

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева  
СО РАН, Новосибирск

Поступила 24.05.2005

УДК 541.183

В.И. Герда, Н.Г. Кобылинская, В.Н. Зайцев, В.Г. Ильин

## СИНТЕЗ И ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕРИОДИЧЕСКИ УПОРЯДОЧЕННЫХ МЕЗОПОРИСТЫХ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМОВ ТИПА МСМ-41, ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ АЛКИЛАМИНАМИ

Методом золь-гель синтеза в присутствии ПАВ цетилтриметиламмоний бромидом получены периодически упорядоченные мезопористые органокремнеземы (ПУМО) типа МСМ-41 с различным содержанием алкил-аминных функциональных групп на внутренней поверхности мезопор и высокой степенью упорядоченности. Методами РФА, ИК-спектроскопии с Фурье преобразованием, сорбционных измерений по азоту, а также рН-потенциометрического и кондуктометрического титрования изучены их состав, структурно-сорбционные характеристики и протолитические свойства.

Однородномезопористые упорядоченные кремнеземы различного типа (МСМ-41, МСМ-48, SBA-15, SBA-16 и др.) как мезопористые молекулярные сита (ММС) представляют новое поколение материалов с уникальными свойствами, прежде всего это — большая удельная площадь поверхности (до 1600 м<sup>2</sup>/г) и размер пор, диаметр которых может составлять от 2 до 50 нм [1, 2]. Подобные материалы стали основой для создания новых катализаторов, сорбентов, датчиков и носителей для других молекул. Одним из важных путей варьирования их физических и химических свойств стало включение органических и неорганических компонентов на поверхности и внутри каналов мезопор, вследствие чего резко возрос интерес исследователей к синтезу и изучению свойств ММС. Между тем, изучены они недостаточно, хотя находят все большее применение [3, 4]. Поэтому необходим сравнительный анализ свойств этих материалов и ранее изученных, например, химически модифицированных кремнеземов (ХМК) [5—7]. В отличие от ММС и ХМК органофункционализованные ММС изучены крайне недостаточно [8], несмотря на то, что практически по всем физико-химическим параметрам они превосходят ХМК и в будущем смогут заменить их во многих областях практического использования [5].

В связи с этим мы попытались найти наиболее оптимальные условия синтеза периодически упорядоченных мезопористых органокремнеземов (ПУМО) типа МСМ-41, которые харак-

теризуются высокой степенью упорядоченности пространственной структуры и содержат на внутренней поверхности мезопор алкиламинные функциональные группы  $-(\text{CH}_2)_3\text{X}$  (где  $\text{X} = -\text{NH}_2$ ,  $-\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ), а также изучить их сорбционные характеристики и протолитические свойства в зависимости от природы и содержания функциональных групп. Кроме того, предполагалось провести сравнительный анализ протолитических свойств полученных ПУМО и ХМК, содержащих аналогичные ковалентно закрепленные алкиламинные группы.

ПУМО с различным содержанием алкил-аминных групп получали методом золь-гель синтеза в присутствии ПАВ (одностадийного "one pot" синтеза, который позволяет достаточно гибко управлять составом и режимом обработки реакционной смеси (РС)). Варьируя условия синтеза (природу и соотношение реагентов, режим гелеобразования и обработки), относительно легко можно влиять на состав, строение и свойства конечных продуктов. Синтез проводили по усовершенствованной нами методике [9, 10] следующим образом. К раствору 2 г NaOH в 235 мл дистиллированной воды при перемешивании добавляли 4.4 г (или 7.35 г) цетилтриметиламмония бромидом (СТМАВr, Aldrich). После полного растворения СТМАВr к полученному раствору при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке одновременно добавляли необходимые количества тетраэтилортосиликата (TEOS, Aldrich) и  $\gamma$ -амино-

пропилтриметоксисилана (APTMS, Aldrich) или этилендиамин-N'-пропилтриметоксисилана (EnPTMS, Aldrich). Мольные соотношения реагентов в РС приведены в табл. 1. РС продолжали перемешивать при комнатной температуре в течение 72 ч. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и EtOH, сушили при температуре 80—100 °С. Затем осадок подвергали гидротермальной обработке в течение 72 ч при 100 °С, снова фильтровали и тщательно промывали сначала водой при комнатной температуре, а затем горячей водой и, наконец, EtOH. Конечный продукт, содержащий ПАВ, сушили при 80—100 °С. Дальнейшее удаление СТМАВr проводили перемешиванием суспензии твердого продукта (1 г) в 300 мл 1 М HCl в этиловом спирте при 80 °С в течение 6—8 ч, фильтровали и промывали EtOH. Для полного удаления ПАВ эту операцию повторяли еще 3 раза. Поскольку после обработки спиртовым раствором HCl пропиламинные функциональные группы находились в протонированном состо-

янии, то на последней стадии синтеза полученные вещества обрабатывали 0.05 М раствором триэтиламина в EtOH при перемешивании, фильтровали и тщательно промывали дистиллированной водой, а затем этанолом и высушивали в вакууме при 100 °С на протяжении 6—8 ч.

Кремнеземы с закрепленными пропиламинными  $-(CH_2)_3NH_2$  и пропилендиаминовыми  $-(CH_2)_3NH(CH_2)_2NH_2$  группами (Cr-NH<sub>2</sub> и A-En) получали путем обработки предварительно высушенных при 550 °С в течение 8 ч силикагеля (Cr) с  $S_{уд}=200$  м<sup>2</sup>/г или аэросила A200 Merck (A) 5 %-м раствором соответствующего органотриалкоксисилана в безводном толуоле по методике [11, 12], используя 1.2-кратный избыток силана по отношению к концентрации изолированных силанольных групп.

Для характеристики полученных ПУМО использовали данные рентгенофазового анализа (РФА), ИК-спектроскопии, адсорбционных измерений, pH-потенциометрического и кондуктометрического титрования. Дифрактограммы об-

Т а б л и ц а 1

Мольный состав реакционных смесей, использованных при синтезе ПУМО и результаты РФА

Образец	Компоненты и состав реакционной смеси (в молях)	Параметры РФА			
		<i>hkl</i>	2 $\Theta$ , град	$d_{hkl}$ , нм	$A/W \cdot 10^{-3}$
1	0.12СТМАВr : 0.5NaOH : 0.15APTMS : 0.85TEOS : 130H <sub>2</sub> O		1.45	6.09	8
2	0.12СТМАВr : 0.5NaOH : 0.06APTMS : 0.94TEOS : 130H <sub>2</sub> O	—	1.65	5.35	75
		100	2.05	4.31	
		110	3.60	2.45	
		200	4.20	2.10	
3	0.12СТМАВr : 0.5NaOH : 0.05APTMS : 0.95TEOS : 130H <sub>2</sub> O	—	1.67	5.29	75
		100	2.00	4.42	
		110	3.67	2.41	
		200	4.25	2.08	
		210	5.50	1.61	
4	0.12СТМАВr : 0.5NaOH : 0.10APTMS : 0.90TEOS : 130H <sub>2</sub> O	100	2.09	4.23	60
		110	3.70	2.39	
		200	4.25	2.08	
5	0.20СТМАВr : 0.5NaOH : 0.02APTMS : 0.98TEOS : 130H <sub>2</sub> O	100	1.70	5.20	93
		110	3.00	2.95	
		200	3.40	2.60	
		210	4.55	1.94	
6	0.12СТМАВr : 0.5NaOH : 0.10EnPTMS : 0.90TEOS : 130H <sub>2</sub> O	100	1.45	6.09	37
		110	3.65	2.42	
7	0.20СТМАВr : 0.5NaOH : 0.02EnPTMS : 0.98TEOS : 130H <sub>2</sub> O	100	2.15	4.11	82
		110	3.75	2.36	
		200	4.00	2.21	
		210	6.15	1.44	

разцов записывали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М с использованием монохроматизированного  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Для оценки степени совершенства пространственной структуры синтезированных ПУМО наряду с числом, интенсивностью и разрешением основных рефлексов применяли, так же, как и в работе [13], параметр  $A/W$ , где  $A$  — интенсивность первого дифракционного рефлекса в условных единицах (соответствующего межплоскостному расстоянию  $d_{100}$ ),  $W$  — ширина в градусах, измеренная на половине высоты рефлекса. ИК-спектры (в таблетках  $\text{KBr}$ ) регистрировали на спектрофотометре с Фурье-преобразованием "Nicolett Nexus" в диапазоне частот  $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ . Изотермы адсорбции азота при  $77.2\text{ К}$  для образцов, предварительно выдержанных в глубоком вакууме при  $150\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 12 ч, проводили на установке ASAP-2010 фирмы Micromeritics. Удельную площадь поверхности  $S_{\text{БЕТ}}$  рассчитывали методом БЕТ [14], а эффективный диаметр мезопор ( $D$ ) определяли как максимум кривой распределения пор по размерам полученной при обработке десорбционной кривой методом ВЖН [15]. Полный объем пор ( $V_{\text{пор}}$ ) оценивали из адсорбционной ветви изотермы, допуская, что поры заполнены конденсированным жидким адсорбтивом. Содержание алкиламинных функциональных групп определяли методом рН-потенциометрического и кондуктометрического титрования. Титрование суспензий ПУМО и ХМК проводили методом одной навески, прибавляя  $0.01\text{ М}$  раствор  $\text{HCl}$  к  $0.2\text{ г}$  суспензии образца в  $25\text{ мл}$  раствора  $\text{NaCl}$  с ионной силой, равной  $0.1$ . Значения рН с точностью  $\pm 0.005$  измеряли на ионометре И-160М. Точку эквивалентности находили линейной экстраполяцией зависимости количества ионов водорода в растворе от количества прибавленной кислоты по методу Грана [16].

Кроме того, в данной работе для изучения протолитических свойств ПУМО и ХМК использовали методы как рН-потенциометрического, ранее хорошо зарекомендовавшего себя для изучения ХМК [7], так и кондуктометрического титрования. При кондуктометрическом титровании навеску образца  $0.1\text{--}0.2\text{ г}$  замачивали в  $25\text{ мл}$  бидистиллированной воды. Полученную суспензию выдерживали в сосуде Аррениуса не менее  $24\text{ ч}$  до установления сорбционного равновесия, а непосредственно перед титрованием термостатировали в течение  $0.5\text{ ч}$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении. Титрование проводили раствором  $0.05\text{ М HCl}$  в сосуде Аррениуса с эле-

ктродами из нечерненной платиновой жести. Сопrotивление суспензии измеряли с помощью моста переменного тока Р-5058 при рабочей частоте  $1\text{ кГц}$ . Зависимость удельной электропроводности раствора ( $\kappa$ ) от концентрации кислоты  $[\text{H}^+]$  находили по данным холостого опыта при титровании в присутствии нефункционализованного кремнезема. Эти данные использовали для определения количества связанной образцом кислоты ( $C_{\text{HCl}}^a$ , моль/г) по уравнению:

$$C_{\text{HCl}}^a = \frac{(C_{\text{HCl}} - [\text{H}^+]) \cdot V}{g},$$

где  $C_{\text{HCl}}$  — концентрация введенной кислоты, моль/л;  $V$  — суммарный объем введенной кислоты, мл;  $g$  — навеска образца, г.

Исходя из равновесных концентраций и количества связанной кислоты построены изотермы сорбции протонов на изученных образцах по данным рН-потенциометрического и кондуктометрического титрования. Константы протонирования аминогрупп рассчитывали с помощью Excel-приложения CLINP [17].

Проведение серии синтезов в зависимости от соотношения реагентов в РС (табл. 1) при условии соблюдения других условий синтеза позволило выявить некоторые факты относительно структурно-сорбционных характеристик полученных ПУМО. На дифрактограммах почти всех образцов проявляются рефлексы (табл. 1), характерные для гексагональной мезофазы типа MCM-41 [1, 2], вместе с тем в области углов  $2\Theta \approx 22^\circ$  имеется гало, типичное для аморфного кремнезема. Изменение соотношения реагентов в РС, увеличение или уменьшение количества ПАВ или АРТМС определенным образом влияет не только на концентрацию функциональных групп в ПУМО, но также на положение, число и интенсивность рефлексов. Анализ данных РФА синтезированных ПУМО в ряде случаев обнаруживает существенное увеличение  $d_{100}$  (от  $4.23$  до  $6.09\text{ нм}$ ) с ростом количества кремнийорганического прекурсора в РС, однако при этом степень совершенства пространственной структуры заметно снижается. Особенно это заметно для образца 1 (табл. 1). Значительно более совершенной пространственной структурой обладают образцы, полученные из РС, в которых содержание кремнийорганического прекурсора не превышает  $0.1$  моль из расчета на один моль общего количества кремнийсодержащих реагентов. В случае, когда РС содержит  $0.12$  моль СТМАВг и меньше  $0.1$  моль АРТМС (образцы



2, 3), по-видимому, образуется смесь двух мезофаз или, возможно, одна мезофаза бимодально пористого ПУМО. Если же количество ПАВ в РС увеличить с 0.12 до 0.2 моль (образец 5), то образуется одна мезофаза с очень высокой степенью совершенства пространственной структуры. По-видимому, это обусловлено особенностью строения мицелл ПАВ, размер и устойчивость к деформации которых зависит, прежде всего, от концентрации самого СТМАВг, состава РС и целого ряда других факторов. Однако необходимо более подробное и углубленное изучение с применением других дополнительных методов исследования, для того чтобы выяснить, что именно происходит в данном случае. Использование ЕпРТМС в золь-гель синтезе вместо АРТМС в некоторой степени ухудшает упорядоченность мезофазы ПУМО (табл. 1, образцы 4–7), что обусловлено большей длиной алкилфункциональной группы, которая затрудняет формирование упорядоченной мезофазы.

Важную информацию о параметрах пористой структуры для некоторых синтезированных ПУМО нам удалось получить из обработки изотерм адсорбции азота (рис. 1, табл. 2). По классификации Брунауэра [18], они относятся к четвертому типу изотерм и характерны для мезопористых кремнезёмов типа МСМ-41 [15]. Особенностью изотерм является резкий подъем при  $p/p_s \sim 0.3$  и незначительная петля гистерезиса вследствие капиллярной конденсации на стенках мезопор. Расчеты из изотерм ад/десорбции по азоту свидетельствуют, что полученные ПУМО имеют высокоразвитую удельную поверхность, значительный объем мезопор и однородные по размеру поры (табл. 2) и превосходят по этим параметрам ХМК. К сожалению, круг веществ,



Рис. 1. Изотермы адсорбции-десорбции азота образцов 2 (1) и 5 (2).

Т а б л и ц а 2

Сорбционные характеристики исследованных ПУМО

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{пор}$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{пор}$ , нм
2	660	0.54	2.9, 3.1
3	975	0.81	2.8
4	1280	1.17	2.9
5	835	1.18	3.6

для которых были проведены адсорбционные измерения, требует расширения, для того чтобы в более полной мере провести анализ влияния природы алкиламинных функциональных групп и их концентрации на структурно-сорбционные характеристики полученных ПУМО. Однако, несмотря на это, синтезированные и изученные образцы имеют достаточно хорошие характеристики как со стороны рентгенофазовых исследований, так и адсорбционных.

Все ИК-спектры для полученных нами ПУМО, функционализированных алкиламинными группами, практически не отличаются. Для таких органокремнезёмов в области 1040–1190 см<sup>-1</sup> находятся одна или две широкие интенсивные полосы поглощения с характерным высокочастотным плечом, относящиеся к асимметричным валентным колебаниям силоксановой связи  $\nu_{ас}(SiO)$ , а при 800 см<sup>-1</sup> — одна полоса поглощения средней интенсивности  $\nu_s(SiO)$ , что характерно для трехмерного каркаса силоксановых связей  $\equiv SiOSi \equiv$ . Наличие достаточно острой полосы при 960 см<sup>-1</sup> свидетельствует о присутствии  $\equiv SiOH$  групп, основной вклад для которой принадлежит деформационным колебаниям именно  $\equiv SiOH$  групп. К сожалению, полосы поглощения валентных колебаний  $\nu(O-H)$  для  $\equiv SiOH$  групп практически незаметны, поскольку в этой области также проявляются другие  $\nu(O-H)$  молекул адсорбированной воды, которые вместе образуют очень сложную систему H-связей как между собой, так и с аминными функциональными группами, о чем свидетельствует набор достаточно широких перекрывающихся полос поглощения в области 3000–3650 см<sup>-1</sup> валентных колебаний  $\nu(O-H)$  и  $\nu(N-H)$ . На присутствие молекул адсорбированной воды также указывают полосы средней интенсивности при 1635 см<sup>-1</sup>. Кроме того, в области 2800–3000 см<sup>-1</sup> четко идентифицируются полосы поглощения, характерные для валентных колебаний C–H связей спейсорных пропиловых звень-

Т а б л и ц а 3

Содержание функциональных алкиламинных групп и константы протонирования в ПУМО и ХМК

Образец	Концентрация групп, $C_L$ , ммоль/г		СОЕ, ммоль/г	Концентрация групп, ммоль/м <sup>2</sup>	Константы протонирования	
	Потенциометрия	Кондуктометрия			$pK_1$	$pK_2$
1	0.83 ± 0.02	0.83 ± 0.01	0.85	—	6.97 ± 0.06	2.83 ± 0.06
2	0.62 ± 0.02	0.59 ± 0.01	0.61	0.94	6.85 ± 0.06	2.91 ± 0.06
3	0.55 ± 0.02	0.54 ± 0.01	0.55	0.56	6.75 ± 0.06	3.15 ± 0.06
4	0.76 ± 0.02	0.72 ± 0.01	0.77	0.54	6.79 ± 0.06	2.99 ± 0.06
5	0.54 ± 0.02	0.53 ± 0.01	0.54	0.61	6.73 ± 0.06	3.04 ± 0.06
Cr-NH <sub>2</sub>	0.25 ± 0.02	0.25 ± 0.01	0.25	1.25	7.5 ± 0.06	3.06 ± 0.06
6	0.475 ± 0.02	0.46 ± 0.01	0.47	—	7.01 ± 0.06	3.17 ± 0.06
7	0.425 ± 0.02	0.41 ± 0.01	0.42	—	7.41 ± 0.06	3.11 ± 0.06
A-Eп	0.16 ± 0.02	0.155 ± 0.01	0.16	0.8	6.31 ± 0.06	2.91 ± 0.06

ев, а в области 1500—1600 см<sup>-1</sup> наблюдается одна, а иногда две полосы поглощения, которые могут быть отнесены к деформационным колебаниям алкиламинных групп и их протонированным формам ( $\delta(RNH_2)$  и  $\delta(RNH_3^+)$ ).

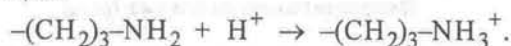
Синтезированные нами ПУМО с пропиламинными группами содержат от 0.54 до 0.85 ммоль/г функциональных групп (табл. 3). При этом концентрации функциональных групп для каждого из образцов, полученные с помощью рН-потенциометрического и кондуктометрического титрования, сопоставимы и находятся в пределах ошибки. Сравнительный анализ содержания функциональных групп для полученных образцов ПУМО позволил установить, что во время золь-гель синтеза таких веществ не весь кремнийорганический реагент встраивается в кремнеземный каркас, а только его определенное количество (табл. 3). Так, если в РС мольное соотношение АРТМС : ТЕОС составляет 0.1:0.9, то содержание пропиламинных групп в конечном продукте равно 0.72—0.76 ммоль/г. Однако, если в РС добавить в 5 раз меньшее количество органосилоксана (АРТМС : ТЕОС = 0.02:0.98), то концентрация таких функциональных групп будет равна 0.53—0.54 ммоль/г. В данном случае концентрации отличаются не более чем в 1.4 раза. Подобный результат получен и для этилендиаминных ПУМО — увеличение количества ЕпРТМС в РС в 5 раз приводит к еще меньшему возрастанию концентрации пропилендиаминных групп всего на 12 %. Поэтому при синтезе таких веществ с относительно высоким содержанием

функциональных групп нет необходимости в значительном увеличении доли органокремнеземного прекурсора в РС. Во-первых, это, как показывают результаты РФА (табл. 1), приводит к ухудшению упорядоченности мезофазы ПУМО, а, во-вторых, концентрация функциональных групп в конечном продукте существенно не возрастает.

Ранее титриметрические методы широко использовались для определения количества функциональных групп на модифицированных неорганических носителях и достаточно хорошо зарекомендовали себя [5, 7, 17]. Наибольшее распространение полу-

чили методы кислотно-основного потенциометрического и кондуктометрического титрования, взаимодополняющие друг друга. При этом метод рН-потенциометрии доступен, многократно проверен и достаточно прост в исполнении, а кондуктометрии — более чувствительный, избирательный и надежный. Поэтому применение этих методов, по нашему мнению, позволит наиболее точно определить количество алкиламинов, закрепленных на внутренней поверхности мезопор, и корректно изучить их протолитические свойства.

Влияние концентрации ионов водорода при титровании аминогрупп кислотой на величину рН и удельной электропроводности приведено на рис. 2. Как видно из рисунка, кривая 1 кондуктометрического титрования имеет излом. Такой вид кривой характерен для титрования слабых оснований сильной кислотой [19]. В данном случае до достижения точки эквивалентности электропроводность суспензии изменяется мало, а затем возрастает пропорционально количеству введенной кислоты. Экспериментально наблюдаемую зависимость  $\chi$  от  $v(HCl)$  можно легко объяснить следующим образом. Прибавленная к суспензии образца 1 кислота хемосорбируется, взаимодействуя с закрепленными на поверхности аминпропильными группами по реакции:



Протоны фиксируются на основных центрах адсорбции и существенно не влияют на электро-

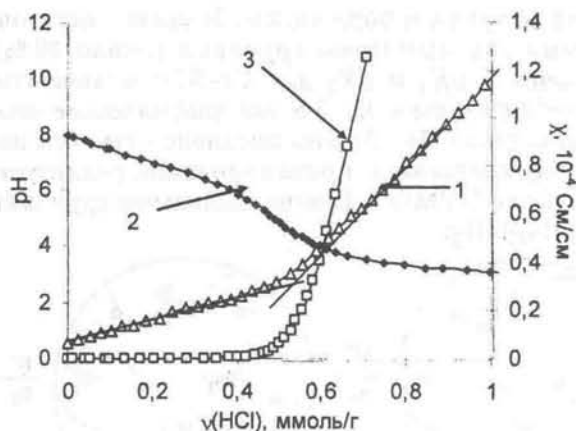


Рис. 2. Кривые кондуктометрического (1), потенциометрического (2) титрования образца 5 и обработка кривой рН-метрического титрования по методу Грана (3).

проводность суспензии, которая практически не изменяется вплоть до достижения точки эквивалентности (рис. 2, кривая 1). При дальнейшем добавлении кислоты она накапливается в растворе, резко увеличивая его электропроводность. В отличие от кривой кондуктометрического титрования кривая рН-потенциометрического титрования (рис. 2, кривая 2) имеет несколько перегибов, что может указывать на присутствие нескольких типов функциональных групп, различающихся по основности [5]. Но перегибы на кривой титрования выражены нечетко, что затрудняет определение точки эквивалентности. Для ее нахождения кривую титрования удобно обработать по методу Грана [16]. Такое представление кривой (рис. 2, кривая 3) позволяет определить общее количество основных центров для всех изученных ПУМО и ХМК. Рассчитанные по данным кондуктометрического и рН-потенциометрического титрования концентрации функциональных групп приведены в табл. 3.

Из данных рН-потенциометрического и кондуктометрического титрования ПУМО были построены изотермы адсорбции (рис. 3), кривые которых имеют существенные различия, хотя обе относятся к L-форме. Кривые, полученные на основании кондуктометрических измерений, в отличие от рН-потенциометрических имеют выраженный перегиб. Расчет сорбционной емкости по изотермам показал, что она соответствует концентрации функциональных групп (табл. 3). Это согласуется с ранее полученными результатами для ХМК [7], что может свидетельствовать о взаимодействии соляной кислоты с амина-

пропильными группами ПУМО без разрушения органокремнеземной матрицы.

Одним из основных моментов в исследовании кислотно-основных свойств является изучение протолитических равновесий и поиск соответствующих констант. Известно [17], что протолитические свойства функциональных групп, ковалентно связанных с матрицей кремнезема, по сравнению с их аналогами в растворе существенно отличаются. Процессы протонирования функциональных групп на носителе, независимо от того, это кремнезем, цеолит или ММС, проходят значительно сложнее, чем в гомогенной среде. Можно назвать много причин, оказывающих влияние на протолитические свойства функциональных групп, ковалентно связанных с неорганической кремнеземной матрицей. Среди них топография, геометрия и плотность размещения функциональных групп на поверхности (кластерное или равномерное), влияние остаточных силанольных групп, энергетическая неоднородность поверхности, уменьшение степени свободы ковалентно закрепленных функциональных групп. Такое количество факторов, влияющих на протолитические равновесия, свидетельствует о сложности их изучения, но необходимость поиска информации о них не вызывает сомнений.

Протолитические свойства ПУМО и ХМК были изучены на основании данных рН-потенциометрического титрования. Значения констант протонизации рассчитаны с учетом кинетических особенностей взаимодействий функциональных алкиламинов с кислотой и факторов, влияющих на ошибки эксперимента (табл. 3) [17]. Первое, на что можно обратить внимание, это уменьшение основности функциональных алкиламинов по сравнению с аналогичными в

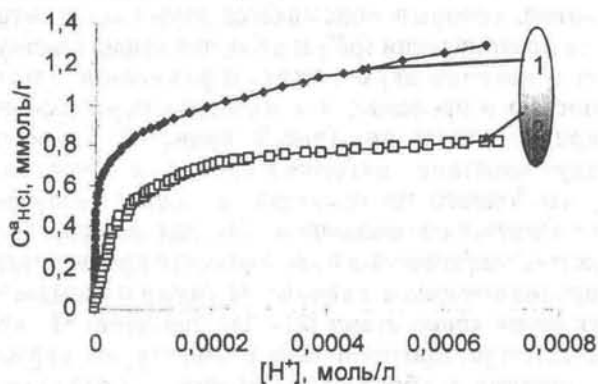


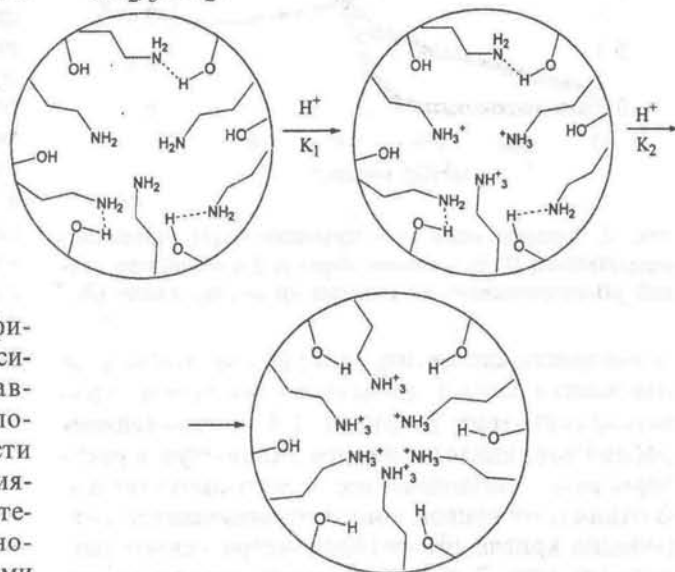
Рис. 3. Изотермы адсорбции для образца 4, полученные по данным рН-потенциометрического (1) и кондуктометрического (2) титрования.



растворе. На это указывают значения логарифмов констант протонизации аминогрупп на изученных образцах, имеющие меньшие величины (от 6.73 до 6.97 для  $pK_1$  и от 2.83 до 3.15 для  $pK_2$ ) по сравнению с  $pK$  пропиламина в растворе, равным 10.74 [20]. Если сравнить с аналогом на ХМК ( $C_3-NH_2$ ), то для ПУМО основность аминопропильных групп меньше, чем для ХМК. В то же время основность функциональных пропилендиаминных групп в ПУМО несколько больше по сравнению с аналогичными группами в А-Еп (табл. 3). Это может быть объяснено как относительно большим размером пор ПУМО (табл. 2), так и меньшей плотностью функциональных групп, размещенных на поверхности мезопор (табл. 3), несмотря на их большую концентрацию в ПУМО по сравнению с ХМК. Кроме того, для ХМК, которые обычно получают модифицированием кремнезема органотриалкоксиланами, в большинстве случаев присуще неравномерное (островковое или кластерное) расположение закрепленных групп на поверхности кремнезема. При этом возможно взаимное влияние соседних аминогрупп через сложную систему Н-связей между закрепленными аминогруппами, силанольными группами и молекулами воды. В случае же с ПУМО, полученными посредством золь-гель синтеза, по-видимому, функциональные группы распределяются на поверхности мезопор более равномерно и, поскольку плотность их размещения на единицу поверхности меньше, их взаимное влияние практически нивелируется.

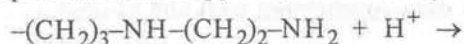
Другая особенность протонизации функциональных групп — двухстадийный процесс взаимодействия монодентатного алкиламина с кислотой, который описывается двумя константами протонизации ( $pK_1$  и  $pK_2$ ), что свидетельствует о наличии двух центров с различной основностью и проявляется в виде двух перегибов на кривой титрования (рис. 2, кривая 2). Наличие двух констант протонирования, а не одной, как у свободного пропиламина в водном растворе, не является неожиданным. Так, для аминов, ковалентно закрепленных на поверхности кремнезема, протолитическое равновесие также описывается двумя константами [21—24]. Значению  $pK_1$  соответствует протонирование аминогрупп, не участвующих в образовании Н-связей с силанольными группами (их около 60 %) или же образующих слабые Н-связи с молекулами адсорбированной воды, а  $pK_2$  — аминогрупп, находящихся непосредственно у поверхности кремнезем-

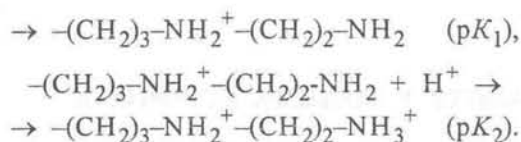
ной матрицы и образующих Н-связи с остаточными силанольными группами (около 40 %). Значения  $pK_1$  и  $pK_2$  для  $C_3-NH_2$  отличаются приблизительно на 3.5 логарифмические единицы (табл. 3). Можно предположить, что подобный механизм протонирования реализуется и для ПУМО с функциональными группами  $-(CH_2)_3NH_2$ :



Сравнительный анализ констант  $pK_1$  и концентраций функциональных групп, характеризующих количество групп на единицу поверхности ( $C_L$ , моль/м<sup>2</sup>) для ПУМО с пропиламинными группами (табл. 3), позволил установить между ними прямую корреляцию, которая может быть описана следующим аппроксимационным уравнением:  $pK_1 = 0.27 \cdot C_L + 6.6$ . Ранее для ХМК также была обнаружена линейная зависимость между  $pK_1$  и плотностью закрепленных первичных аминов на поверхности кремнезема [17]. К сожалению, для вторичных аминов подобный корреляционный анализ из-за ограниченного числа синтезированных образцов ПУМО с пропилендиаминными группами провести не удается. Хотя такой анализ для ХМК с такими же привитыми группами проводился и было установлено, что, в отличие от  $pK_1$ , величины констант  $pK_2$  не зависят от концентрации закрепленных групп [25].

Наличие двух констант протонизации у образцов с закрепленными этилендиаминными группами свидетельствует о ступенчатом характере присоединения протонов. Сначала протонируется вторичная аминогруппа, а затем первичная:





Как и в случае с  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$ , закрепление на поверхности снижает основность  $-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}-$   $(\text{CH}_2)_2\text{-NH}_2$  по сравнению с незакрепленным ( $\text{p}K_1=10.04$  и  $\text{p}K_2=7.22$  [26]) на 3 логарифмические единицы.

Таким образом, в данной работе на основании ранее разработанной методики [9] были синтезированы ПУМО с высокой степенью упорядоченности и различным содержанием алкил-аминных функциональных групп на внутренней поверхности мезопор, исследованы их структурно-сорбционные и протолитические свойства. Также проведен сравнительный анализ ПУМО с аналогичными ХМК. Полученные результаты свидетельствуют о существенном влиянии строения кремнеземной матрицы на протолитические свойства этих веществ и в дальнейшем позволят целенаправленно получать новые материалы на основе ПУМО.

**РЕЗЮМЕ.** Методом золь-гель синтезу в присутності цетилтриметиламоній броміду одержані періодично впорядковані мезопористі органокремнеземи (ПВМО) типу МСМ-41 із різним вмістом алкіламінінх функціональних груп на внутрішній поверхні мезопор і високим ступенем впорядкованості. Методами РФА, ІЧ-спектроскопії з Фур'є-перетворенням, сорбційних вимірювань по нітрогену, а також рН-потенціометричного та кондуктометричного титрування вивчено їх склад, структурно-сорбційні характеристики та протолітичні властивості.

**SUMMARY.** Periodically ordered mesoporous organosilicas (POMO) with MCM-41-type architectures and different contents of alkylamine functional groups on the inner surface of mesopores with fine ordering have been obtained by sol-gel method with cetyltrimethylammonium bromide as surfactant. Their composition, structurally-sorption characteristic and protolytic properties were determined using XRD, Fourier transform infrared spectroscopy,  $\text{N}_2$  sorptometry, pH-potentiometric and conductometric tit-ration. It was demonstrated that these materials are characterized by large pore volume and specific surface area in comparison with chemically modified silica (CMS).

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского  
НАН Украины, Киев  
Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

1. Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Beck J.S. // Nature. -1992. -359. -P. 710.
2. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1992. -114, № 27. -P. 10834—10843.
3. Trong O. D., Desplandier-Giscard D., Damunah C., Kalia-guine S. // Appl. Catal. A: General. -2001. -222. -P. 299—357.
4. Asefa T., Yoshina-Ishii C., MacLachlan J., Ozin G.A. // J. Mater. Chem. -2000. -10. -P. 1751—1755.
5. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. -М.: Изд-во физ.-мат. лит., 2003.
6. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -К.: Наук. думка, 1991.
7. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземи: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
8. Stein A., Melde B.J., Scroden R.C. // Adv. Mater. -2000. -12, №.19. -P. 1403—1419.
9. Пат. 62330А України. -Опубл. 15.12.2003.
10. Burkett S.L., Sims S.D., Mann S. // Chem. Commun. -1996. -№.11. -P. 1367, 1368.
11. Jaroniec C.P., Gilpin R.K., Jaroniec M. // J. Phys. Chem. B. -1997. -101. -P. 6861—6866.
12. Зайцев В.М., Олійник В.Д., Скопенко В.В. // Укр. хім. журн. -1999. -65, № 2. -С. 81—84.
13. Cheng C.F., He H., Zhou W., Klinowski J. // Chem. Phys. Lett. -1995. -244. -P. 117.
14. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. -М.: Мир, 1970.
15. Storck S., Bretiger H., Maier W.F. // Appl. Catal., A: General. -1998. -174. -P. 137—146.
16. Физико-химические методы анализа / Под ред. В.Б. Алесковского. -Л.: Химия, 1988.
17. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
18. Brunauer S., Deming L.S., Teller E. // Amer. Chem. Soc. -1942. -62. -P. 1723.
19. Худякова Т.А., Крешков А.П. Кондуктометрический метод анализа. -М.: Высш. шк., 1975.
20. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. -Vol. 1—5. -New York; London: Plenum Press, 1974—1983.
21. Etienne M., Walcarius A. // Talanta. -2003. -59. -P. 1173—1188.
22. Зайцев В.М., Печений О.Б., Олійник В.Д., Бударин В.Л. // Вісн. Київськ. ун-ту. -1998. -Вип. 35. -С. 34—39.
23. Zaitsev V.N., Oleynik V.D. // J. Adsorption Science & Technology. -1999. -17, № 1. -P. 65—71.
24. Oleynik V.D., Budarin V.L., Zaitsev V.N. // Functional materials. -2000. -7. № 4(2). -P. 855—858.
25. Холин Ю.В., Мерный С.А., Зайцев В.Н. // Журн. физ. химии. -1996. -70, № 6. -С. 1101—1107.
26. Martell A.E., Smith R.M. Critical Stability Constants. -Vol. 1—5. -New York; London: Plenum Press, 1974—1983.

Поступила 06.06.2005