точки зрения особое внимание привлекает кремнезем. Его легко получить в виде пористой, нерастворимой в воде матрицы, функционализированной необходимыми органическими группами, с помощью которых ионы тяжелых металлов извлекаются из воды. Среди методов получения функционализированных кремнезёмов наиболее известный метод модифицирования поверхности кремнезёма

*Химия, физика и технология поверхности. 2007. Вып 13. С.87-98*

[4 – 6]. Однако в этом случае практически невозможно достичь высокого содержания функциональных групп, а при создании поверхностного слоя сложного строения синтез становится многостадийным. Кроме того, проблематично и создание гидrolитически и термически высокоустойчивых поверхностных слоев, а сама процедура прививки функциональных групп требует предварительной подготовки исходного кремнезема и использования неводных растворителей. Поэтому внимание исследователей все больше начинают привлекать другие методы синтеза кремнеземных сорбентов с лигандными группами в поверхностном слое – такие, как золь-гель и темплатный [7 – 10]. Однако материалы, полученные этими методами, имеют как свои преимущества, так и недостатки. Поэтому целью работы является сопоставление строения и адсорбционных свойств полисилоксановых ксерогелей, которые синтезированы золь-гель методом, и мезопористых кремнеземов, полученных темплатным методом. При этом имеется в виду, что оба типа сорбционных материалов будут содержать в поверхностном слое одинаковые лигандные группы. Учитывая значительный потенциал относительно сорбции ионов тяжелых металлов [8, 11, 12], в этой работе такой функциональной группой была избрана тиомочевинная,  $-\text{NH}-\text{C}(\text{S})-\text{NH}-$ .

## Экспериментальная часть

### *Исходные вещества*

Все исходные реактивы были получены из Aldrich (кроме тех, которые указаны в скобках): этилизотиоцианат,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCS}$  (EtNCS, 95 %); 1-додециламин,  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_2$  (ДДА, 99 %); тетраэтоксисилан,  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  (ТЭОС, 98 %); 3-аминопропилтриэтоксисилан,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  (АПТЭС, 99 %); бис[3-(триметоксисилил)пропил]амин,  $[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3]_2\text{NH}$  (БТМПА, Fluka, 97 %); фторид аммония,  $\text{NH}_4\text{F}$  (Fluka, 98 %). Неводные растворители с чистотой не менее, чем 99 %, были абсолютизированы по известным методикам [13].

### *Аналитические и физические методы*

Элементный анализ материалов выполнялся в аналитической лаборатории Института органической химии НАН Украины (Киев).

ИК-спектры синтезированных образцов записывали при комнатной температуре на спектрометре Thermo Nicolet Nexus FT-IR в области  $4000 - 400 \text{ см}^{-1}$  в режиме отражения с разделительной способностью  $8 \text{ см}^{-1}$ . Образцы предварительно смешивались с прокаленным KBr (1:30).

$^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектры трифункционального силана получены на спектрометре Bruker AC-300. Масс-спектры были зарегистрированы на масс-спектрометре Finnigan SSQ 710. Твердотельные ЯМР спектры сорбентов получены на спектрометре Bruker Avance 300 MHz.  $^{13}\text{C}$  (кросс-поляризация с вращением под магическим углом) КП/ВМУ ЯМР-спектры записывались при частоте 75,5 МГц (релаксационная задержка сигнала составляла 3,0 с, а время контакта – 1,0 мс). Количество сканов – 4096, скорость вращения ампулы с образцом – 8800 Гц. Как стандарт использовали триметилсилан (ТМС). Порошковые дифрактограммы получали с применением дифрактометра ДРОН-4-07 ( $\text{CuK}_\alpha$  излучение).

Изображения поверхности образцов получены с применением атомной силовой микроскопии (АСМ). При этом использовался многорежимный атомно-силовой микроскоп Nanoscope III (Digital Instruments), оснащенный приставкой TappingMode.

Структурно-адсорбционные характеристики рассчитаны из низкотемпературных изотерм адсорбции азота, которые были получены с использованием сорбтометра «Kelvin-1042» (Costech Microanalytical). Образцы предварительно дегазировались на протяжении 2 ч при  $110^\circ\text{C}$  в токе гелия. Удельную поверхность образцов ( $S_{\text{уд}}$ ) определя-

ли по методу БЭТ [14] в области относительных давлений 0,05 – 0,35. Сорбционный объем пор ( $V_c$ ) вычисляли по количеству адсорбата, поглощенного при относительном давлении 0,99. Размер пор ( $d$ ) и их распределение по размерам оценивали с использованием метода ВЈН [15].

### **Методики синтезов**

Синтез трифункционального силана ( $C_2H_5O$ )<sub>3</sub>Si(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NHC(S)HNC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (ЭТСС). В колбе Шленка в 30 см<sup>3</sup> этанола растворяли 0,05 моль АПТЭС и к полученному раствору при интенсивном перемешивании каплями прибавляли 0,05 моль EtNCS, растворенного в 20 см<sup>3</sup> этанола. Наблюдалась экзотермическая реакция. Раствор кипятили на протяжении 1 ч и после охлаждения до комнатной температуры из него удаляли растворитель при пониженном давлении. Бледно-желтое маслянистое вещество, которое образовалось, при выдерживании в вакууме в скором времени превращалась в твердое вещество белого цвета. Выход количественный – 15,05 г. Температура плавления – 67 – 68°C. Данные элементного анализа (рассчитано для C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>SSi): С, 46,72; Н, 9,15; N, 9,08; S, 10,39 %; экспериментально найдено: С, 44,96; Н, 9,76; N, 9,32; S, 11,71. <sup>1</sup>Н ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д.): 0,66 (т, SiCH<sub>2</sub>), 1,22 (м, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1,73 (т, SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3,44 (м, Si(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 3,81 (кв, CH<sub>2</sub>O), 5,82 (с, NHC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>), 6,02 (с, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>NH). <sup>13</sup>С ЯМР (CDCl<sub>3</sub>, δ/м.д.): 7,40 (SiCH<sub>2</sub>), 14,19 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 18,18 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O), 22,36 (SiCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 39,20 (CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N), 46,15 ((CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N), 58,43 (CH<sub>2</sub>O), 181,27 (C=S). МС, m/z (%): 163(6), 263(50), 308(100), 337(25), 617(6).

Синтез ксерогеля А (соотношение ТЭОС/ЭТСС = 2:1). 0,025 моль ЭТСС растворяли в 20 см<sup>3</sup> этанола и охлаждали на ледяной бане. Затем к охлажденному раствору трифункционального силана при перемешивании на магнитной мешалке прибавляли раствор 0,0278 г (0,75 ммоль) NH<sub>4</sub>F в 2,48 см<sup>3</sup> (0,138 моль) воды. Не прекращая перемешивание, сюда же вводили 0,05 моль предварительно охлажденного на ледяной бане ТЭОС. После этого перемешивание прекращали. Через 7 мин образовывался гель, который имел небольшую опалесценцию (со временем она нарастала). Его оставляли на 24 ч, а потом измельчали и сушили в вакууме при 60/70/80 °С (по 2 ч при каждой температуре). После промывания ксерогеля 500 см<sup>3</sup> воды (рН последней порции фильтрата – 4,0) его снова сушили в вакууме при 70/80/90°C (по 2 ч при каждой температуре). Выход белого порошкоподобного продукта составлял 8,1 г.

Синтез ксерогеля Б (4:1). Проводили по методике, аналогичной методике синтеза ксерогеля А, при следующих изменениях: объем этанола при растворении ЭТСС составлял 30 см<sup>3</sup>; для получения раствора 0,75 ммоль NH<sub>4</sub>F использовали 4,28 см<sup>3</sup> (0,238 моль) воды; количество ТЭОС составляло 0,1 моль. При этих условиях образование геля с небольшой опалесценцией наблюдалось через 10 мин. Ксерогель промывали 1 дм<sup>3</sup> воды (рН последней порции фильтрата – 3,8). Выход продукта – 11,1 г.

Синтез ксерогеля В (8:1). Проводили по методике, аналогичной методике синтеза ксерогеля А, при следующих изменениях: объем этанола при растворении ЭТСС составлял 40 см<sup>3</sup>; 0,75 ммоль NH<sub>4</sub>F растворяли в 7,88 см<sup>3</sup> (0,438 моль) воды; количество ТЭОС составляло 0,2 моль. Образование геля с небольшой опалесценцией наблюдалось через 10 мин. Ксерогель промывали 1 дм<sup>3</sup> воды. Выход продукта – 18,3 г.

Синтез функционализованного мезопористого кремнезема ФМК-А (соотношение ТЭОС/ЭТСС = 10:1). 0,005 моль ЭТСС растворяли в 10 см<sup>3</sup> этанола и смешивали с раствором 0,015 моль ДДА в 20 см<sup>3</sup> этанола. Сюда же доливали 0,05 моль ТЭОС. Затем к полученному раствору при интенсивном перемешивании прибавляли 25 см<sup>3</sup> воды. Приблизительно через 2 мин из раствора начинал выпадать белый осадок. Через 5 мин. перемешивание прекращали, и смесь оставляли при комнатной температуре на 48 ч. Затем осадок отфильтровывали, сушили на воздухе 48 ч и экстрагировали трижды ацетонитрилом (из расчета 30 см<sup>3</sup> растворителя на 1,0 г образца; продолжительность каждой

экстракции 3 ч). Конечный продукт высушивали в вакууме при 100 °С на протяжении 4 ч. Выход мезопористого кремнезема составил 5,0 г.

*Синтез ФМК-Б (соотношение ТЭОС/ЭТСС = 10:2).* Проводили по методике, аналогичной методике синтеза ФМК-А, при следующих изменениях: 0,01 моль ЭТСС растворяли в 10 см<sup>3</sup> этанола. Выход мезопористого кремнезема составлял 6,5 г.

*Синтез ФМК-В (соотношение ТЭОС/ЭТСС/БТМПА = 10:0,67:0,67).* 0,0067 моль ЭТСС, 0,0067 моль БТМПА, 0,1 моль ТЭОС и 0,03 моль ДДА растворяли в 60 см<sup>3</sup> этанола. Затем к полученному раствору при интенсивном перемешивании прибавляли 50 см<sup>3</sup> воды. Приблизительно через 2 мин из раствора начинал выпадать белый осадок. Через 5 мин перемешивание прекращали, и смесь оставляли при комнатной температуре на 48 ч. Дальнейшая обработка велась, как описано для ФМК-А. Выход продукта – 12,0 г.

## Результаты и их обсуждение

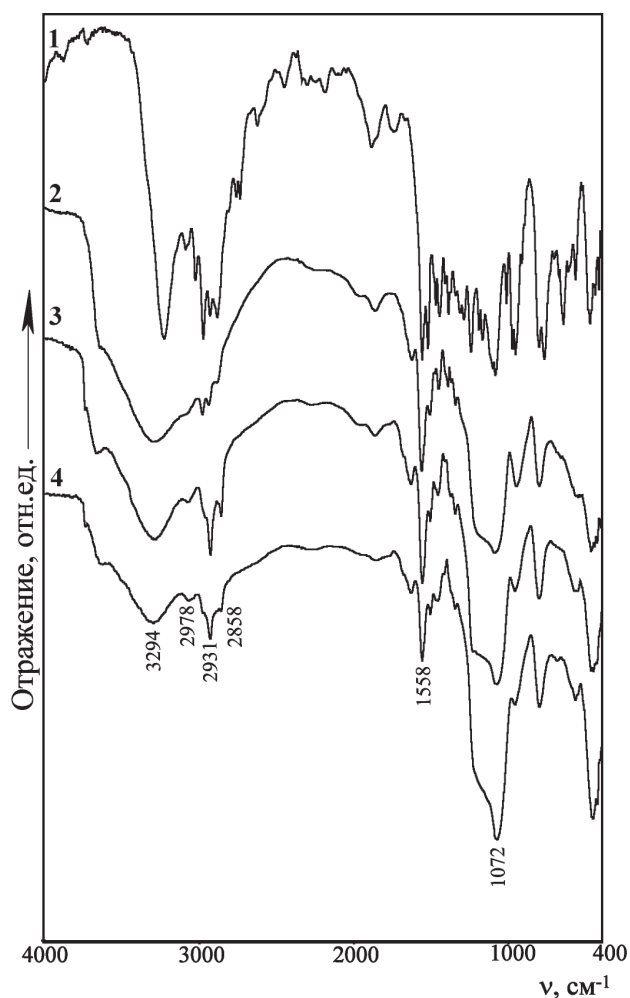
### *Синтез трифункционального силана*

Для синтеза исходного алкоксисилана ЭТСС, который содержит тиомочевинную функциональную группировку –NH–C(S)–NH–, использовали известную реакцию первичных аминов (в данном случае – АПТЭС) с органическими изотиоцианатами (EtNCS). Этот класс реакций относительно прост, легко осуществляется и дает высокие выходы конечных продуктов. Как видно из данных, приведенных в экспериментальной части, выход трифункционального силана ЭТСС количественный, а его чистота, согласно спектральным данным и данным элементного анализа, удовлетворительна для дальнейшего использования в золь-гель синтезах (не ниже 95 %). Поэтому специальную очистку алкоксисилана не проводили. Так как ЭТСС представляет собой твердое вещество, то он имеет высокую гидролитическую устойчивость, которая позволяет проводить с ним различные операции на воздухе. Как и ожидалось, в ИК-спектрах ЭТСС имеет ряд интенсивных полос поглощения, которые связаны с колебаниями его структурных фрагментов (рис. 1).

Так, при 3228 см<sup>-1</sup> наблюдается полоса сильного поглощения, которая относится к  $\nu(\text{NH})$  группировки –NH–C(S)–NH–. Кроме того, это же группировка дает интенсивную и узкую полосу поглощения при 1558 см<sup>-1</sup>, которая отвечает колебанию  $\nu_{\text{as}}(\text{NCN})$  (полоса В согласно [16]). В области 1050 – 1150 см<sup>-1</sup> наблюдается максимальная по интенсивности дублетная полоса поглощения, которая относится к валентным асимметричным колебаниям связей Si–O и Si–C [17]. Укажем также, что в области 2100 – 2300 см<sup>-1</sup> отсутствуют полосы поглощения, характерные для тиоцианатных групп исходного EtNCS, что свидетельствует о полноте протекания его реакции с АПТЭС.

### *Синтез ксерогелей*

Синтез ксерогелей осуществлялся с применением методики, описанной ранее в [12]. Как катализатор использовался сильный нуклеофил – фторид-ион. Соотношение ТЭОС/ЭТСС (мол.) варьировалось и составляло 2:1 (ксерогель А), 4:1 (Б) и 8:1 (В). При этом содержание тиомочевинной группы, вычисленное по результатам элементного анализа на серу (или азот), уменьшалось от 3,0 ммоль/г до 1,4 ммоль/г (табл. 1), но оставалось довольно высоким по сравнению с кремнеземами, модифицированными аналогичными группами [4, 6]. Из этой же таблицы видно, что соотношение C/N/S, полученное из данных элементного анализа, отличается от теоретически рассчитанного (6:2:1). Однако это отклонение имеет систематический характер: во всех случаях наблюдается несколько заниженное содержание серы (относительно углерода и азота), а также завышенное содержание углерода (относительно азота). Причем с увеличением соотношения ТЭОС/ЭТСС в исходном растворе относительное содержание углерода возрастает.



**Рис. 1.** ИК-спектры: 1 –  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ ; 2 – ксерогель В; 3 – ФМК-А; 4 – ФМК-В.

**Таблица 1.** Состав синтезированных ксерогелей и мезопористых кремнезёмов и содержание в них функциональных групп.

Образец	Функциональная группа	Данные элементного анализа, % масс.					C/N/S	$^1\text{C}_{\text{C}=\text{S}}$ , ммоль/г	$^2\text{C}_{\text{C}=\text{S}}$ , ммоль/г
		C	H	N	S	Si			
А	$-\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$	22,4	4,3	8,6	8,7	27,3	6,7/2,2/1	3,0	3,3
Б	-“-	17,2	3,6	6,3	6,8	31,7	6,7/2,1/1	2,3	2,4
В	-“-	12,0	2,8	4,0	4,2	35,5	7,6/2,2/1	1,4	1,5
ФМК-А	-“-	11,9	3,2	3,6	3,5	37,5	8,8/2,2/1	1,2	1,3
ФМК-Б	-“-	19,8	4,5	5,3	5,4	31,2	9,8/2,2/1	1,8	2,0
ФМК-В	$-\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ $/=\text{NH}$	14,9	3,4	3,3	2,2	34,3	18/3,5/1	0,7	<sup>3</sup> 0,7 <sup>4</sup> 1,1

<sup>1</sup> – Рассчитано из данных элементного анализа на S.

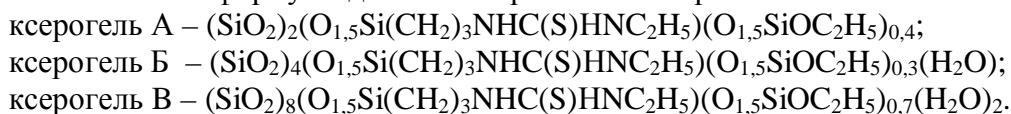
<sup>2</sup> – Рассчитано из данных элементного анализа на N.

<sup>3</sup> – Рассчитано для тиомочевинной группы.

<sup>4</sup> – Рассчитано для вторичной аминной группы.

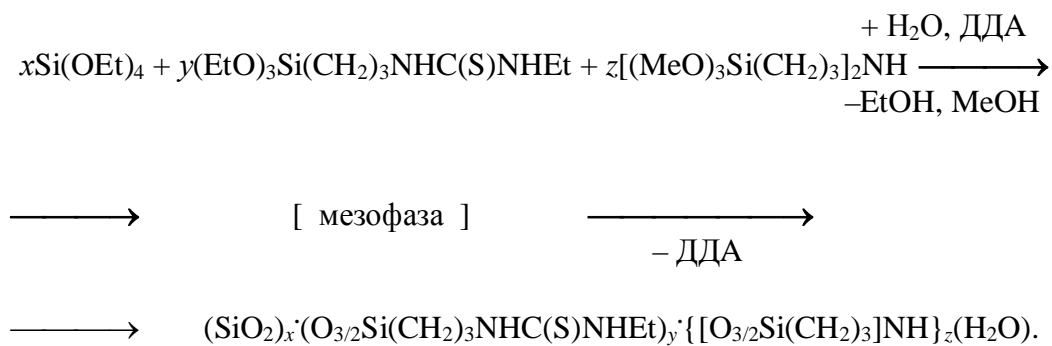
Такое завышенное содержание углерода может свидетельствовать о присутствии небольших количеств непрогидролизированных этоксигрупп, что может быть обусловлено

относительно мягкими условиями сушки ксерогелей на последнем этапе. С увеличением соотношения ТЭОС/ЭТСС (А → В) следует ожидать увеличение в ксерогелях количества таких групп, что и наблюдается экспериментально. По данным элементного анализа можно вывести такие формулы для синтезированных ксерогелей:



### **Синтез мезопористых кремнеземов**

Для синтеза мезопористых кремнеземов использовались многокомпонентные системы (см. схему), а методика синтеза была близкой к таковой, описанной в [18]. Удаление темплата проводили экстракцией кипящим ацетонитрилом. При получении образца с бифункциональным поверхностным слоем учитывался тот факт, что БТМПА содержит две триметоксипропильных группировки. Выбор именно этого азотсодержащего алкоксисилана обусловлен тем, что использование других аминоксодержащих алкоксисиланов не приводит к сохранению мезопористой структуры образцов [19].



Как следует из данных элементного анализа, приведенных в табл. 1, для всех образцов ФМК также наблюдается несколько завышенное содержание углерода. Фактором этого может быть присутствие непрогидролизированных этоксигрупп (как и в случае ксерогелей), а также наличие остатков темплатного агента.

### **ИК-спектроскопия**

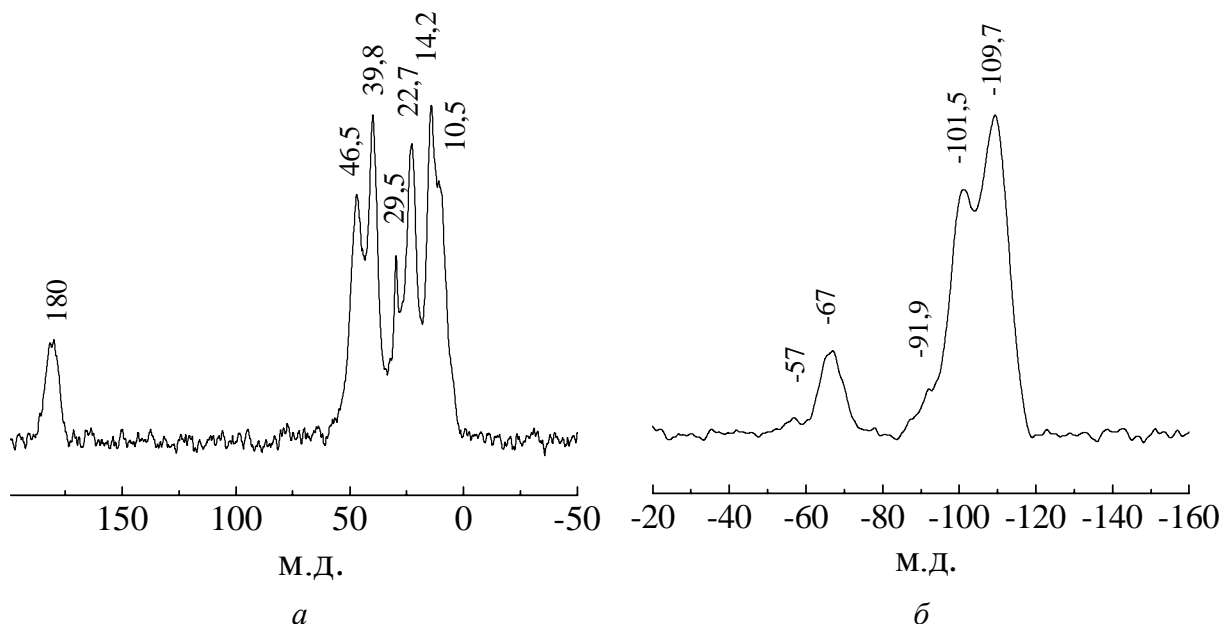
ИК спектры некоторых синтезированных сорбентов представлены на рис. 1. Наличие в них полосы поглощения средней интенсивности при 1558 – 1561 см<sup>-1</sup>, которая относится к ν<sub>as</sub>(NCN) [16], свидетельствует о присутствии тиомочевинной группы в составе всех образцов. В области 1050–1200 см<sup>-1</sup> ИК спектры как ксерогелей, так и ФМК содержат наиболее интенсивную полосу поглощения с высокочастотным плечом. Считается [20], что ее появление связано с образованием трехмерного каркаса силоксановых связей, который несет карбофункциональные группы. Синтезированные материалы содержат воду, поэтому в области выше 3000 см<sup>-1</sup> идентифицируется широкая и интенсивная полоса поглощения, которая, вероятнее всего является суперпозицией двух полос поглощения: ν(OH) сорбированной воды и ν(NH) тиомочевинного фрагмента. Кроме того, при ~1630 см<sup>-1</sup> фиксируется полоса поглощения, характерная для δ(H<sub>2</sub>O). В ИК спектрах всех образцов в области 2800 – 3000 см<sup>-1</sup> также четко идентифицируются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний связей С–Н алкильных радикалов. Итак, данные ИК спектроскопии свидетельствуют о сохранении состава тиомочевинной группировки при дальнейшей обработке полученных гелей и мезофаз.

### **Твердотельная ЯМР-спектроскопия**

На рис. 2, а представлен <sup>13</sup>С КП/ВМУ ЯМР спектр образца ФМК-Б. Он содержит сигнал при 180 м.д., который принадлежит атому углерода тиомочевинной группы, и

–  $\text{NHC(S)NH-}$  (в исходном ЭТСС он расположен при 181,3 м.д.). В этом спектре также присутствуют сигналы от атомов углерода всех метиленовых групп лиганда  $\equiv\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHC(S)NHCH}_2\text{CH}_3$ , а также от атома углерода метильной группы, который входит в состав этильного радикала. Таким образом, во время темплатного синтеза и экстракции темплата функциональные группы сохраняют свой состав. Необходимо заметить, что присутствие в спектре сигнала при 29,5 м.д. свидетельствует о наличии остатков темплата. Этот вывод согласуется с завышенным содержанием углерода в этом образце (табл. 1).

В  $^{29}\text{Si}$  КП/ВМУ ЯМР-спектре образца ФМК-Б (рис. 2, б) наблюдается три сигнала при -91,9; -101,5 и -109,7 м.д., которые относятся к атому Si, связанному силоксановыми мостиками с двумя ( $Q^2$ ), тремя ( $Q^3$ ) и четырьмя ( $Q^4$ ) атомами Si соответственно [21]. Сигналы, которые наблюдаются при -67 и -57 м.д. относятся соответственно к структурным единицам типа  $T^3$  и  $T^2$ , в которых атом кремния связан силоксановыми мостиками соответственно с тремя и двумя атомами Si,  $(\equiv\text{SiO})_3\text{Si}[(\text{CH}_2)_3\text{NHC(S)NHC}_2\text{H}_5]$  и  $(\equiv\text{SiO})_2\text{Si}(\text{OR}')[(\text{CH}_2)_3\text{NHC(S)NHC}_2\text{H}_5]$  ( $R' = \text{H}$  или  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) [22]. Большая доля состояний типа  $Q^4$  и  $T^3$  в рассмотренном спектре может свидетельствовать об увеличении степени поликонденсации соседних кремний-кислородосодержащих тетраэдров в структуре образцов.

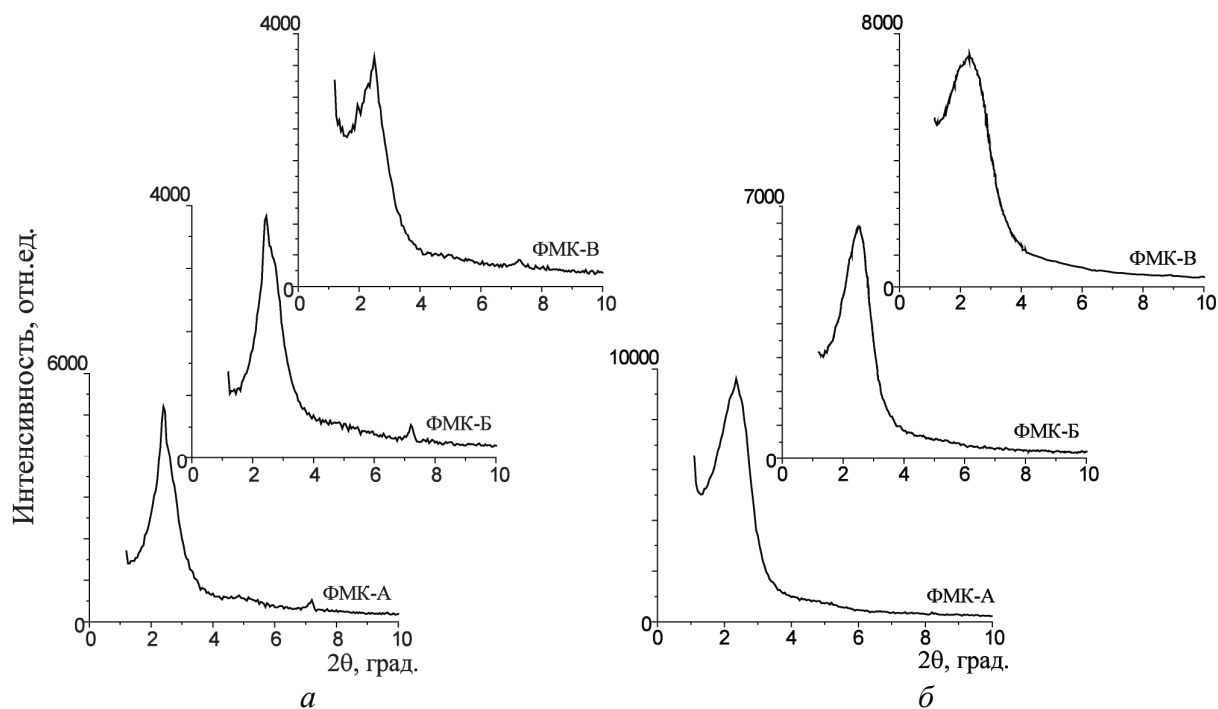


**Рис. 2.**  $^{13}\text{C}$  (а) и  $^{29}\text{Si}$  (б) КП/ВМУ ЯМР-спектры образца ФМК-Б.

### Рентгенофазовый анализ

Дифрактограммы мезофаз ФМК (рис. 3), кроме интенсивного рефлекса в области  $2 - 3 2\theta$  град, содержат малоинтенсивный рефлекс при  $\sim 7 2\theta$  град, что свидетельствует о присутствии незначительных примесей ламелярной фазы. После экстракции темплата дифрактограммы ФМК содержат только один интенсивный рефлекс, характерный для мезопористых кремнезёмов, синтезированных с использованием ДДА [23]. В [24] с помощью ТЕМ было продемонстрировано, что подобные материалы имеют небольшие по размерам неупорядоченные домены, которые характеризуются локальной гексагональной симметрией. Структурные параметры, вычисленные с использованием этих дифрактограмм, представлено в табл. 2 (образцы ксерогелей аморфные). Обращает на себя внимание то, что после удаления темплата величина межплоскостного расстояния  $d_{100}$  для образцов ФМК-А и ФМК-Б уменьшается, а для ФМК-В – увеличивается. Кроме того, из рис. 3 видно, что рефлексы для образца с бифункциональным поверхностным

слоем (ФМК-В) более широкие, чем в случае образцов с монофункциональным слоем. Это может свидетельствовать о меньшей упорядоченности структуры образца ФМК-В, чем ФМК-А и ФМК-Б.



**Рис. 3.** Дифрактограммы мезопористых кремнезёмов до (а) и после (б) удаления темплатного агента.

**Таблица 2.** Структурные характеристики синтезированных ксерогелей и мезопористых кремнезёмов.

Образец	$S_{уд.}, м^2/г$	$V_c, см^3/г$	$d_{эфф.}, нм$	Исходная форма		Отмытая форма	
				$d_{100}, нм$	$a_0, нм$	$d_{100}, нм$	$a_0, нм$
Ксерогель А	<1	-	-	-	-	-	-
Ксерогель Б	48	0,07	3,6	-	-	-	-
Ксерогель В	180	0,53	10,4	-	-	-	-
ФМК-А	925	0,51	2,5	3,68	4,25	3,61	4,16
ФМК-Б	400	0,21	3,6	3,61	4,16	3,46	4,00
ФМК-В	602	0,82	2,5	3,54	4,08	3,93	4,53

### Структурно-адсорбционные характеристики

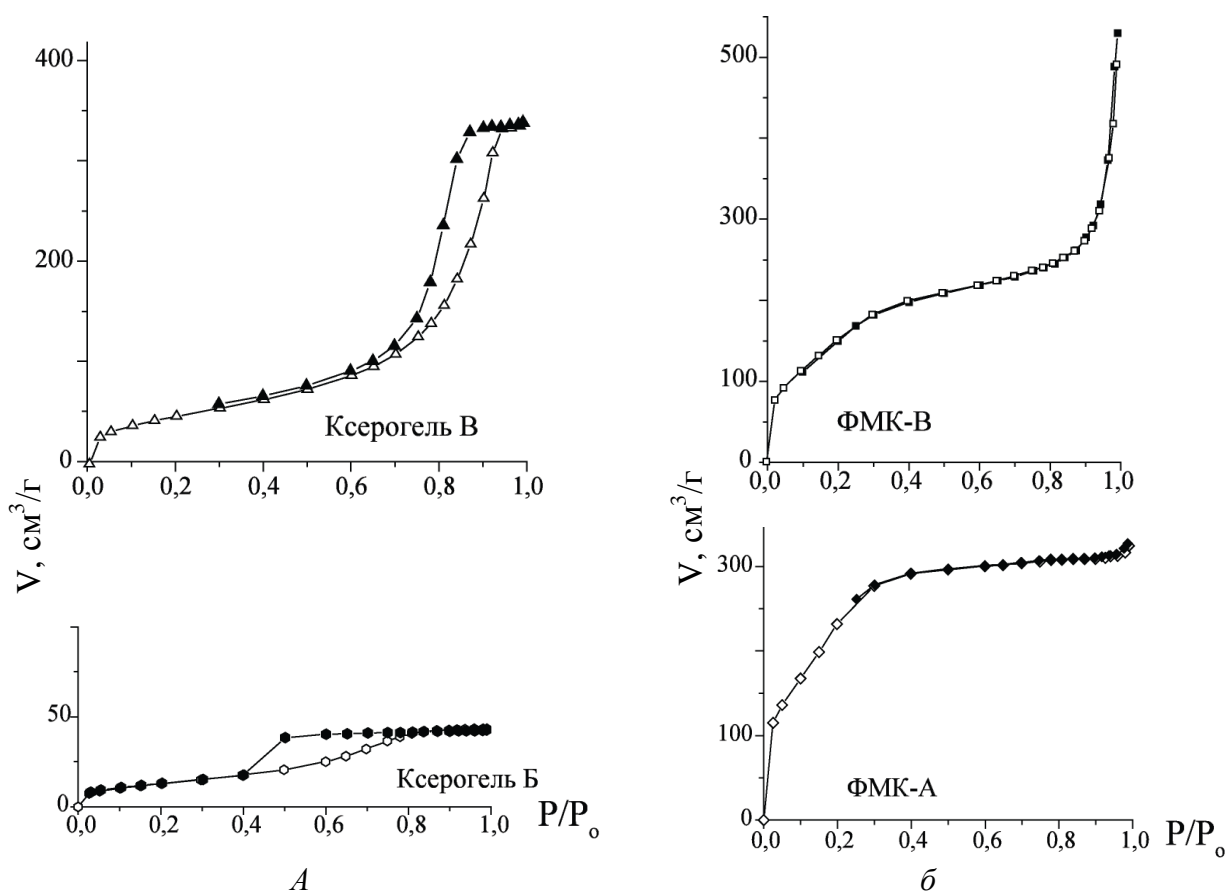
В табл. 2 представлены структурно-адсорбционные характеристики всех синтезированных образцов, вычисленные с использованием низкотемпературных изотерм адсорбции азота. Как видно из нее, ксерогель А, полученный при соотношении ТЭОС/ЭТСС, равном 2:1, является практически непористым. При переходе от образца А к В, т.е. с увеличением в реагирующей системе относительного количества ТЭОС (2:1 → 4:1 → 8:1), наблюдается постепенное увеличение величины удельной поверхности. Это отмечалось и ранее для ксерогелей с подобной природой поверхностного слоя [12]. Следует отметить, что ксерогели могут иметь пористую структуру и при использовании соотношения 2:1, однако это наблюдалось в случае функциональных групп, геометрические размеры которых меньше по сравнению с группой  $-(CH_2)_3NHC(S)NHC_2H_5$  (например, в случае 3-аминопропильной, 3-меркаптопропильной групп и т.п.) [25, 26].



Очевидно, наличие в ЭТСС возле атома кремния значительного по своим геометрическим размерам заместителя усложняет процессы структурообразования во время протекания реакции гидролитической поликонденсации. Особенно это становится заметным в случае систем, в которых количество трифункционального силана начинает приближаться к количеству структурирующего агента (в данном случае – ТЭОС).

Как и ожидалось, ФМК отличаются от ксерогелей более высокими значениями  $S_{уд}$  (табл. 2). Образец ФМК-В, который имеет бифункциональный поверхностный слой, характеризуется уменьшением удельной поверхности по сравнению с образцом ФМК-А. Аналогичная картина наблюдалась и в случае ФМК с тиольными группами [27]. Существенное – более, чем в 2 раза – уменьшение, как величины удельной поверхности, так и сорбционного объема пор в случае образца ФМК-Б по сравнению с образцом ФМК-А обусловлено присутствием большего количества функциональных групп и определенного количества неотмытого темплата. Присутствие ДДА в этом образце подтверждается как данными элементного анализа, так и  $^{13}\text{C}$  КП/ВМУ ЯМР-спектроскопии. Итак, относительное увеличение в мезопорах количества функциональных групп, которые вдобавок имеют и разветвленное строение, затрудняет удаление из мезофаз темплатного агента путем экстракции.

На рис. 4 представлены изотермы адсорбции-десорбции азота для большинства синтезированных образцов.



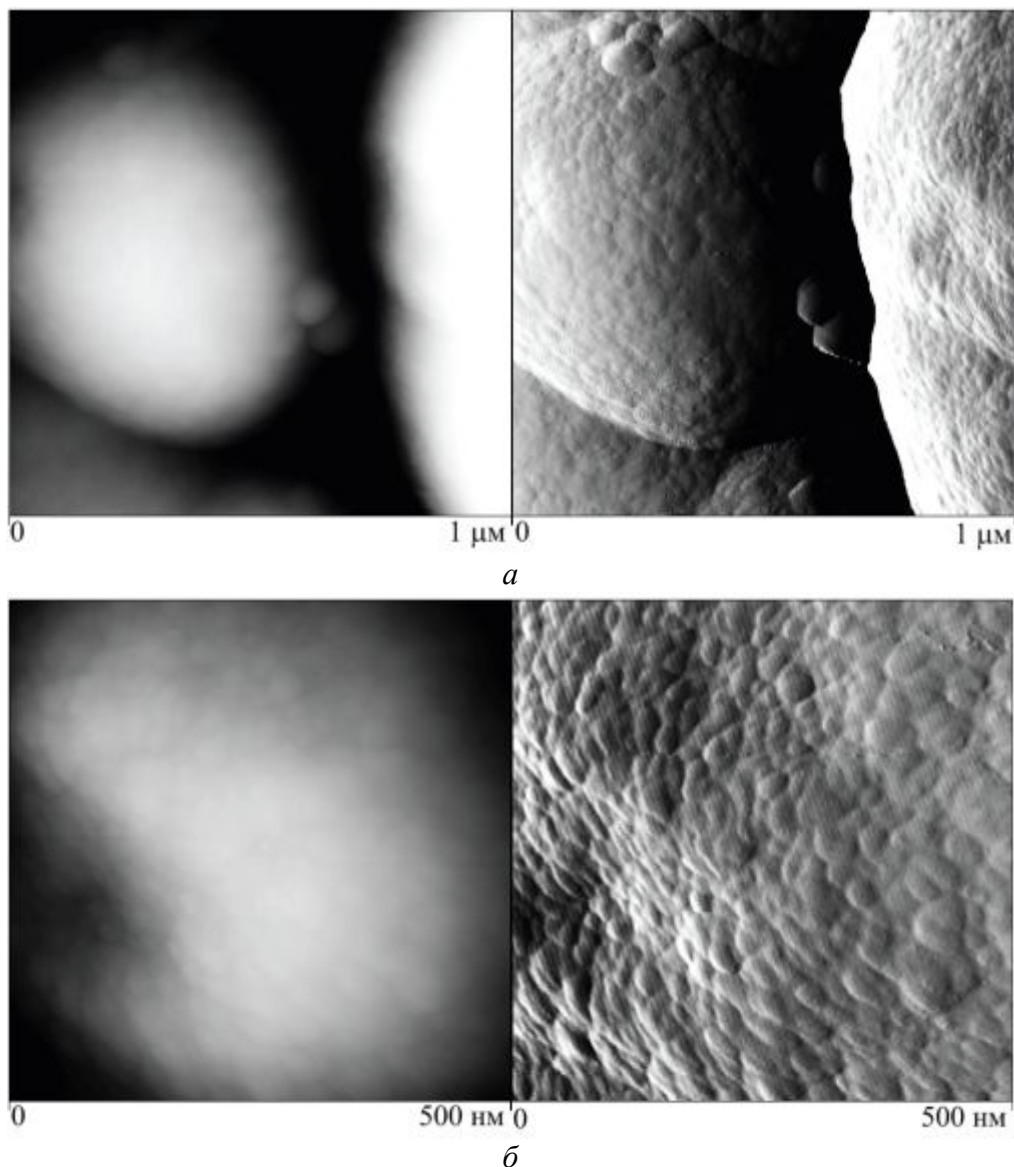
**Рис. 4.** Изотермы адсорбции-десорбции азота для ксерогелей Б и В (а), а также для мезопористых кремнезёмов ФМК-А и ФМК-В (б).

Как видно из рисунка, в случае ксерогелей эти изотермы имеют капиллярно-конденсационный гистерезис, что свидетельствует о наличии мезопор. Увеличение в системе относительного содержания ТЭОС (Б → В) сдвигает петлю гистерезиса в область

более высоких относительных давлений. На изотермах ФМК петли гистерезиса отсутствуют (рис. 4). Это обусловлено тем, что диаметр пор в этом случае находится близко к границе мезо-микропористости. Наконец укажем, что изотерму образца ФМК-В можно отнести к IV типу по классификации IUPAC [21], в то время как изотермы образцов ФМК-А и ФМК-Б больше напоминают ленгмюровскую изотерму (тип I).

#### **Атомно-силовая микроскопия**

Анализируя микрофотографии образца ФМК-А, полученные с помощью АСМ (рис. 5, а), можно сказать, что такие сорбенты состоят из практически сферических частиц размером приблизительно 0,5 мкм. Поверхность таких частиц структурирована (рис. 5, б); размеры этих структурных участков находятся в пределах 25 – 40 нм.



**Рис. 5.** Микрофотографии мезопористого кремнезема ФМК-А, полученные с помощью атомно-силовой микроскопии.

#### **Выводы**

Использование золь-гель и темплатного методов (темплат – ДДА) синтеза позволяет относительно легко получать полисилоксановые носители, функционализированные тиомочевинными группами состава  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NHC}(\text{S})\text{NHC}_2\text{H}_5$ . Варьирование в реакцион-

ной системе относительного количества ТЭОС дает возможность влиять на структурно-адсорбционные характеристики конечных продуктов. Так, для ксерогелей при соотношении ТЭОС/ЭТСС=2:1 образуется непористый образец, в то время как при соотношении 8:1 его удельная поверхность составляет 180 м<sup>2</sup>/г. Однако содержание функциональных групп при этом уменьшается от 3,0 до 1,4 ммоль/г. Темплатный метод позволяет получать мезопористые кремнеземы с более развитой пористой структурой (400 – 925 м<sup>2</sup>/г) по сравнению с ксерогелями. При этом можно достичь довольно высокого содержания функциональных групп (до 1,8 ммоль/г) и синтезировать наноструктурные адсорбционные материалы, которые содержат и бифункциональный поверхностный слой. Однако при уменьшении в реакционной системе относительного количества ТЭОС наблюдается, как и в случае кремнеземов, уменьшение величины удельной поверхности и образование образцов с менее упорядоченной структурой.

### Благодарность

Авторы благодарны ГФФИ Министерства образования и науки Украины и БГФФИ (Республика Беларусь) за финансовую поддержку данной работы.

### Литература

1. Manahan S.E. Environmental Chemistry. – Lewis: Boca Raton, FL, 1994. – 811 p.
2. Hultberg B., Andersson A., Isaksson A. Alterations of thiol metabolism in human cell lines induced by low amounts of copper, mercury or cadmium ions // Toxicology. – 1998. – V. 126. – P. 203 – 212.
3. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін, М.Т. Брик, П.І. Гвоздяк, Т.В. Князькова // К.: Лібра, 2000. – 552 с.
4. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наук. думка, 1991. – 264 с.
5. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and chemical modification of the silica surface. – Amsterdam: Elsevier, 1995. – 550 p.
6. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П.Г. Мингалев, Д.Б. Фурман // М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
7. Zub Yu.L., Parish R.V. Functionalized polysiloxane sorbents: preparation, structure, properties and use // Adsorption on new and modified inorganic sorbents (Eds. A. Dabrowski and V.A. Tertykh). – Amsterdam: Elsevier, 1996. – V. 99. – P. 285 – 299.
8. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents // Appl. organometal. chem. – 2000. – V. 14. – P. 287 – 303.
9. Molecular assembly in ordered mesoporosity: a new class of highly functional nanoscale materials / J. Liu, Y. Shin, Z. Nie, J.H. Chang, Li-Q. Wang, G.E. Fryxell, W.D. Samuels, and G.J. Exarhos // J. Phys. Chem. A. – 2000. – V. 104. – P. 8328 – 8339.
10. Stein A., Melde B.J., Schroden R.C. Hybrid inorganic-organic mesoporous silicates – nanoscopic reactors coming age // Adv. Mater. – 2000. – V. 12. – P. 1403 – 1419.
11. Сорбція золота(III) з використанням полісілоксанових ксерогелів, функціоналізованих тіосечовинними групами / І.В. Мельник, В.Я. Демченко, Ю.Л. Зуб, О.О. Чуйко // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2003. – Вип. 9. – С. 31 – 36.
12. Design of functionalized polysiloxanes: synthesis and investigation of sulfur-containing xerogels with mono- and bifunctional surface-layer / Yu.L. Zub, I.V. Melnyk, A.A. Chuiko, D. Cauzzi, G. Predieri // Chemistry, physics and technology of surface. – 2002. – Iss. 7. – P. 35 – 45.
13. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. – Мир: Москва, 1976. – 541 с.

14. Brunauer J.S., Emmet P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1938. – V. 60. – P. 309 – 319.
15. Barrett E. P., Joyner L. G., Halenda P. P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1951. – V.73. – P. 373 – 380.
16. Jensen K.A., Nielsen P.H. Infrared spectra of thioamides and selenoamides // *Acta chem. scand.* – 1966. – V. 20. – P. 597 – 629.
17. The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules / D. Lin-Vien, N.B. Colthup, W.G. Fateley, J.G. Grasselly – San Diego, CA: Academic Press, 1991. – 504 p.
18. Polyfunctionalised surfactant-templated adsorbents with high specific surface areas / Y.L.Zub, I.V. Seredyuk., A.A.Chuiko, M.Jaroniec, M.O.Jones, R.V.Parish, S.Mann // *Mendeleev Commun.* – 2001. – V. 11, № 6. – P. 208 – 210.
19. Fowler C.E., Burkett S. L., Mann S. Synthesis and characterization of ordered organo-silica-surfactant mesophases with functionalized MCM-41-type architecture // *Chem. Commun.* – 1997. – P.1769 – 1770.
20. Финн Л.П., Слинякова И.Б. Структура и термическое разложение полиорганосилоксановых ксерогелей, показанное при помощи ИК-спектроскопии // *Коллоид. журн.* – 1975. – Т. 37, № 4. – С. 723 – 729.
21. Engelhardt G., Michel D. High-resolution solid-state NMR of silicates and zeolites. – Chichester: Wiley, 1987. – 485 p.
22. Maciel G.E., in: I. Ando and T. Asakura (Eds.), *Solid state NMR of polymers*, Amsterdam: Elsevier, 1998. – 1015 p.
23. Tanev P. T., Pinnavaia T. J. A neutral templating route to mesoporous molecular sieves // *Science.* – 1995. – V. 267. – P. 865 – 867.
24. Tanev P.T., Pinnavaia T.J. Mesoporous silica molecular sieves prepared by ionic and neutral surfactant templating: A comparison of physical properties // *Chem. Mater.* – 1996. – V. 8. – P. 2068 – 2079.
25. Novel polyorganosiloxane xerogels with a bifunctional surface layer  $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$  / I.V. Melnyk (Seredyuk), Yu.L. Zub, A.A. Chuiko, P. Van Der Voort // *Chemistry, physics and technology of surface.* – 2002. – № 8. – P. 125 – 133.
26. Zub Yu.L., Chuiko A.A. *Colloidal silica: fundamentals and applications*, H.E. Bergna and W.O.Roberts, Eds., Boca Raton: CRC Press, 2006. – P. 397 – 421.
27. Polyfunctionalized silica adsorbents obtained by using dodecylamine as template / I.V. Mel'nyk (Seredyuk), Yu.L. Zub, A.A. Chuiko, M. Jaroniec, S. Mann // *Stud. Surf. Sci. Cat.* – 2002. – V.141. – P. 205 – 212.