

## Thermochemical Methods for the Characterization of the Organosilicas with Immobilized Aminophosphonic Acid

L.S. Kostenko, S. A. Alekseev, V. N. Zaitsev\*

Taras Shevchenko National University of Kyiv, 62A Volodymyrska Street, City of Kyiv, Ukraine, 01601;  
\*e-mail: vnzaitsev@gmail.com

Received: March 25, 2015; Accepted: July 15, 2015

*Influence of grafted group structure onto the thermal stability was studied for aminoalkylphosphonic acids grafted on SiO<sub>2</sub> (SiO<sub>2</sub>-APA) by means of thermal analysis (TA), differential scanning calorimetry and temperature-programmed desorption mass-spectrometry (TPD-MS). Four samples of silica with covalently attached alkylaminophosphonic acids (APA) having various complexing fragments were selected for the investigation. According TA greatest weight loss is observed at  $t = 250-400$  °C for the samples with bulky radicals in  $\alpha$ -carbon atom of the grafted molecule. Thermal stability of unsubstituted aminophosphonic acids is significantly higher compared to the other APA studied. From TPDMS data it was demonstrated that during the thermal decomposition of APA-SiO<sub>2</sub> immobilized phosphonic acid reacts with the silanol group of SiO<sub>2</sub>. As the result phosphorus moieties are absent in the mass spectra of samples during their thermal desorption. Aminodiphosphonic acid decomposes over a wide temperature range (300-700 °C) to form a mixture of low molecular weight products (mainly C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> hydrocarbons and ammonia). Substituted monophosphonic acids (2-hydroxybenzyl and 3-pyridyl) decompose with two distinct endothermic processes at 250-400 °C accompanied by the desorption of aromatic fragments followed by a high-temperature (450-600 °C) process of aminopropyl spacer decomposition.*

**Keywords:** modified silicas, aminophosphonates, TPDMS, thermal stability

## Термохимические методы изучения состава органокремнеземов с иммобилизованными аминокислотами

Л.С. Костенко, С.А. Алексеев, В. Н. Зайцев\*

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Толстого 12, Киев, 01601, Украина;  
\*e-mail: vnzaitsev@gmail.com

Поступила: 25 марта 2015 г; Принята: 15 июля 2015

*Методами термогравиметрии (ТГ), дифференциальной сканирующей калориметрии и температурно-программируемой десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС) изучена возможность применения термохимических методов анализа для изучения состава композитных органоинеральных материалов. Для исследования было выбрано четыре образца кремнеземов с ковалентно-закрепленными на его поверхности группами алкиламинофосфоновых кислот (АФК), имеющих различные комплексообразующие заместители. По данным ТГ наибольшая потеря массы наблюдается при  $t = 250-400$  °C для образцов, которые имеют объемные заместители возле  $\alpha$ -атома углерода привитой молекулы. Термическая устойчивость незамещенных аминокислотных кислот значительно выше по сравнению с другими изученными АФК. Исследование SiO<sub>2</sub>-АФК методом ТПДМС показало, что в ходе термического разложения фосфоновокислоты взаимодействуют с силанольными группами SiO<sub>2</sub>, в результате чего фосфорсодержащие фрагменты термодесорбции отсутствуют в масс-спектрах образцов. Разложение аминокислотных кислот происходит в широком температурном интервале (300-700 °C) с образованием смеси низкомолекулярных продуктов (в основном углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> и аммиак). Для замещенных монофосфоновокислот (2-гидроксибензил- и 3-пиридилфосфоновокислот) характерно два выраженных эндотермических процесса разложения: при 250-400 °C, в ходе которого десорбируются ароматические фрагменты, и при 450-600 °C, проходящим с разложениями аминокислотного спейсера.*

**Ключевые слова:** модифицированные кремнеземы, аминокислоты, ТПДМС, термическая устойчивость

Синтетические и биогенные фосфор-органические соединения и материалы на их основе широко используются в качестве компонентов огнезащитных добавок [1], при создании мембран топливных элементов [2, 3], поверхностных слоев и сорбционных материалов [4, 5]. Благодаря наличию стабильной С-Р связи они устойчивы к гидролизу, термическому разложению, фотолизу и радиолузу [6]. Комплексный характер органоминеральных материалов предъявляет специальные требования к изучению их свойств [7]. В частности, термические методы анализа с последующей масс-спектрометрической (МС) идентификацией летучих компонентов [8, 9] нашли применение для изучения характера взаимодействия феноксикарбоновых кислот с кремнезёмом [10], для мониторинга процессов, происходящих на поверхности катализаторов [11], для изучения состава привитого слоя органокремнезёмов [12, 13]. Для получения количественной информации метод температурно-программируемой десорбции с масс-спектрометрическим контролем (ТПДМС) часто дополняется термогравиметрическими исследованиями [14]. Ранее нами был получен ряд перспективных адсорбентов на основе органокремнезёмов с ковалентно-иммобилизованными аминокислотами ( $\text{SiO}_2$ -АФК) [15, 16], термохимические свойства которых не были изучены. В то же время показано, что материалы такого типа могут иметь повышенную термостабильность. Например, в работе [17] было показано, что кремнезём, функционализированный фосфонозой кислотой, устойчив до  $300^\circ\text{C}$  в атмосфере кислорода и до  $400^\circ\text{C}$  в азоте. В настоящем исследовании мы использовали три взаимно-дополняющие термохимические методы исследования – ТПДМС, дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и термогравиметрический анализ (ТГ), с целью изучения состава привитого слоя полученных материалов и процессов, происходящих на их поверхности при термохимическом воздействии.

### Экспериментальная часть

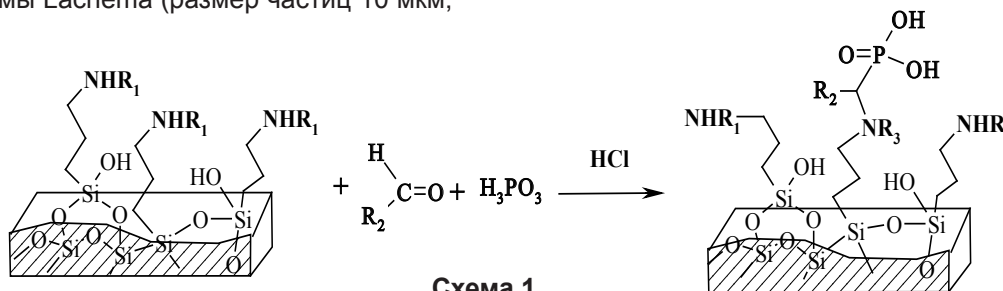
Для синтеза аминокремнезёмов использовали силикагель фирмы Merck (Silica Gel 60, размер частиц 0,066 - 0,25 мм,  $d_{\text{пор}}=6$  нм,  $S_{\text{БЕТ}}=500$  м<sup>2</sup>/г) и силасорб фирмы Lachema (размер частиц 10 мкм,

$S_{\text{БЕТ}}=200$  м<sup>2</sup>/г). Кремнезёмы, модифицированные алкиламинофосфоновыми кислотами ( $\text{SiO}_2$ -АФК), получали согласно методикам, описанным в [14]. Термохимические свойства были исследованы для образцов  $\text{SiO}_2$ -АФК, содержащих производные: N-метиламинофосфоновой (МАФК), аминокислотной (АДФК), (2-гидроксибензил) аминокислотной (ОБФК) и (3-пиридил)-аминокислотной (ПЭАФК) кислот, Схема 1. Концентрацию закрепленных функциональных групп ( $C_L$ , ммоль/г) на различных образцах  $\text{SiO}_2$ -АФК определяли по данным элементного анализа на фосфор. Один из образцов АДФК подвергали эндкеппингу, обрабатывая его гексаметилдисилазаном (АДФК/ $\text{CH}_3$ ).

Термические исследования  $\text{SiO}_2$ -АФК проводили на приборе SDTA/TGA851e и DSC1 (Mettler Toledo), температуру повышали со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  от  $30$  до  $700^\circ\text{C}$  и  $500^\circ\text{C}$ , соответственно. Разложение образцов проводили в токе аргона, используя навеску в 10-15 мг. ДСК калибровали относительно инертного образца  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , запаянного в алюминиевой капсуле. Исследования методом температурно-программируемой десорбционной масс-спектрометрии проводили в условиях линейного нагрева образца от  $20$  до  $800^\circ\text{C}$  со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  в вакууме ( $p < 10^{-3}$  Па). Анализ летучих продуктов термического разложения проводили с помощью масс-спектрометра МХ-7304А (Селми, Сумы) с ионизацией электронным ударом (70 эВ).

### Результаты и обсуждение

Образцы  $\text{SiO}_2$ -АФК получали фосфорилированием N-метил- ( $R_1=\text{CH}_3$ ), этилендиамин- ( $R_1=(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ) и амино- ( $R_1=\text{H}$ ) пропилкремнезёмов по реакции Кабачника – Филдса, в соответствии со схемой 1. Вследствие незначительного прохождения реакций на поверхности кремнезёмов, закрепленные слои исследуемых образцов кроме целевых аминокислотных групп содержат также остаточные аминопропильные группы. Значения степеней превращения (%) поверхностных функциональных аминогрупп в аминокислотные при прохождении реакции реакции Кабачника – Филдса для разных образцов  $\text{SiO}_2$ -АФК приведены в скобках на схеме 1.



МАФК:  $R_1=R_3=\text{CH}_3$ ;  $R_2=\text{H}$  (0.19 ммоль/г; 42%); АДФК:  $R_1=R_2=\text{H}$ ;  $R_3=\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$  (0.26 ммоль/г; 62%); ОБАФК:  $R_1=R_3=\text{H}$ ;  $R_2=\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$  (0.19 ммоль/г; 45%); ПЭАФК:  $R_1=(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2$ ;  $R_3=\text{H}$ ;  $R_2=\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  (0.14 ммоль/г; 35%).

Введение заместителей в молекулу аминокислот существенно влияет на их комплексообразующие, кислотно-основные [18,19] и, вероятно, термодимические свойства. Поэтому, для изучения были использованы образцы  $\text{SiO}_2$ -АФК, содержащие метильный, фенильный и гетероциклический заместители, моно и дифосфоновые кислоты.

Применение термодимических методов для изучения состава привитого слоя органокремнеземов основано на том, что сам

кремнеземный носитель термически инертен, а условия его дегидратации хорошо изучены. Поэтому, анализ особенностей термодимического поведения  $\text{SiO}_2$ -АФК дает возможность делать выводы о составе привитого слоя этого материала [10]. В частности, данные ТГ и ДСК анализа образцов  $\text{SiO}_2$ -АФК, приведенные на рис. 1, показывают, что при их нагревании в атмосфере аргона до  $700^\circ\text{C}$  потеря массы достигает 10-15% и, в основном, сопровождается двумя эндозффектами при  $100$  и  $350^\circ\text{C}$ .

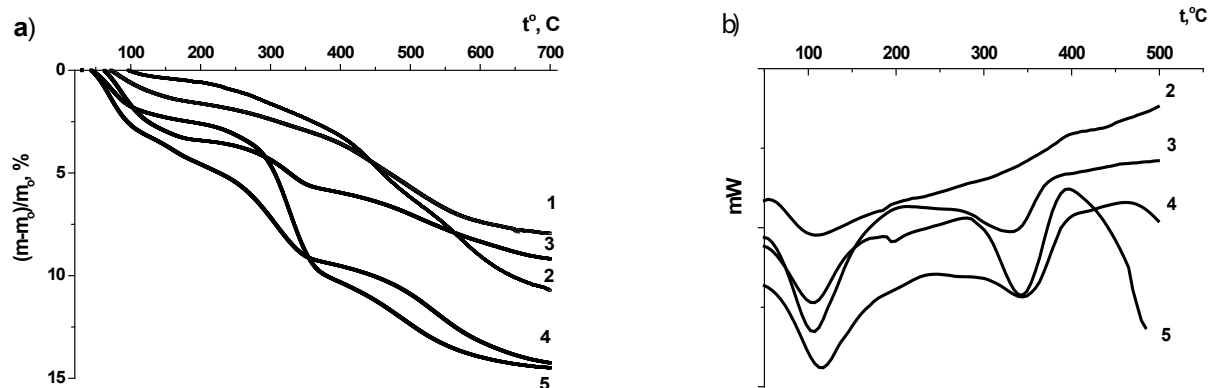


Рис. 1. Кривые ТГ (а) и ДСК (б) образцов: АДФК (1), АДФК/ $\text{CH}_3$  (2), МАФК (3), ОБАФК (4), ПЭАФК (5).

Очевидно, что низкотемпературный эндозффект отвечает за десорбцию воды с поверхности носителя [20-22], тогда как высокотемпературный соответствует началу термодеструкции органического слоя. Значение температуры, при которой наблюдается второй эндозффект ( $350^\circ\text{C}$ ) указывает на ковалентный характер иммобилизации органических молекул.

На термограммах образцов  $\text{SiO}_2$ -АФК наблюдаются сглаженные перегибы, которым соответствуют три участка: 1) до  $200^\circ\text{C}$ , 2) в пределах от  $250$  до  $450^\circ\text{C}$  и 3) выше  $500^\circ\text{C}$ . Как указывалось выше, при невысоких температурах с поверхности органокремнеземов удаляется физически адсорбированная вода. Именно поэтому, для образца АДФК/ $\text{CH}_3$  с частично гидрофобизированной поверхностью наблюдается почти в три раза меньшая потеря массы, чем для других  $\text{SiO}_2$ -АФК, содержащих на поверхности гидрофильные группы (АДФК, МАФК, ОБАФК, ПЭАФК). Низкое содержание воды на поверхности приводит к сглаживанию низкотемпературного

эндотермического эфффекта для образца АДФК/ $\text{CH}_3$  (рис. 1).

Как видно из рис. 1, на среднетемпературном участке термограмм ( $250$ - $400^\circ\text{C}$ ) для кремнеземов, содержащих массивные заместители у  $\alpha$ -атома углерода иммобилизированной аминокислоты (ОБАФК и ПЭАФК), потеря массы наибольшая. Для иммобилизированной аминокислоты (АДФК, АДФК/ $\text{CH}_3$ ) наблюдается значительно меньшее изменение массы. Образец МАФК, полученный из *N*-метиламинокремнезема, по величине потери массы в этом диапазоне температур занимает промежуточное положение. Таким образом, основной термолиз органического слоя образцов  $\text{SiO}_2$ -АФК начинается при температурах выше  $250^\circ\text{C}$ . Постоянство температурного интервала эндозффекта свидетельствует о близкой энергии разрыва связи и указывает на одинаковый механизм разложения всех монофосфоновых кислот через термическую диссоциацию связи  $\text{C-R}_2$  или  $\text{N-R}_1$ , схема 2.

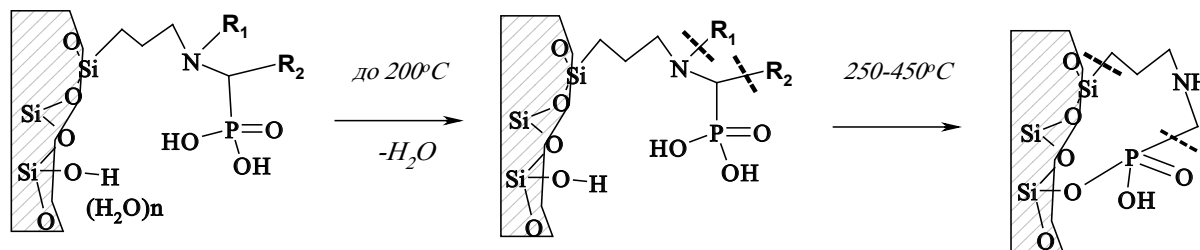


Схема 2

Незначительная потеря массы на ТГ и слабый тепловой эффект на ДСК для АДФК в среднетемпературном интервале позволяет сделать вывод, что в этом температурном интервале наблюдается дегидратация АДФК за счет образования сложного эфира фосфоновой кислоты и силанольных групп кремнезема по схеме 2.

Потеря массы образцами  $\text{SiO}_2$ -АФК при высоких температурах ( $t > 450^\circ\text{C}$ ) вероятнее всего связана с разрушением аминопропильных фрагментов, высокая термическая устойчивость которых в отсутствие окислителей показана в [13], а также карбонизацией остаточных органических групп. Большая, по сравнению со всеми остальными  $\text{SiO}_2$ -АФК, потеря массы образца АДФК/ $\text{CH}_3$  в высокотемпературном диапазоне (рис. 1а) может быть обусловлена разложением триметилсиланольных групп. Следует отметить, что при анализе кривых ТГ и ДСК нам не удалось зафиксировать какие-либо процессы, связанные с отщеплением фосфорсодержащих фрагментов. Например, кривые ТГ образцов АДФК и МАФК, имеющих две и одну фосфоновую группу, соответственно, различаются только в среднетемпературном интервале (рис. 1а), причем потеря массы образцом МАФК - больше. Поэтому можно предположить, что фосфоновые группы  $\text{SiO}_2$ -АФК в ходе термообработки не отщепляются, а взаимодействуют с силанольными группами с образованием эфира (схема 2).

Более детальную информацию о процессах

термического разложения привитого слоя дает исследование образцов  $\text{SiO}_2$ -АФК методом ТПДМС. При низких температурах ( $< 200^\circ\text{C}$ ) в масс-спектрах газообразных продуктов разложения детектируются ионы с  $m/z=16-18$  соответствующие молекулярному иону  $\text{H}_2\text{O}^+$  и его фрагментам. Согласно [12,21], на кремнеземах физически связанная вода десорбируется до  $120^\circ\text{C}$ , затем удаление воды проходит благодаря конденсации вицинальных силанольных групп ( $250^\circ\text{C}$  до  $350^\circ\text{C}$ ) и дегидроксилированию поверхности (после  $600^\circ\text{C}$ ). Десорбция воды наблюдается во всем интервале исследуемых температур и проходит в несколько этапов. Профиль удаления воды зависит от пористой природы кремнеземного носителя, а также за счет деструкции лиганда, содержащего гидроксильные группы и дегидратации силанольных групп. На макропористом силасорбе (АДФК и АДФК/ $\text{CH}_3$ ) десорбция воды достигает максимального значения при  $120^\circ\text{C}$  (рис. 2а), и затем проявляется в виде плеча при  $340-460^\circ\text{C}$ , что можно объяснить образованием в этих условиях Р-О-Si связи между фосфоновыми группами и силанольными группами поверхности кремнезема. Удаление воды на мезопористом силикагеле имеет два максимума: первый при  $100-105^\circ\text{C}$ , второй максимум выделения воды для силикагелей наблюдается при  $150^\circ\text{C}$  (ОБАФК) и более  $220^\circ\text{C}$  (ПЭАФК). Отщепление воды подтверждают результаты по первому эндозффекту на кривых ДСК и потерей массы на термограммах (рис. 1).

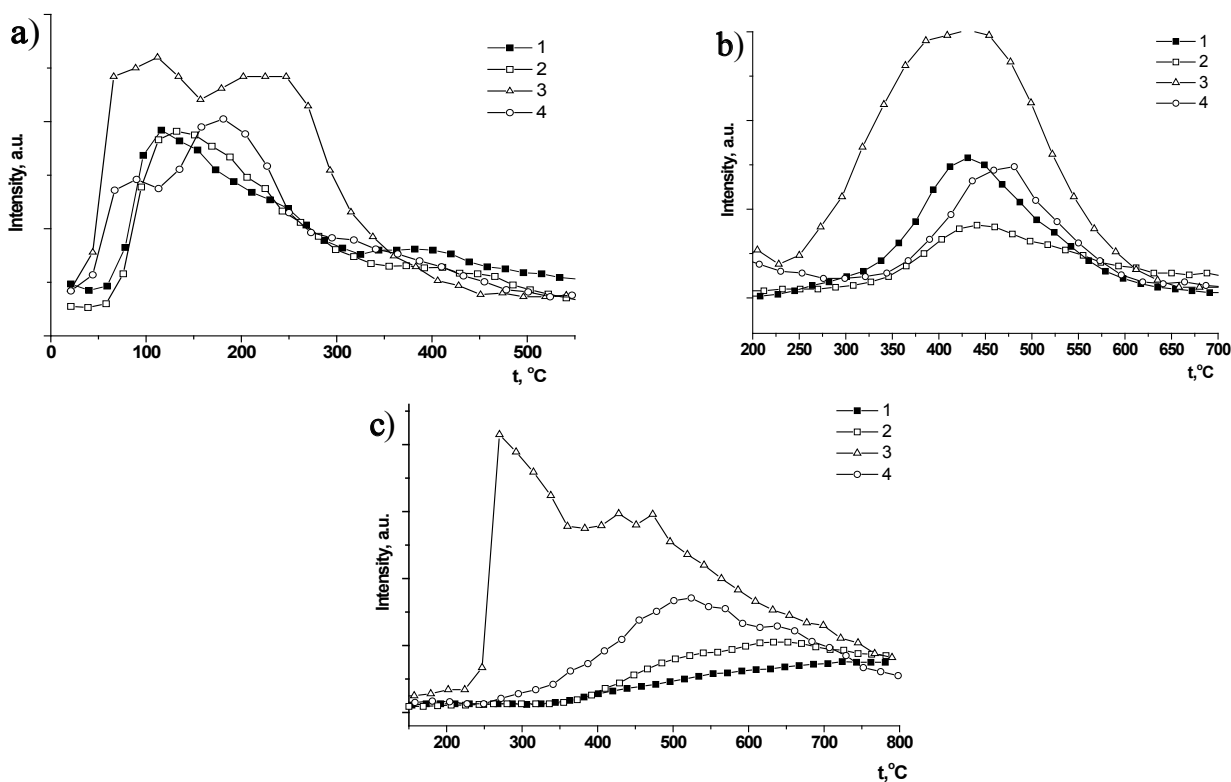
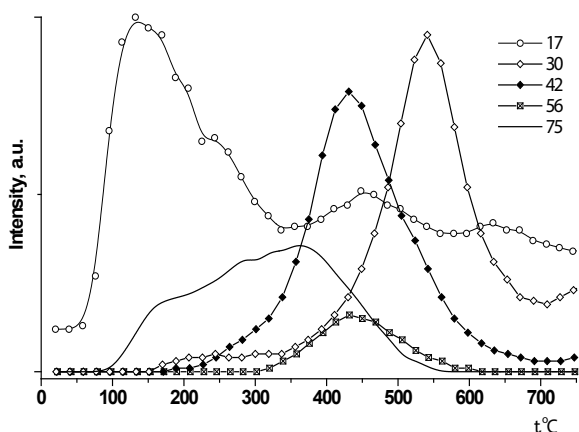


Рис. 2. Температурные зависимости интенсивности сигналов ионов  $m/z=18$  (а),  $m/z=42$  (б),  $m/z=16$  (с) в масс-спектрах продуктов разложения  $\text{SiO}_2$ -АДФК- $\text{CH}_3$  (1), АДФК (2), ПЭАФК (3), ОБАФК (4).

При повышении температуры в масс-спектрах продуктов термического разложения поверхностного полифункционального слоя  $\text{SiO}_2$ -АФК идентифицировали насыщенные и ненасыщенные углеводороды ( $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$ ), а также азотсодержащие продукты. Профиль десорбции иона  $m/z$  17 ( $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{OH}^+$ ) в низкотемпературной области до  $300$ - $350$  °C повторяет профиль выделения воды  $18$  а.е.м., затем интенсивность этого пика увеличивается, что указывает на начало процесса десорбции аммиака. Этот процесс связан с высокотемпературным разложением аминокислотных групп и остаточных аминогрупп, которые не прореагировали в процессе прохождения реакции Кабачника-Филдса.

Как видно из рис.3, для АДФК/ $\text{CH}_3$  максимальная интенсивность иона с  $m/z$  17 ( $\text{NH}_3^+$ ,  $\text{OH}^+$ ) наблюдается при  $420$  °C и совпадает со вторым максимумом термодесорбции воды ( $m/z$  18) а также максимумом десорбции пропилена  $m/z=42$ ,  $41$  ( $\text{C}_3\text{H}_6^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_5^+$ ) и фрагментарных ионов  $57$ ,  $56$  ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+$ ,  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}^+$ ). Это указывает на участие силанольных групп в перестройке закрепленного лиганда и хорошо согласуется с предложенной ранее схемой термохимического поведения иммобилизованного слоя аминокислот, в соответствии с которой образование на поверхности  $\text{SiO}_2$ -АФК эфира способствует разрушению аминопропильного спейсера, схема 2. Симметричная форма пика  $m/z=42$  указывает на второй порядок реакции, которая приводит к десорбции пропилена, что может указывать на участие поверхностных силанольных групп в этом процессе.



**Рис. 3.** Температурные зависимости интенсивности сигналов ионов в масс-спектрах продуктов разложения АДФК/ $\text{CH}_3$ .

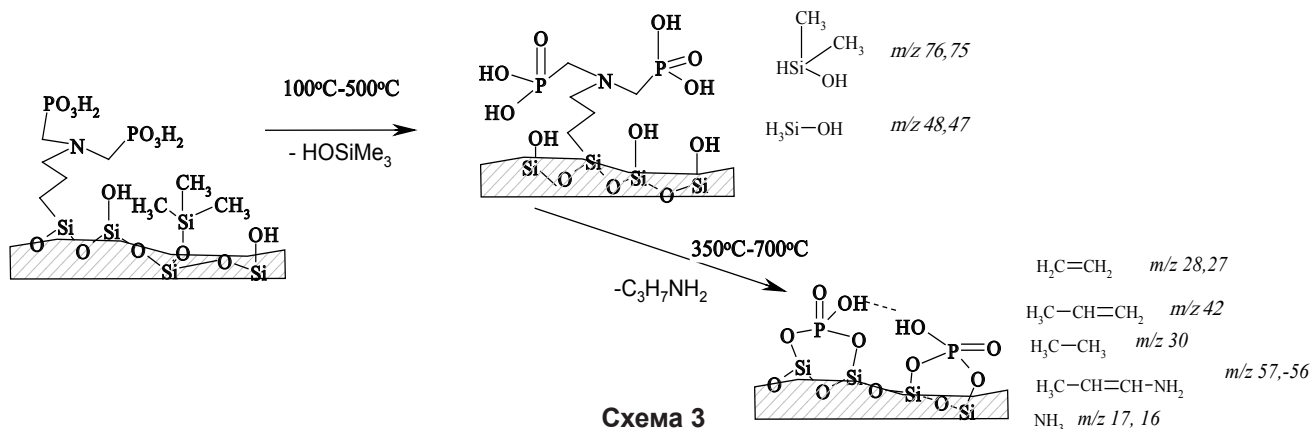
Одновременность образования ионов воды, аммиака, пропилена и  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+$  позволяет предложить представленную на рис. 3 схему термического разложения групп аминокислотной кислоты. Примечательно, что именно при этой температуре начинает увеличиваться интенсивность пиков с

$m/z=16$  и  $15$ , которые соответствуют молекулярному иону  $\text{CH}_4^+$  и его фрагменту  $\text{CH}_3^+$ , рис. 2b. В масс-спектрах  $\text{SiO}_2$ -АДФК, синтезированных с участием формальдегида, при  $400$ - $700$  °C отмечается интенсивная десорбция этилена, который идентифицировали по ионным фрагментам  $m/z=28$ ,  $27$  ( $\text{C}_2\text{H}_4^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_3^+$ ) и менее интенсивный пик фрагментарного иона  $m/z=30$  ( $\text{CH}_4\text{N}^+$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6^+$ ). Для обоих образцов АДФК и АДФК/ $\text{CH}_3$  максимум десорбции находится при  $540$  °C, но значительно отличается по интенсивности. Отношение интенсивностей пиков  $m/z$  18 и  $m/z$  28 существенно выше для АДФК и указывает, что поверхность АДФК/ $\text{CH}_3$  более гидрофобная. То есть АДФК/ $\text{CH}_3$  содержит меньше сорбированной воды, по сравнению с АДФК, и подтверждает частичное замещение силанольных групп кремнезема триметилсилильными. Разрушение триметилсилильных групп происходит преимущественно с участием соседних силанольных групп с образованием  $\text{HOSi}(\text{CH}_3)_3$ , термодесорбцию которого можно наблюдать по появлению характеристических фрагментарных ионов с  $m/z$  75 ( $\text{HSiOH}(\text{CH}_3)_2^+$ ) и 47 ( $\text{SiH}_3\text{OH}^+$ ) в масс-спектрах [13]. Разрушение триметилсилильных групп начинается при достаточно низкой температуре и происходит максимально интенсивно примерно при  $400$  °C, рис. 3. Этот процесс объясняет наблюдаемую значительную потерю массы на ТГ АДФК/ $\text{CH}_3$  в среднетемпературной области (рис. 1а) по сравнению с АДФК, в то время как выраженного эндозффекта на кривой ДСК отмечено не было (рис. 1b). Ссылаясь на данные ТПДМС и ТГ процесс термохимического поведения АДФК/ $\text{CH}_3$ , можно описать схемой 3.

Масс-спектры образцов ОБАФК и ПЭАФК отличаются от масс-спектров дифосфоновых кислот. Разрушение привитого слоя проходит сразу по многим функциональным группам с одновременной десорбцией молекул высокой и малой массы. Хотя максимум десорбции  $m/z$  42 для образца ОБАФК смещен на  $50$  °C от наблюдаемого при  $425$  °C максимума для АДФК, одинаковый интервал температур ( $300$ - $600$  °C) указывает на аналогичный механизм отщепления (рис. 2b). В случае ПЭАФК область разложения образца с выделением пропилена намного шире (от  $250$  до  $650$  °C), что обусловлено меньшей термической стабильностью исходных этилендиаминопропильных групп. Прежде всего, для ПЭАФК наблюдается две области отщепления  $m/z$  56: при невысокой температуре ( $120$ - $280$  °C) и в области  $300$ - $600$  °C, профиль десорбции которого повторяет ион с  $m/z$  28, рис. 4а. Максимум десорбции этилена  $m/z$  28 для обоих образцов, содержащих заместители у  $\alpha$ -атома углерода (ОБАФК и ПЭАФК), наблюдается при  $480$  °C и отстает от максимума выделения

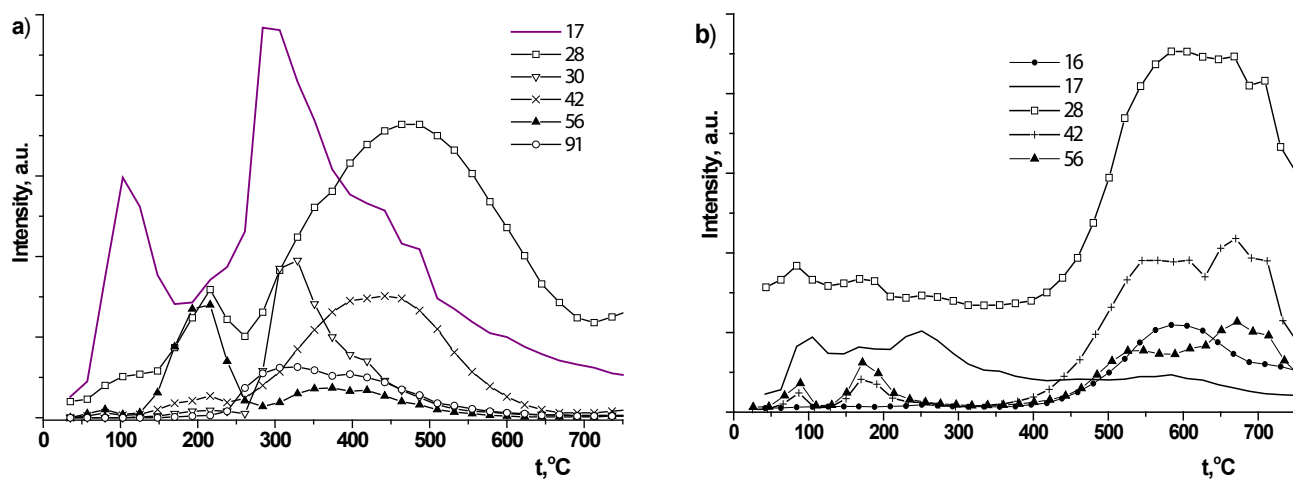
пропилена, т.е. процесс отщепления аминогруппы сопровождается образованием этилена и пропилена. Вместе с тем, максимум несимметричного пика  $m/z$  30 повторяет профиль отщепления ионного фрагмента 17 и наблюдается в области отщепления радикала. Известно [13], что процессы разложения протекают в направлении, противоположном стадии синтеза. В случае аминокремонатов этот тезис не подтверждается. Так, для ПЭАФК можно наблюдать одновременное отщепление

фрагментов от альдегида и амина, где удалению алкенов предшествует отрыв метилпиридина. Его десорбцию в интервале температур 200-600 °С можно наблюдать по образованию молекулярного иона  $m/z=93$  и фрагментарных ионов  $m/z=92, 91$  ( $(C_6H_7N^+)$ ,  $(M-H)^+$ ,  $(M-2H)^+$ ). Аналогично аминокремонатам, последующая деструкция этого фрагмента приводит к образованию аминокремонатов, а в масс-спектре в области 250-550 °С детектируются фрагментарные ионы  $m/z = 64, 65$  и  $76$ , а также  $m/z = 105$  и  $121$ .



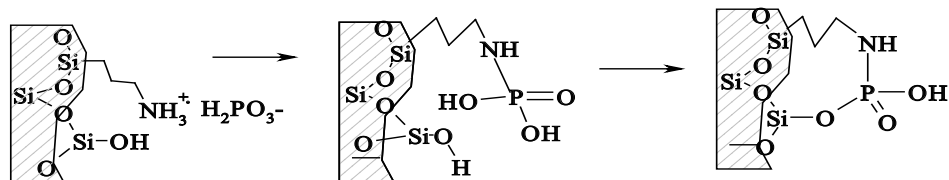
Для образца ОБАФК разрушение лиганда при 250-650 °С сопровождается образованием фрагментов ароматических соединений. Так в масс-спектре удается надежно идентифицировать образование пика *m*-крезола  $m/z$  107 ( $HO-C_6H_4-CH_2^+$ ) и фрагментарных ионов с  $m/z$  90-91 ( $C_6H_5CH_2^+-H^+$ ),  $m/z=76-78$  ( $C_6H_6^+$ ,  $C_6H_5^+$ ,  $C_6H_4^+$ ) а также  $m/z=84, 66, 65$ . В данном случае начало температуры отщепления свидетельствует о правоте предположения отрыва радикала у атома углерода, а максимумы их образования совпадают с максимумом отщепления пропилена. Полученные данные хорошо согласуются с ТГ и ДСК для ОБАФК и ПЭАФК, в которых основная

потеря массы и эндоэффект в интервале температур 250-600 °С интерпретированы как результат термоотщепления радикалов  $R_2$  (схема 1). Практически одновременно с этим процессом наблюдается удаление с поверхности части аминопропиловых групп. Примечательно, что образование продуктов с атомной массой 16 есть одним из критериев для сравнения термической устойчивости исследованных образцов, рис. 1с. Можно сказать, что наиболее устойчивыми к разложению оказались иммобилизованные аминокремонаты АДФК, а наименее термически стабильным образцом есть ПЭАФК.



**Рис. 4.** Температурные зависимости интенсивности сигналов ионов в масс-спектрах продуктов разложения ПЭАФК (а) и  $SiO_2-NH_2 H_3PO_3$  (б).

Не выясненная причина отсутствия в ТПДМС  $\text{SiO}_2$ -АФК фрагментов фосфоновой кислоты требовала провести дополнительные термохимические исследования модельного объекта - аминокремнезема, обработанного избытком фосфоновой кислоты ( $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$ ). Как видно из рис. 4b в ТПДМС профиле  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$  содержатся, главным образом



При температуре выше  $400\text{ }^\circ\text{C}$  разрушение проходит с выделением этилена ( $m/z$  26-28), пропилена ( $m/z$  40-42) и пропиламина ( $m/z$  56-57), рис. 4b. Выделение аммиака начинается при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и проходит в узком температурном интервале по сравнению с  $\text{SiO}_2$ -АФК. Профиль продуктов распада модельной соли, по сравнению с солями аминопропилкремнезема с другими неорганическими кислотами, смещен в сторону более высоких температур. Так  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{HCl}$  разлагается при  $140\text{ }^\circ\text{C}$  с удалением хлороводорода ( $m/z$  36-38) и имеет узкий температурный интервал распределения элиминирования фрагментов алкенов ( $400\text{-}600\text{ }^\circ\text{C}$ ) по сравнению с  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$ , где разложение происходит в диапазоне  $500\text{-}750\text{ }^\circ\text{C}$  и свидетельствует о большей его термической устойчивости. Стоит обратить внимание на отсутствие фрагментов как самой фосфористой кислоты (81 а.е.м) так и возможных продуктов ее диспропорционирования. Присутствие фосфорсодержащих продуктов можно было бы идентифицировать по фрагментам-маркерами с массой 34 ( $\text{PH}_3$ ) и 47 ( $\text{CH}_3\text{PH}$ ,  $\text{PO}$ ). Отсутствие в газовой фазе

фрагменты воды, пропилена и пропиламина. Существенно, что профиль выделения воды ( $m/z=18$ ) совпадает с профилем выделения фрагмента с  $m/z=17$ , а максимум выделения с поверхности  $\text{SiO}_2\text{-NH}_2\cdot\text{H}_3\text{PO}_3$  воды при  $250\text{ }^\circ\text{C}$  можно объяснить образованием амидов фосфоновой кислоты:

P-содержащих продуктов объясняется возможным ее взаимодействием с поверхностью  $\text{SiO}_2$  с образованием кремниевых эфиров (схема 3), существование которых доказано методом ЯМР спектроскопии на ядрах  $^{29}\text{Si}$  та  $^{31}\text{P}$  [23].

В результате проведенного исследования было показано применимость методов термохимического анализа для изучения состава привитого слоя органокремнезема, содержащих на поверхности группы аминокремнезема, содержащих на поверхности группы аминокремнезема, содержащих на поверхности группы аминокремнезема, содержащих на поверхности группы аминокремнезема. Показано, что иммобилизованные кислоты термически стабильны до  $300\text{ }^\circ\text{C}$ . При этом процессы деструкции  $\text{SiO}_2$ -АФК лимитированы, прежде всего, природой исходного аминокремнезема, а также наличием заместителя возле  $\alpha$ -атома углерода фосфоновой кислоты. Высокая термическая стабильность подобных соединений может быть вызвана образованием сложных эфиров между иммобилизованными группами фосфоновой кислоты и силанольными группами поверхности кремнезема.

Авторы выражают искреннюю благодарность А. Шкильному за проведение ТГ и ДСК исследований образцов.

## Литература

1. Monge S., David G. Phosphorus-based polymers: from synthesis to applications. RSC, 2014. P.335.
2. Lee S., Yoon K.-H., Song M. Structure and properties of polymer electrolyte membranes containing phosphonic acids for anhydrous fuel cells. *Chem. Mater.* 2012, 24, 115–122.
3. Li S., Zhou Z. Synthesis and properties of phosphonic acid-grafted hybrid inorganic–organic polymer membranes. *J. Mater. Chem.* 2006, 16, 858–864.
4. Patel P., Chudasama U. Thermodynamics and kinetics of ion exchange of a hybrid cation exchanger, zirconium diethylene triamine pentamethylene phosphonate. *Ind. J Chem.* 2010, 49A, 1318-1324.
5. Graillot A., Bouyer D., Monge S. Sorption properties of a new thermosensitive copolymeric sorbent bearing phosphonic acid moieties in multi-component solution of cationic species. *J. Hazard. Mater.* 2013, 260, 425– 433.
6. Nowack B. Environmental chemistry of phosphonates. *Water Res.* 2003, 37, 2533–2546.
7. Queffelec C., Petit M., Janvier P. Surface modification using phosphonic acids and esters. *Chem. Rev.* 2012, 112, 3777–3807.
8. Materazzi S., Veccio S. Evolved Gas Analysis by Mass Spectrometry. *Appl. Spectr. Reviews.* 2011, 46, 261–340.
9. Pokrovskiy V. A. Temperature-programmed desorption mass spectrometry *J. Therm. Analysis and Calorimetry.* 2000, 62 (2), 407-415.

10. Смирнова О. В. Исследование адсорбции и десорбции феноксикарбоновых кислот на поверхности кремнезема. Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии 2008, 6(1), 291-302.
11. Брей В. В., Гребенюк А. Г., Бричка А. В. Изучение механизма конверсии метанола в углеводороды на цеолитах методом десорбционной масс-спектрометрии. *Катализ и нефтехимия* 2003, 11, 1-15.
12. Белякова Л.А. , Тертых В.А., Бортун А.И. Применение полного термического анализа для определения концентрации привитых органических групп в сорбентах и катализаторах на основе кремнезема. *Хим. Технология*. 1987, №2, 3-10.
13. Alekseev S.A., Zaitsev V.N., Fraissard J., Organosilicas with covalently bonded groups under thermochemical treatment. *Chem. Mater.* 2006, 18 (7), 1981-1987.
14. Lumely B., Khong T.M., Perrett D. The characterization of chemically bonded chromatographic stationary phases by thermogravimetry. *Chromatographia*. 2004, 60(1-2), 59-62.
15. Зайцев В.Н., Василик Л.С., Эванс Дж. Синтез и строение привитого слоя кремнеземов, химически модифицированных аминокислотами. Изв. АН России, Серия Хим. 1999, 12, 2340-2345.
16. Л.С. Костенко, В.М. Зайцев, Кремнеземи, функціоналізовані похідними амінофосфонові кислоти, *Укр. хім. журн.* 2009, 75 (9-10), 83-90.
17. Jin Y.G., Qiao S. Z., Xu Z.P. Phosphonic acid functionalized silicas for intermediate temperature proton conduction. *J. Mater. Chem.* 2009, 19, 2363-2372.
18. Gałeczowska J., Kafarski P., Kozłowski H. N,N-ethylenediaminobis(benzylphosphonic acids) as a potent class of chelators for metal ions. *Inorg. Chim. Acta.* 2009, 362, 707-713.
19. Pyrkosz M. Goldman W., Gumienka-Konieczka E. Binding ability of aminophosphonates containing imidazole and pyridine as additional donor systems. *Inorg. Chim. Acta.* 2012, 380, 223-229.
20. Dugas V. and Chevalier Y. Surface hydroxylation and silane grafting on fumed and thermal silica. *J. Colloid Interface Sci.* 2003, 264, 354-361.
21. Gun'ko V.M., Voronin E.F., Pakhlov E.M. Features of fumed silica coverage with silanes having three or two groups reacting with the surface. *Colloids Surf., A* 2000, 166 (1), 187-201.
22. C.A. Fung Kee Fung, M.F. Burke. Investigation of the behaviour of water on the surface of modified silica using differential scanning calorimetry. *J. Chromatogr. A.* 1996, 752, 41-57.
23. Zheng S. Feng J.-W. Chemistry of the silica surface: reaction with phosphorus pentachloride. *Inorg. Chem.* 2006, 45(15), 6073-6082.