

1. Скопенко В.В. // Тез. докл. XXI междунар. Чугаевской конф. по координац. химии. -Киев, 2003. -С. 20, 21.
2. Dobashi T.S., Parker D.R., Grubbs E.J. // J. Amer. Chem. Soc. -1977. -**99**, № 16. -P. 5382—5387.
3. Распертова И.В., Жигалко М.В., Шишкин О.В., Лампека Р.Д. // Журн. структур. химии. -2003. -**44**, № 6. -С. 1161—1164.
4. Распертова И.В., Осецька О.В., Лампека Р.Д. // Докл. АН України. -2002. -С. 144—147.
5. Tufariello J.J. 1.3-Dipolar Cycloaddition Chemistry. -New York: J. Wiley, 1984. -P. 83.
6. Синтез органических препаратов. Сб. 8. -М.: Изд-во иностр. лит., 1958. -С. 44.
7. Дорошук Р.О., Хоменко Д.М., Лампека Р.Д. // Вісн. Київ. ун-ту. Сер. хім. -2005. -Вип. 42. -С. 14, 15.
8. North A.C.T., Phillips D.C., Mathews F.S. // Acta Crystallogr. (A). -1968. -**24**, № 2. -P. 351—359.
9. Sheldrick G.M. SHELXS97. Program for the Solution of Crystal Structure. -University of Gottingen, Germany, 1997.
10. Sheldrick G.M. SHELXL97. Program for the Refinement of crystal Structures. -University of Gottingen, Gottingen, Germany, 1977.
11. Общая органическая химия / Под. ред. Д. Бартона и У.Д. Оллиса. Т. 9. Кислородсодержащие, серусодержащие и другие гетероциклы / Под. ред. П.Г. Сэмса. -Пер. с англ. / Под. ред. Н.К. Кочеткова. -М.: Химия, 1985.
12. Kouba J.K., Wreford S.S. // Inorg. Chem. -1976. -**15**, № 6. -P. 1463—1465.

Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка

Поступила 23.10.2005

УДК 541.183

Н.И. Ермохина, В.И. Литвин, В.Г. Ильин, П.А. Манорик

ТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ МЕЗОПОРИСТОГО ДИОКСИДА ТИТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С КРАУН-ЭФИРАМИ

Золь-гель методом с использованием тетрабутоксид титана и комплексов натрия с краун-эфирами в качестве структуронаправляющих агентов получены и охарактеризованы образцы термически устойчивого мезопористого диоксида титана с различным содержанием анатаза.

С тех пор, как в 1992 году были синтезированы кремнеземные мезопористые молекулярные сита типа MCM-41 [1], использование различных ПАВ и амфифильных блоксополимеров в качестве темплатов для формирования мезопористых структур перенесено в область получения мезопористых металлоксидов, в том числе и TiO_2 [2—10]. Мезопористый диоксид титана привлекает особое внимание исследователей, поскольку материалы на его основе интересны не только как адсорбенты, но и как высокоактивные (фото)катализаторы и др.

Ставшие традиционными маршруты синтеза мезоструктур включают образование гибридных интермедиатов (мезофаз) I класса [7]. Органическая и неорганическая компоненты в них слабо связаны между собой посредством водородных связей, ван-дер-ваальсовых или электростатических сил. Сравнительно недавно возникший подход с использованием лиганд-ассистирующего темплатирования основывается на химическом взаимодействии (ковалентном, ион-ковалентном или Льюисовском кислотно-основном) между неор-

ганическим предшественником и комплексообразующими группами органического реагента [7], то есть обеспечивает формирование гибридных мезофаз II класса. В частности, такой подход использован [11] для получения новых гибридных органо-неорганических материалов на основе производных дибензо-18-краун-6, которые "ковалентно вшиты" в неорганическую матрицу посредством двух или четырех Si-C связей.

Вместе с тем данные о темплатирующем действии краун-эфиров (образование гибридных интермедиатов I класса) при синтезе мезопористых материалов в литературе отсутствуют. В этой связи несомненный интерес представляют эксперименты по синтезу цеолита типа EMT [12, 13]. Впервые EMT был получен Дельпрато и сотрудниками [12] с использованием 18-краун-6 в качестве темплата, который играет в процессе образования цеолита ключевую структуронаправляющую роль в форме $[Na-18-краун-6]^+$ комплекса. Сан и сотрудники [13] усовершенствовали методику синтеза, кардинально изменив свойства растворителя введением в традиционную реакцион-

© Н.И. Ермохина, В.И. Литвин, В.Г. Ильин, П.А. Манорик, 2007

ную смесь небольших количеств ПАВ различной природы. "Новый" ЕМТ, с частицами меньшего размера, оказался более активным катализатором реакции алкилирования бутана бутенами.

Цель настоящей работы — выяснение возможности и особенностей синтеза мезопористого диоксида титана различной текстуры и фазового состава с использованием тетрабутоксид титана (ТВОТ) и комплексов натрия с дибензо-18-краун-6 (DB18C6) или дибензо-24-краун-8 (DB24C8) в качестве темплатирующих реагентов.

Рассчитанное количество комплекса $[\text{Na}(\text{DB18C6})\text{Cl}]$ (или $[\text{Na}(\text{DB24C8})\text{Cl}]$) нагревали до 50°C в *n*-бутиловом спирте, интенсивно перемешивая до полного растворения комплекса, и охлаждали раствор до комнатной температуры. Затем добавляли навеску хлорида лантана $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и растворяли аналогичным образом. После полного растворения всех компонентов медленно, при интенсивном перемешивании, по каплям добавляли в реакционную смесь раствор ТВОТ в *n*-бутиловом спирте (1:2). Далее использовали два варианта гидролиза: "медленный" — влагой воздуха и "кислый" — спиртовым раствором 4 н. соляной кислоты. В случае "медленного" гидролиза реакционную смесь интенсивно перемешивали в течение 3 ч на воздухе. При "кислом" гидролизе после перемешивания (1 ч) на воздухе в реакционную смесь медленно, по каплям добавляли спиртовый раствор 4 н. HCl и перемешивали до образования геля. Реакционную смесь оставляли открытой под стеклянным колпаком (во влажной атмосфере) до тех пор, пока не прекращалось увеличение слоя осадка; в случае "кислого" гидролиза образовавшийся гель выдерживали (старели) в течение двух недель. Гидротермальной обработке (ГТО) при 100 и 175°C подвергали свежесинтезированные осадки (гели), не отделяя их от маточного раствора.

Осадок отделяли декантацией от маточного раствора и сушили в чашке Петри на воздухе, а затем при 90°C в течение 1 ч.

Темплат удаляли из части образцов экстракцией горячим этиловым спиртом, в остальных случаях — кальцинированием на воздухе при 350 или 500°C в течение 4 ч.

При синтезе использовали различные соотношения реагентов: темплат/ТВОТ варьировали в пределах $0.01\text{--}0.2/1$, $\text{La}^{3+}/\text{ТВОТ}$ — $0.01\text{--}0.017/1$, $\text{HCl}/\text{ТВОТ}$ — $0.015/1$, $\text{H}_2\text{O}/\text{ТВОТ}$ — либо $0.06/1$, либо гидролиз осуществляли влагой воздуха.

Параметры пористой структуры полученных образцов рассчитывали (метод БЭТ) по изотер-

мам адсорбции паров метилового спирта. Диаметр пор (D) оценивали по дифференциальным кривым распределения объема пор по размерам, а средний диаметр пор рассчитывали по формуле $D_{\text{ср}} = 4V_S/S_{\text{уд}}$ где V_S — суммарный объем пор, $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность.

Для анализа пространственной структуры образцов использовали дифрактометр ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$). Относительное содержание анатаза в образцах оценивали по интенсивности его рефлекса при $2\theta = 25.4^\circ$. В качестве образца сравнения использовали TiO_2 Degussa, P25, содержащий анатаз и рутил в соотношении 3:1.

Результаты, представленные в табл. 1, позволяют выявить некоторые особенности влияния условий синтеза на текстуру полученных образцов диоксида титана. Так, увеличение исходной концентрации темплата приводит к росту $S_{\text{уд}}$ продукта (образцы 1 и 2). Использование DB24C8 вместо DB18C6 (образцы 3 и 4) практически не влияет на характеристики образца при использованной концентрации темплатов.

С целью повышения эффективности темплатирующего действия комплекса краун-эфира при невысоких его концентрациях использовали вспомогательную роль небольших добавок ПАВ, то есть способ, уже упомянутый выше [13]. Так, добавка цетилтриметиламмоний бромид (0.2 СТМАВr по отношению к комплексу крауна, в молях) приводит (образец 10) к заметному увеличению объема и среднего диаметра пор (приблизительно 30 %). Механизм влияния ПАВ в этом случае сложен и требует дополнительных исследований. Вместе с тем, возможно, что наблюдаемый эффект связан, в первую очередь, с разрушающим влиянием СТМАВr на сольватную оболочку вокруг комплекса крауна. Это облегчает доступ донорных атомов краун-эфира к структурообразующим титансодержащим фрагментам, из которых впоследствии формируется остов титанооксидной мезофазы.

Для повышения термической устойчивости мезоструктурных материалов успешно используется введение незначительных количеств редкоземельных катионов Ce^{3+} и La^{3+} [5, 14]. Сопоставление текстурных характеристик (табл. 1) свидетельствует о преимуществе образцов, при синтезе которых в реакционную смесь вводили хлорид лантана. Роль катионов La^{3+} в стабилизации структуры мезопористых TiO_2 и Al_2O_3 авторы упомянутых работ объясняют внедрением La^{3+} в каркас оксидной системы и упрочением, в результате координационного взаимодействия с ионами кислорода оксида. Как видно из табл. 2 (образцы

Т а б л и ц а 1

Условия получения и текстурные характеристики детемплатированных образцов

Номер образца	Темплат *	Темплат/ ТВОТ	La ³⁺ / ТВОТ	Условия гидролиза	t, °C	S _{уд'} м ² ·г ⁻¹	V _s , см ³ ·г ⁻¹	D _{ср} , Å	Продукт
		моль							
1	А	0.1	—	Влага воздуха	27	382	0.33	36	Осадок
				ГТО (70 ч)	100	149	0.30	81	
2	А	0.2	—	Влага воздуха	27	556	0.32	24	„
				ГТО (45 ч)	175	135	0.40	120	
4	В	0.06	—	Влага воздуха	17	212	0.11	21	„
				ГТО (45 ч)	175	137	0.42	123	
5	А	0.06	0.010	Влага воздуха	50 (3 ч), 17	180	0.25	56	Гель
				ГТО (24 ч)	100	161	0.50	124	
6	А	0.06	0.010	4 н. НСl (0.4 мл)	17	447	0.28	25	„
				ГТО (45 ч)	175	243	0.39	64	
7	А	0.06	0.010	Влага воздуха	17	516	0.63	49	Осадок
				ГТО (45 ч)	175	150	0.53	142	
8	А	0.08	0.017	Влага воздуха	17	697	0.81	46	Осадок
				ГТО (45 ч)	175	302	0.4	53	
9	С	0.01	—	4 н. НСl (0.4 мл)	17	228	0.25	44	Гель
10	А	0.1	0.017	Влага воздуха	17 (3 ч), 30	469	0.23	20	„
				ГТО (24 ч)	100	214	0.25	47	
11	В	0.08	0.017	Влага воздуха	23	520	0.34	26	Осадок
				ГТО (48 ч)	175	163	0.44	108	

* А — темплат [Na(DB18C6)]Cl, В — темплат [Na(DB24C8)]Cl, С — темплат DB18C6.

14 и 15), введение La³⁺ приводит к заметному (почти на треть) возрастанию S_{уд} после кальцинирования при 500 °C, а также увеличению объема пор без изменения их размера. Аналогичное влияние La³⁺ отмечено при стабилизации мезопористого Al₂O₃ [14]. Представляется, что роль катионов La³⁺, по крайней мере в присутствии краун-эфира (или его комплекса с Na⁺), более существенна еще и вследствие образования комплекса краун-эфира с лантаном, в котором фиксируется как определенная конформация макроциклического кольца, так и пространственная организация донорных атомов лиганда, взаимодействующих с C≡Ti-OH группами. При этом изменяется взаимное расположение гидрофобных бензольных колец лиганда, образующих (при концентрациях лиганда больших 1·10⁻³ М) стэкинг-аддукты, что приводит к из-

менению прочности и размеров последних. Такие стэкинг-аддукты вносят, по-видимому, существенный вклад в структуронаправляющее действие краун-эфира и его комплексов с натрием. Образ-

Т а б л и ц а 2

Текстурные характеристики образцов мезопористого TiO₂, полученных гидротермальной обработкой и кальцинированием образца 10 при различных температурах

Номер образца	Температура, °C		S _{уд'} м ² ·г ⁻¹	V _s , см ³ ·г ⁻¹	D _{ср}	D'	Содержание анатаза, %
	ГТО (24 ч)	кальцинирования (4 ч)					
12	—	500	90	0.17	75	50	50
13	100	350	115	0.20	70	38	35
14	100	500	96	0.21	88	72	75
15*	100	500	75	0.19	104	72	50
16	175	350	141	0.42	119	72	70
17	175	500	130	0.45	137	92	90

* Образец получен в отсутствие добавки LaCl₃·7H₂O.

цы, представленные в табл. 1, сохраняют стабильность при длительном хранении после удаления темплата экстракцией горячим этанолом.

Интересно сравнить влияние условий гидролиза в процессе синтеза (табл. 1) на текстуру продукта. Величины $S_{уд}$, объема и диаметра пор образца 7 (осадок), полученного в естественных условиях гидролиза влагой воздуха, выше, чем образца 6 (гель), полученного в присутствии HCl. Однако после ГТО $S_{уд}$ образца 6 значительно выше, а объем и диаметр пор ниже соответствующих параметров образца 7.

Нагревание реакционной смеси до 50 °С в течение 3 ч на второй стадии синтеза (через 1 ч после смешения реагентов) оказывает заметное влияние на параметры конечного продукта. Так, образец 5 (в отличие от образца 7) представляет собой гель со значительно меньшей величиной удельной поверхности, но большим диаметром пор.

На рис. 1, б (кривые 1, 2) представлены дифрактограммы образца 10 до и после ГТО при 175 °С. Очевидно, что в процессе ГТО происходит образование анатаза, содержание которого в образцах изменяется от 30 до 70 %. Размер частиц, рассчитанный для ряда образцов по уравнению Шеррера, составляет 6–10 нм. Наблюдаемый значительный рост размера пор образцов (табл. 1) показывает, что мезопористый диоксид титана может быть существенно реструктуризован в процессе ГТО в присутствии темплата. Кальцинирование способствует кристаллизации анатаза в образцах TiO₂ (рис. 1, б, кривые 3, 4). Как следует из сопоставления текстурных характеристик образцов (табл. 2), формирование, совершенствование и стабилизация мезопористой структуры TiO₂ происходит именно в процессе ГТО, причем наиболее полно при 175 °С, а последующее кальцинирование приводит к более пол-

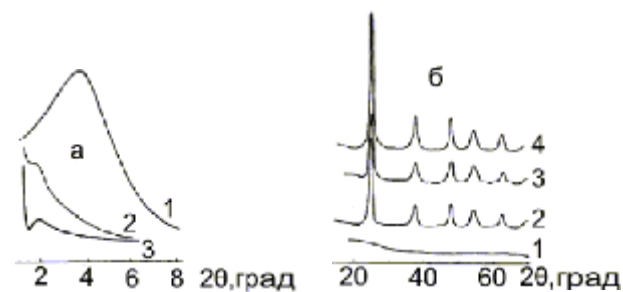


Рис. 1. Дифрактограммы образцов мезопористого TiO₂: а — образцы 1 (1) и 9 (2) до ГТО, образец 14 (3); б — образец 10 до (1) и после (2) ГТО (175 °С, 45 ч), образцы 12 (3) и 17 (4).

ной кристаллизации (и, возможно, завершению процесса кристаллизации в данных условиях). Этим объясняются столь значительные отличия в характеристиках образцов 12 и 17.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции метанола детемплатированными образцами. IV тип изотерм (с петлями гистерезиса Н1- и Н2-типов) и относительно узкое распределение объема пор по размерам являются характерными признаками

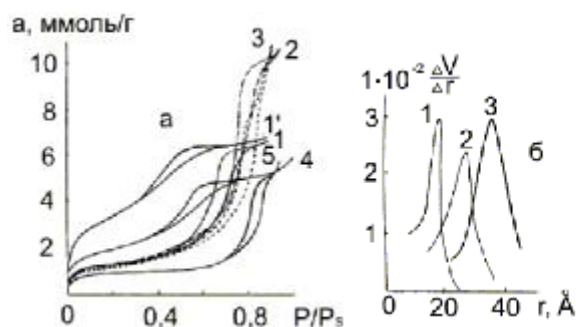


Рис. 2. Изотермы адсорбции метанола: а — образец 1 до (1') и после (1) ГТО (100 °С, 70 ч), образец 5 (2) после ГТО (100 °С, 24 ч), 7 (3) после ГТО (175 °С, 45 ч), образцы 9 (4) и 14 (5); б — кривые распределения объема пор по радиусам для образцов 1 (1), 9 (2) и 14 (3).

типичных мезопористых структур (такие изотермы наблюдали в работах [4, 5, 7–9, 15]). Вертикальная тенденция в положении адсорбционных ветвей в петлях гистерезиса (для образцов после ГТО), смещение их в сторону более высоких значений P/P_s показывает, что полученные материалы обладают достаточно однородной пористой структурой. Мезопоры в анатазсодержащих образцах могут возникать вследствие определенного характера агрегации частиц TiO₂. Форма десорбционной ветви петли гистерезиса позволяет предполагать частичное блокирование пор. В работе [9] нами была показана возможность образования в присутствии краун-эфира стабильных мезофаз, обладающих нанопериодической пространственной организацией. Дифрактограммы, представленные на рис. 1, а, свидетельствуют о некотором упорядочении и определенной пространственной организации частиц при агрегировании в использованных условиях синтеза мезопористого диоксида титана. Мезофазы TiO₂ с подобной структурой, сформированные в присутствии амфифильных блоксополимеров, описаны в работах [7, 10].

Из трех кристаллических фаз диоксида титана (рутил, анатаз, брукит) анатаз проявляет наи-

большую фотокаталитическую активность. Предложенный подход к темплатному синтезу мезопористого TiO_2 , основанный на эффекте темплатирования комплексом натрия с краун-эфиром, позволяет получать новые материалы, которые по своим текстурным характеристикам не уступают, а в ряде случаев и превышают уже известные [5, 8, 10]. Существенно также, что этот способ может быть особенно перспективен для направленного синтеза наноразмерного анатаза с разнообразной текстурой и высокоэффективных фотокатализаторов на его основе.

РЕЗЮМЕ. Золь-гель методом з використанням тетрабутоксиду титану та комплексів натрію з краун-ефірами як структуро-спрямовуючих агентів одержано та охарактеризовано зразки термічно стійкого мезопористого діоксиду титану з різним вмістом анатазу.

SUMMARY. The samples of thermostable mesoporous TiO_2 with various anatase contents were obtained and characterized by sol-gel method with using of titanium tetrabutoxide and complexes of sodium with crown-ester as the structure-directing agents.

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского
НАН Украины, Киев

Поступила 31.05.2005

УДК 661.183.2+541.128.13

В.К. Яцимирский, Л.Н. Гомонюк, Т.Н. Безуглая, В.Е. Дюк

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО КИСЛОТНЫМИ ГРУППАМИ

Получены образцы и исследованы физико-химические свойства косточкового активированного угля (КАУ), содержащего различные кислотные центры на поверхности. Исследованы каталитические свойства данных систем в реакции дегидратации изопропилового спирта в газовой фазе. Изучено влияние предварительной окислительной обработки КАУ на каталитическую активность образцов. Установлено, что каталитическая активность изученных систем зависит от концентрации и природы кислотных центров, а также в ряде случаев — от предварительной окислительной обработки поверхности КАУ.

Активированный уголь (АУ) является широко распространенным углеродным материалом, применение которого обусловлено достаточно большой удельной поверхностью, развитой пористой структурой, а также наличием различных функциональных групп, способных к химическим превращениям [1]. Структуру поверхности, а также ко-

1. Beck J.S., Vartuli J.C., Roth W.J. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1992. -**114**, № 27. -P. 10834—10843.
2. Yang P., Zhao D., Margoleze D.I. et al. // Chem. Mater. -1999. -**11**, № 10. -P. 2813—2826.
3. Antonelli D.M., Ying I.Y. // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. -1995. -**37**, № 18. -P. 2014—2017.
4. Lee B., Lu D., Kondo J.N. et al. // Chem. Commun. -2001. -№ 20. -P. 2118, 2119.
5. Yue Y., Gao Z. // Ibid. -2000. -№ 18. -P. 1755, 1756.
6. Cassiers L., Linszen T., Meynen V. et al. // Chem. Comm. -2003. -P. 1178.
7. Galo, Soler-Illia A.A., Scolan E. et al. // New J. Chem. -2001. -**25**. -P. 156—165.
8. Yu J. C., Yu J., Ho W. et al. // Chem. Commun. -2001. -№ 19. -P. 1942, 1943.
9. Литвин В.И., Маковская Т.Ф., Цырина В.В. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -**36**, № 4. -С. 251—256.
10. Tian B., Yang H., Liu X. et al. // Chem. Commun. -1999. -№ 17. -P. 1824, 1825.
11. Dubois G., Reye C., Corriu R.J.P. et al. // J. Mater. Chem. -2000. -**10**. -P. 1091—1098.
12. Feijen E.J.P., De Vadder K., Bosschaerts M.H. et al. // J. Amer. Chem. Soc. -1994. -**116**. -P. 2950—2957.
13. Sun J., Sun M., Cong. Nie et al. // Chem. Commun. -1999. -№ 24. -P. 2459, 2560.
14. Zhang, W., Pinnavaia T. I. // Ibid. -1998. -№ 11. -P. 1185, 1186.
15. Zhu H., Zones D.J., Zajak I. et al. // Ibid. -2001. -№ 24. -P. 2568, 2569.

личество и природу функциональных поверхностных групп можно изменять, что позволяет получать перспективные материалы для адсорбции и катализа с заданными свойствами [2]. Развивающимся направлением в химии поверхности АУ является создание на поверхности кислотных центров, которые катализируют целый ряд техно-

© В.К. Яцимирский, Л.Н. Гомонюк, Т.Н. Безуглая, В.Е. Дюк, 2007