

ФИЗИКО–ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 541.183/.183.7+543.395+543.429.23+543.554.4+544.023.57+544.723

ВПЛИВ ПРИРОДИ ТЕМПЛАТУ НА СТРУКТУРНІ, МОРФОЛОГІЧНІ ТА СОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРМОСИЛІВ З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ АМІНОГРУПАМИ

О. С. Ткаченко, І. В. Христенко, А. А. Міхралієва, А. В. Пантелеймонов, Ю. В. Холін

Методом золь-гель синтезу з використанням катіонного та аніонного ПАР синтезовано два ормосили, Матеріал 1 і Матеріал 2, з питомими площами поверхні 17 ± 2 і 176 ± 5 м² г⁻¹ та середнім розміром пор 3.6 і 3.3 нм, відповідно. Видалення ПАР з матриці було більш ефективним для Матеріалу 1, ніж для Матеріалу 2. Протолітичні рівноваги за участю іммобілізованих аміногруп для обох матеріалів адекватно описує модель бідентатного зв'язування. Основність аміногруп у складі Матеріалу 2 вища ніж основність аміногруп у Матеріалі 1; протонування аміногруп обох матеріалів проходить під впливом ефектів негативної кооперативності.

Ключові слова: темплат, ормосил, бідентатне зв'язування, ефекти кооперативності.

Вступ

Синтез, дослідження і використання гібридних органо-мінеральних матеріалів на основі кремнезему – це галузь хімічного матеріалознавства, що інтенсивно розвивається. На поверхні кремнезему досить легко закріпити різні органічні модифікатори; органо-кремнеземні матеріали не набухають, відрізняються високою швидкістю масообміну, володіють високою термічною та механічною стійкістю, мають великі питомі площі поверхні, є ефективними прекурсорами для створення матеріалів з унікальними властивостями та широким спектром застосування: в сорбції [1-4], каталізі [5,6], електрохімічному аналізі [7,8], екстракції [5,9] та хроматографії [5,10]. Для закріплення органічних модифікаторів на поверхні кремнеземної матриці використовують, переважно, три методи: а) нековалентну іммобілізацію модифікатора [11]; б) ковалентне прищеплення модифікуючого реагенту на поверхню з можливою наступною хімічною модифікацією [12]; в) золь-гель технологію [2,6,8], в основі якої лежить реакція гідролітичної поліконденсації силоксанів та органосилоксанів у водно-етанольно-аміачному середовищі за відсутності чи у присутності поверхнево-активних речовин (темплатів). Останній метод найбільш привабливий та найшвидший, оскільки дозволяє контролювати морфологічні та структурні характеристики матеріалів, а використання темплату дає можливість отримати силікатні матеріали, що характеризуються високою питомою поверхнею, фіксованими об'ємом та діаметром пор. Це поширює використання матеріалів у процесах селективної сорбції, каталізі, в якості оптичних і електрохімічних сенсорів. Типові методики синтезу мезопоруватих матеріалів включають стадії формування первинної структури, гідротермальну обробку та видалення темплату.

Серед органо-мінеральних матеріалів, добутих золь-гель технологією, поширеного використання набули аміновмісні ормосили [4,6,8]. Аміновмісні ормосили, отримані без використання темплату, характеризуються нерегулярною структурою та широким розподілом за розміром пор [2,8], що суттєво впливає на швидкість дифузії в порах та сорбційну ємність матеріалів, і, як наслідок, ускладнює практичне використання матеріалів. Збільшення питомої концентрації закріплених аміногруп частково вирішує дану проблему, але в той же час призводить до збільшення кількості водневих зв'язків між аміно та силанольними групами, а отже, і до формування більшого напівциклічного каркасу, який потребує більшого місця в порах, ніж при меншій кількості водневих зв'язків, і тим самим сприяючи зменшенню площі поверхні матеріалів [13].

В роботі [6] вивчали властивості та структуру аміновмісних ормосилів, отриманих із використанням темплату. Матеріали характеризувалися упорядкованою структурою, розмір пор був у межах 3.6-3.7 нм, але матеріали мали порівняно невисокий вміст аміногруп (<2 ммоль г⁻¹). Можливість добування матеріалів з високим загальним вмістом аміногруп (>2 ммоль г⁻¹) була показана авторами робіт [14,15]. Проте висока концентрація аміногруп за даними елементного

аналізу за відсутності кількісних характеристик основності аміногруп не дозволяє зробити висновки про реакційну здатність усіх іммобілізованих аміногруп, а, отже, і кількісно оцінити можливість і раціональність використання отриманих матеріалів.

Як було зазначено в попередніх дослідженнях [4,8], кількісна характеристика протолітичних властивостей закріплених аліфатичних амінів є необхідним етапом дослідження фізико-хімічних властивостей органокремнеземів. Протолітичні властивості закріплених груп визначають їх реакційну здатність та стійкість утворених ними металокомплексів залежно від рН середовища. Зондування поверхні аміноксерогелів іонами H^+ (побудова ізотерм адсорбції іонів H^+) та кількісний фізико-хімічний аналіз (КФХА) [12] дозволяють знайти кількість видів і стехіометричний склад продуктів реакцій у приповерхневому шарі та константи рівноваги відповідних процесів, і, тим самим, визначити напрямки раціонального використання матеріалів даного типу в якості сорбентів для органічних барвників [4] і як платформи для створення сенсорів на неорганічні іони [8] та на біологічно активні речовини.

Метою даної роботи був синтез гомопористих аміновмісних ормосилів із високим вмістом аміногруп та вивчення впливу природи темплату на структурні, морфологічні та сорбційні властивості матеріалів.

Експериментальна частина

Вихідні реагенти: тетраетоксисилан (ТЕОС), 3-амінопропілтриетоксисилан (АПТЕС), цетильтриметиламоній бромід (ЦТАБ), натрій додецилсульфат (НДС) (всі Merck, >98%), етанол із вмістом основної речовини 96% (Дубов'язівський спиртовий завод, Україна), амоній ацетат (CH_3COONH_4), соляна кислота (HCl) і калій нітрат (KNO_3) (всі Реахім, Росія, 99%), дистильована та бідистильована вода. Реактиви використовувалися без попереднього очищення.

Розчин соляної кислоти готували з фіксаналу. Розчин KNO_3 з концентрацією 0.1 моль $л^{-1}$ готували шляхом розчинення наважки солі в бідистильованій воді.

Синтез матеріалів. Матеріал 1 синтезували за модифікованою процедурою [14]: 1.77 г ЦТАБ розчиняли в 25 мл етанолу, потім одночасно додавали по 4 мл ТЕОС і АПТЕС при постійному перемішуванні за невеликої швидкості. Через 10 хв. додавали 8 мл дистильованої води і продовжували перемішування протягом 1 год., додаючи кожні 15 хвилин по 0.25 мл HCl (0.1 моль $л^{-1}$). Отриману реакційну суміш залишали на 24 години у закритому бюксі. Далі порошок відфільтровували на воронці Бюхнера і промивали етиловим спиртом (5-7 мл). Екстрагування ЦТАБ з матеріалу проводили підкисленням розчином етилового спирту (90 мл етанолу та 10 мл HCl) за допомогою зворотного холодильника при 90°C протягом 10 год. Охолоджували при кімнатній температурі, матеріал відфільтровували на воронці Бюхнера, промивали дистильованою водою. Висушування проводили в мікрохвильовій печі протягом 10 хв при потужності випромінювання 70 Вт, потім 5 хв при потужності випромінювання 150 Вт.

Матеріал 2 було отримано за зміненою методикою [15]: 0.79 г НДС розчиняли в 40 мл дистильованої води при температурі 60°C, потім при постійному перемішуванні додавали 4 мл АПТЕС, через 2 хв. – 4 мл ТЕОС, через 10 хв. – 8 мл дистильованої води (20°C). Впродовж 30 хв. реакційну суміш перемішували, далі додавали два рази по 0.4 мл HCl (0.1 моль $л^{-1}$) кожні 5 хв. і продовжували перемішувати ще 30 хв. Отриману систему залишали у закритому бюксі на 24 год. Далі порошок відфільтровували на воронці Бюхнера та промивали дистильованою водою (5 мл). Вимивання НДС з матеріалу та висушування отриманого Матеріалу 2 проводили за процедурою, аналогічно Матеріалу 1, в якості екстрагенту використовували розчин, приготований шляхом змішування 72 мл етилового спирту, 28 мл дистильованої води і 2 г CH_3COONH_4 .

Дослідження структури та властивостей аміноксерогелів. Для отримання ізотерм адсорбції-десорбції рідкого азоту на поверхні аміноксерогелів при 77.3 К використовували апарат Nova Station B (Quantachrome Instruments, США). Перед проведенням експерименту поверхню матеріалів очищували від сорбованих газів при 353 К протягом 4 год. Питому площу поверхні матеріалів розраховували методом Брунауера-Еммета-Теллера (БЕТ) [16]. Середній розмір пор матеріалів приймали рівним положенню максимуму кривої розподілу за розмірами пор, яку розраховували методом Баррета-Джойнера-Геленди (БДГ) [17], використовуючи як вихідні дані ізотерму адсорбції рідкого азоту на поверхні.

За допомогою спектроскопії ядерного магнітного резонансу для ізотопів ^{13}C та ^{29}Si (CP/MAS ЯМР) при використанні спектрометра AC300/P (Bruker, США) визначали ефективність видалення темплату з пор матеріалів. ^{13}C CP/MAS спектри вимірювали при використанні частоти імпульсу з часом контакту 4 мс, інтервал між імпульсами 1 с. Спектри ^{29}Si CP/MAS отримували при використанні частоти імпульсу із часом контакту 3 мс, інтервал між імпульсами 2 с. Адамтан і каолінит використовували як внутрішні стандарти для хімічних зсувів ^{13}C та ^{29}Si .

Для зондування поверхні матеріалів іонами H^+ використали метод рН-метричного титрування. Для визначення рН розчинів використовували хімічне коло з переносом: скляний електрод із водневою функцією ЕС-10603, хлорсрібний електрод порівняння ЕВЛ-1МЗ (обидва ХімЛаб-орРеактив, Україна) та сольовий місток, заповнений насиченим розчином KNO_3 в агар-агарі. Значення рН реєстрували за допомогою лабораторного іоніміру U-160 Му (Измерительная Техника ИТ, Росія). Градування приладу проводили за стандартними буферними розчинами з точним значенням рН. Оцінка стандартного відхилення виміряних рН становила 0.02. Величина суспензійного ефекту не перевищувала 0.1 рН.

Попередні дослідження показали, що тривалість вимірювання – мінімум 30 хв. – забезпечує отримання рівноважних величин рН (в інтервалі 2-9) розчинів після додавання чергової порції розчину HCl . Зондування поверхні матеріалів іонами H^+ проводили методом рН-метричного титрування при температурі 25°C та при іонній силі розчинів $(0.1 - 2) \cdot 10^{-2}$ моль л^{-1} . Точні наважки матеріалів (0.05 г) суспендували в 20 мл розчинів фонового електроліту і титрували 0.1 моль $\cdot \text{л}^{-1}$ розчином HCl . Суспензії безперервно перемішували та підтримували робочу температуру системи за допомогою мішалки з нагрівним елементом RCT IKAMAG (ІКА, Німеччина). Величини адсорбції розраховували як

$$q = \frac{C_i - [\text{H}^+]}{m_s} \cdot V \quad (1)$$

де C_i і $[\text{H}^+]$ – початкова та рівноважна концентрації іонів H^+ (моль л^{-1}), відповідно; V – об'єм розчину (л); m_s – маса сорбенту (г).

Моделювання сорбційних процесів проводили з використанням програми CLINP 2.1 [18]. Для розрахунку констант протолітичних рівноваг можна застосовувати декілька моделей: ідеальної адсорбції (рівняння ізотерми Ленгмюра), хімічних реакцій, енергетичної неоднорідності або полідентатного зв'язування (МПЗ). Як було показано в роботі [2], остання з перерахованих моделей [1] надає найбільш змістовну інформацію про особливості протонізації аміногруп, що іммобілізовані в складі ормосилу. Тому для опису експериментальних даних використовували саме цю модель та відповідні розрахункові засоби [1,2]. Використання МПЗ надає можливість виявити та кількісно описати ефекти кооперативності, що впливають на протонування аміногруп. В моделі полідентатного зв'язування поверхню аміновмісного ормосилу розглядають як ансамбль незалежних сорбційних центрів \overline{Q}_Z , кожен з яких містить Z аміногруп, а зв'язування іонів H^+ реакційними центрами описують як ступінчатий процес (рис. 1), що характеризується Z константами рівноваги $K_i^{(Z)}$, $i = 1, 2, \dots, Z$. Для кожного випробуваного значення розміру полідентатного центру константи рівноваги розраховують, мінімізуючи критеріальний функціонал $\chi_{\text{екс}}^2 = \sum_{k=1}^N w_k \cdot (q_k^{\text{поз}} - q_k^{\text{екс}})^2$, де N – кількість експериментальних точок, статистичні ваги $w_k = 1/(q_k^2 \cdot \sigma_r^2)$, σ_r – відносне стандартне відхилення значення q_k (в цій роботі σ_r приймали рівним 0.1).

Якщо справедлива нерівність $\chi_{\text{екс}}^2 < \chi_f^2 (5\%)$, де $f = N - Z$ – число ступенів свободи, модель визнають адекватною експериментальним даним.

Іншим важливим параметр МПЗ є питома концентрація сорбційних центрів $\overline{Q}_Z = t_Q / Z$, де t_Q – питома концентрація всіх активних аміногруп (ефективна сорбційна ємність).

Ефективну сорбційну ємність, визначену з лінеаризованого рівняння ізотерми Ленгмюра \tilde{t}_Q , слід розглядати лише як попередню оцінку. Для більш об'єктивного розрахунку t_Q викори-

стали таку процедуру [19]: а) варіювали t_Q в інтервалі $0.5 \cdot \tilde{t}_Q < t_Q < 1.5 \cdot \tilde{t}_Q$ і для кожного випробуваного значення t_Q визначали $\chi_{\text{екс}}^2$; б) серед випробуваних t_Q обирали ті, використання яких забезпечує адекватне відтворення експериментальних даних ($\chi_{\text{екс}}^2 < \chi_f^2 (5\%)$); в) знаходили середньозважену оцінку $\overline{t_Q}$ як

$$\overline{t_Q} = \sum_{j=1}^J t_{Qj} \times \frac{(\chi_{\text{екс}}^2)_j^{-1}}{\sum_{j=1}^J (\chi_{\text{екс}}^2)_j^{-1}} \quad (2)$$

де J – кількість значень t_Q , для яких знайдено адекватні моделі. Отримане значення $\overline{t_Q}$ використовували далі для розрахунку остаточних оцінок ступінчатих констант протонізації аміногруп.

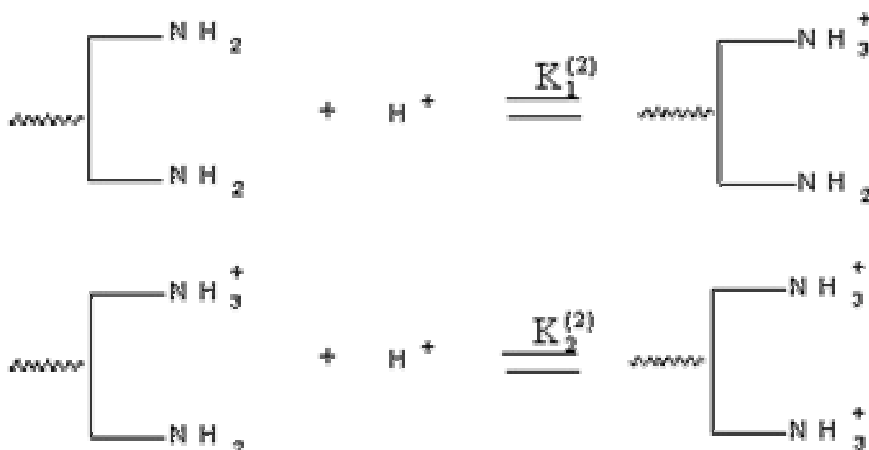


Рисунок 1. Опис протонізації іммобілізованих амінів моделлю полідентатного зв'язування при $Z=2$.

Із результатів застосування МПЗ легко отримати інформацію про наявність і характер ефектів кооперативності. За їх відсутності зв'язування частинок сорбату кожним центром Q_Z описується єдиною характеристичною константою рівноваги. Тоді відношення ступінчатих констант рівноваги $K_{i+1}^{(Z)} / K_i^{(Z)}$ дорівнюють статистичним факторам [1]

$$Y_{i+1} = \frac{(Z - i + 1) \cdot (i + 1)}{i \cdot (Z - 1)} \quad (3)$$

При позитивній кооперативності відношення $K_{i+1}^{(Z)} / K_i^{(Z)}$ більше за Y , тоді як при негативній кооперативності $K_{i+1}^{(Z)} / K_i^{(Z)} < Y$.

Результати та їх обговорення

Ізотерми сорбції-десорбції рідкого азоту на поверхні матеріалів представлені на рис. 2. Для обох досліджених матеріалів ізотерми відносяться до III, V типів ізотерм за класифікацією IUPAC [20]. Такі ізотерми характерні для сорбції мезопоруватими матеріалами при сильних взаємодіях адсорбент-адсорбат.

Наявність петлі гістерезису в ізотермах сорбції-десорбції є наслідком капілярної конденсації, що обумовлена пористою структурою сорбенту. Для досліджених матеріалів (рис. 2) не спостерігається досягнення межі насичення при найвищому значенні p/p° , тому тип кривої гістерезису відноситься до типу НЗ. Для подібних матеріалів характерні агрегати пластинчастих частинок, що породжують щілиноподібні пори [20].

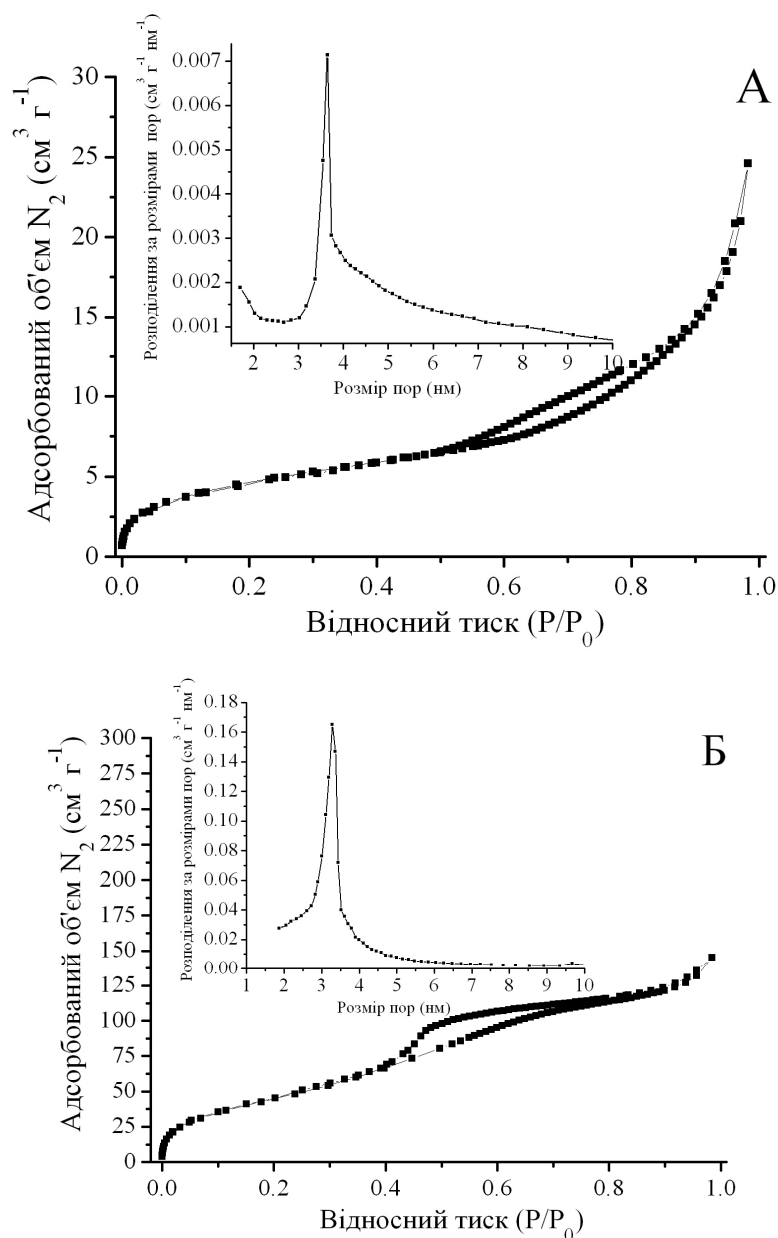


Рисунок 2. Ізотерми сорбції-десорбції рідкого азоту при 77.3 К на поверхні Матеріалу 1 (А) та Матеріалу 2 (Б). Вставлені рисунки: відповідні розподіли за розмірами пор для матеріалів

Розрахована за методом БЕТ питома площа поверхні Матеріалу 1 ($S_{\text{пит}} = 17 \pm 2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$) значно нижча, ніж для Матеріалу 2 ($S_{\text{пит}} = 176 \pm 5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$). Така різниця у значеннях питомої поверхні обумовлена, на наш погляд, різною хімічною природою темплату, що позначається на формуванні каркасу матриці матеріалу під час синтезу. При добуванні Матеріалу 1 використовувалася ПАР, з катіонними гідрофільними групами, які завдяки електростатичній взаємодії із слабкокислими силанольними групами (HO-Si~) кремнійвмісних реагентів, зумовлювали утворенню силосанового каркасу, орієнтованого силанольними групами навколо агрегатів ПАР. Після вимивання органічного темплату, утворені пори ставали насиченими силанольними групами. Амінопропільні радикали розміщувалися хаотично і на деяких ділянках утворювали водневі зв'язки з силанольними групами, збільшуючи розмір каркасу, а, отже, зменшуючи питому площу поверхні [13]. При синтезі Матеріалу 2, де використовувалася ПАР з аніонною гідрофільною частиною (сульфогрупою), каркас будувався інакше. Слабколужне середовище, яке підтримувало додаванням HCl до реакційної системи під час синтезу, стимулювало електростатичну взаємодію сульфогрупи аніонної ПАР з аміногрупою АПТЕС, в результаті чого утворював-

ся силосановий каркас, орієнтований амінопропільними групами навколо агрегатів ПАР [21]. У даному випадку кількість органічних радикалів, що розміщуються хаотично, значно менша, а, отже, і менше водневих зв'язків, які призводять до збільшення каркасу та зменшення площі поверхні.

На рис.2 наведено розраховані за методом БДГ розподіли пор за розмірами для кожного із матеріалів. Для обох матеріалів, незалежно від природи темплату, спостерігаються вузькі розподіли з центрами при 3.6 (Матеріал 1) та 3.3 нм (Матеріал 2), що вказує на монодисперсність матеріалів за розміром пор (у випадку аміновмісного ормосилу, отриманого без використання темплату, розподіл пор за розміром є широким [8]).

Ступінь вимивання ПАР з матеріалів можна якісно оцінити з характерних сигналів у ^{13}C CP/MAS ЯМР спектрах обох матеріалів (рис. 3).

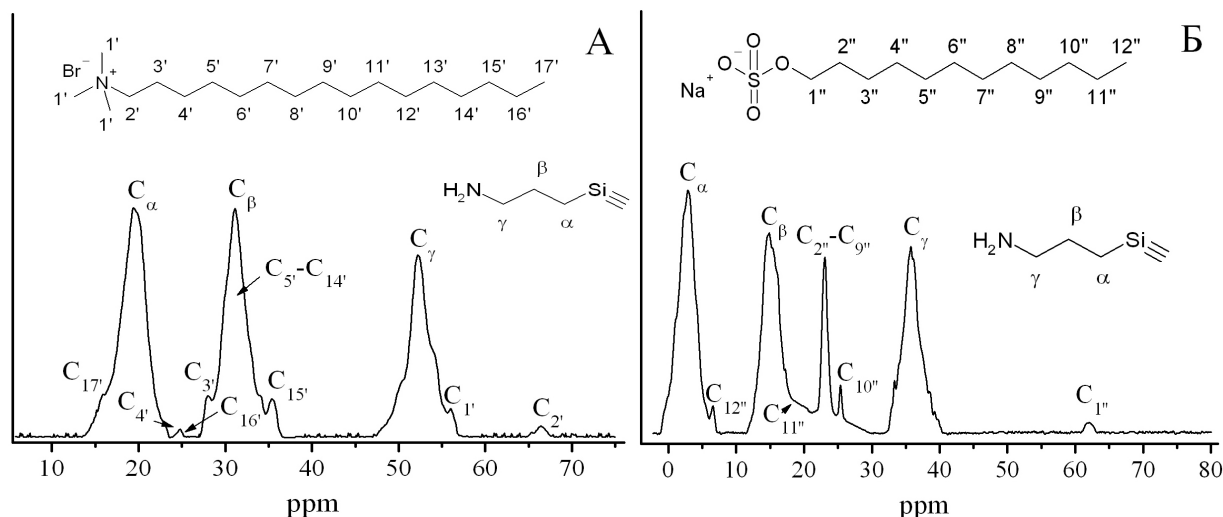


Рисунок 3. ^{13}C CP/MAS ЯМР спектри Матеріалу 1 (А) та Матеріалу 2 (Б); в структурних формулах ЦТАБ (А), НДС (Б) та γ -амінопропілу пронумеровані атоми карбону.

Кількісно охарактеризувати частку ПАР, що залишилися в порах, важко, оскільки частина сигналів для атомів ^{13}C молекул ПАР співпадає з сигналами атомів ^{13}C амінопропільного радикалу. Дані по хімічним зсувам атомів ^{13}C амінопропільної групи [8,22] наведено в Таблиці 1.

Аналіз ^{13}C CP/MAS ЯМР спектрів дозволяє стверджувати, що певна частка темплату присутня в порах обох матеріалів. Це, головним чином, молекули, блоковані силосановою матрицею, які змінюють хімічні зсуви для атомів ^{13}C амінопропільного радикалу, але практично не впливають на властивості приповерхневого шару аміновмісних ормосилів [23].

Хімічні зсуви (рис. 3А) α -, β -, γ -атомів ^{13}C у Матеріалі 1 зміщуються на 7 ppm в область слабких полів порівняно з аналогічними хімічними зсувами атомів ^{13}C невпорядкованого аміновмісного ормосилу [8]. Оскільки хімічні зсуви атомів $\text{C}_{5'} - \text{C}_{14'}$ [24] частково співпадають із зсувами C_{β} , вони значно підсилюють сигнал, й інтенсивність сигналів α -, β -атомів майже однакова, тоді як в матеріалах за відсутності ПАР у порах інтенсивність сигналів від атомів C_{β} менше [8, 22]. Ледь помітні хімічні зсуви від атомів $\text{C}_{4'}$, $\text{C}_{15'}$, $\text{C}_{16'}$, $\text{C}_{17'}$ (а в порівнянні зі зсувами атомів $\text{C}_{5'} - \text{C}_{14'}$ вони середньої інтенсивності [24]) вказують на невелику кількість ЦТАБ, що не вимився з Матеріалу 1.

Наявність вузької смуги інтенсивного сигналу (рис. 3Б) при 23 ppm (що відповідає зсувам атомів $\text{C}_{2''} - \text{C}_{9''}$ [25]) вказує на значно більшу кількість ПАР у Матеріалі 2, ніж у Матеріалі 1. На відміну від Матеріалу 1, у випадку Матеріалу 2 хімічні зсуви α -, β -, γ -атомів ^{13}C зміщуються на 9 ppm в область сильних полів порівняно з аналогічними хімічними зсувами атомів карбону для невпорядкованого аміновмісного ормосилу [8]. Відносні положення та інтенсивність сигналів, а також їх форми для всіх трьох атомів карбону амінопропільного радикалу у Матеріалі 2 подібні, як і у випадку з матеріалами за відсутності ПАР в порах [8,22].

Таблиця 1. Хімічні зсуви атомів ^{13}C в γ -амінопропілній групі.

| | α -атом ^{13}C δ (ppm) | β -атом ^{13}C δ (ppm) | γ -атом ^{13}C δ (ppm) |
|---|---|--|---|
| Матеріал 1 | 19 | 31 | 52 |
| Матеріал 2 | 3 | 15 | 36 |
| Аміновмісний ормосил ¹ | 12 | 24 | 45 |
| Кремнезем з прищепленою на поверхню γ -амінопропільною групою ² | 10 | 21 | 43 |

¹Матеріал отримано методом гідролітичної поліконденсації ТЕОС і АПТЕС без використання темплату [8];

²Модифікований кремнезем отримано методом хімічної прививки АПТЕС на поверхню кремнезему [22].

^{29}Si ЯМР-спектроскопія була застосована для підтвердження наявності зв'язку $\sim\text{Si}-\text{C}$ -, тобто для доказу того факту, що умови вимивання ПАР не призвели до видалення органічного модифікатору з кремнеземної матриці, а також для розрахунку мольних часток кремнійвмісних форм у добутих матеріалах.

^{29}Si CP/MAS ЯМР спектри (в даній роботі не наведені) вказують на присутність двох різних груп атомів Si. Перша – це група атомів, що складають остов матриці: силосанові групи $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$, ізольовані силанольні групи $[\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}]$ та гемінальні силанольні групи $[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$. До другої групи атомів відносяться кремнійвмісні угруповання, зв'язані хімічним зв'язком з атомами карбону γ -амінопропільних залишків ($[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{OH})(\text{OSi})_2]$ та $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{OSi})_3]$).

За ^{29}Si CP/MAS ЯМР спектрами розраховували мольні частки різних форм Si в матеріалах (Таблиця 2).

Таблиця 2. Мольні частки (α , %) різних форм Si в матеріалах 1 та 2

| | $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{OH})(\text{OSi})_2]$ | $[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CSi}(\text{OSi})_3]$ | $[\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2]$ | $[\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}]$ | $[\text{Si}(\text{OSi})_4]$ |
|------------|---|--|--|--------------------------------------|-----------------------------|
| Матеріал 1 | 18 | 29 | 9 | 16 | 28 |
| Матеріал 2 | 20 | 23 | 4 | 18 | 35 |

Низьку концентрацію гемінальних силанольних груп на поверхні аміноксерогелів можна пояснити їхньою еволюцією з часом у силосанові та ізольовані силанольні групи, як було показано в роботі [26].

Оцінки ефективної сорбційної ємності, визначені за лінеаризованим рівнянням ізотерми Ленгмюра, становили для Матеріалів 1 та 2 1.45 та 1.59 ммоль г^{-1} , відповідно.

Використання моделі полідентатного зв'язування з $Z = 1$ не забезпечило опису експериментальних даних у межах експериментальних похибок: мінімальні значення $\chi_{\text{екс}}^2$ (109 та 119, відповідно) значно перевищували критичне значення $\chi_{f=12}^2(5\%) = 21$. Неможливість застосування моделі монодентатного зв'язування вказує на неідеальний характер адсорбції іонів H^+ , а, отже, і на значущість ефектів кооперативності. Адекватного відтворення кривих рН-метричного титрування вдалося досягти при використанні моделі бідентатного зв'язування. Знайдені ефективні ємності обох матеріалів відносно іонів H^+ і логарифми ступінчастих констант протонування аміногруп наведено в Таблиці 3. На рівноваги сорбції іонів H^+ матеріалами впливають ефекти негативної кооперативності: при теоретичному значенні $Y_1 = 4$ відношення ступінчастих констант $K_2^{(2)} / K_1^{(2)}$ становлять для Матеріалу 1 $7 \cdot 10^{-3}$, а для Матеріалу 2 – $6 \cdot 10^{-3}$. Основність аміногруп у складі Матеріалу 1 нижча, ніж основність таких груп у Матеріалі 2.

Таблиця 3. Параметри моделі бідентатного зв'язування.

| | \bar{t}_Q , ммоль г^{-1} | $\lg K_1^{(2)}$ | $\lg K_2^{(2)}$ | $K_2^{(2)} / K_1^{(2)}$ | $\chi_{\text{екс}}^2$ | $\chi_{f=11}^2(5\%)$ |
|------------|-------------------------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|-----------------------|----------------------|
| Матеріал 1 | 1.45 | 6.72 ± 0.06 | 4.57 ± 0.06 | 0.007 | 19.5 | 19.7 |
| Матеріал 2 | 1.57 | 7.26 ± 0.06 | 5.06 ± 0.06 | 0.006 | 15.6 | |

За результатами моделювання розраховали залежності ступенів утворення хімічних форм на поверхні матеріалів від значень рН розчинів (рис. 4).

$$\alpha_i = \frac{[\overline{L}_i]}{[\overline{Q}_2] + [\overline{HQ}_2^+] + [\overline{H}_2Q_2^{2+}]} \times 100\%, \quad (4)$$

де $[\overline{L}_i]$ – рівноважні концентрації хімічних форм \overline{Q}_2 , \overline{HQ}_2^+ чи $\overline{H}_2Q_2^{2+}$.

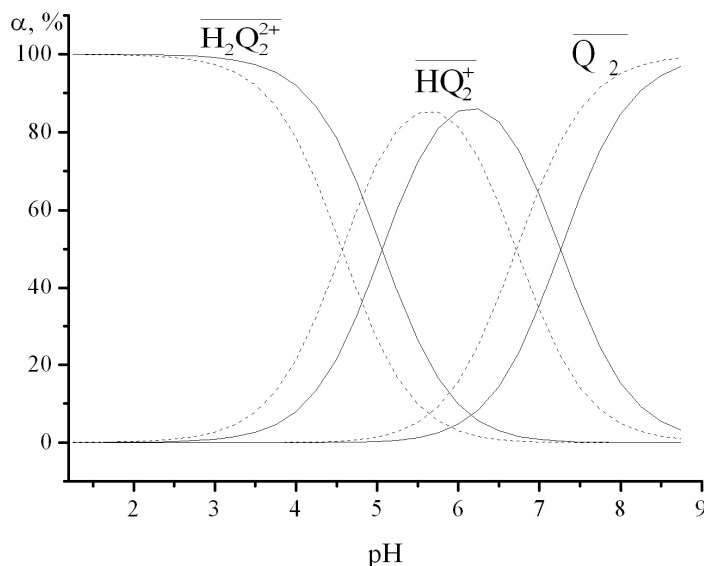


Рисунок 4. Ступені утворення хімічних форм на поверхні Матеріалу 1 (пунктирні лінії) та Матеріалу 2 (суцільні лінії).

Той факт, що значна частка іммобілізованих аміногруп залишається протонованою навіть у нейтральному середовищі (рис. 4), указує на перспективність використання отриманих матеріалів для сорбції аніонних барвників.

Висновки

Порівняння структурних характеристик двох аміновмісних ормосилів, отриманих за золь-гель методом при використанні в якості темплатів поверхнево-активних речовин, показує, що хімічна природа темплату впливає на значення питомої площі поверхні матеріалів: Матеріал 1 має значно меншу питому площу поверхні ($17 \pm 2 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$), ніж Матеріал 2 ($176 \pm 5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$). Середній розмір пор у обох матеріалів майже однаковий (3.6 та 3.3 нм, відповідно). Обом матеріалам властиві вузькі розподіли пор за розмірами, що відрізняє їх від невпорядкованих аміновмісних ормосилів. Основність аміногруп у складі досліджених ормосилів нижче основності н-пропіламіну у водних розчинах; протонування аміногруп під впливом ефектів негативної кооперативності.

Литература

1. Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: Binding of metal chlorides with 3-n-propylpyridinium silsesquioxane chloride ion exchanger / A. M.S. Lucho, A. V. Panteleimonov, Yu. V. Kholin, Y. Gushikem // Journal of Colloid and Interface Science. — 2007. — Vol. 310. — P. 47–56.
2. Построение моделей, описывающих протолитические равновесия на поверхности аминоксерогеля / А. Ю. Барабан, И. В. Христенко, О. С. Ткаченко [и др.] // Хімія, фізика та технологія поверхні. — 2012. — Т. 3, № 1. — С. 45–52. [<http://www.cpts.com.ua/images/stories/pdf/3/3.1/kholin.pdf>].
3. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant—The temperature dependence and a

- thermodynamic multivariate analysis / A. R. Cestari, E. F. S. Vieiraa, G. S. Vieiraa [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. — 2009. — Vol. 161. — P. 307–316.
4. Адсорбция индигокармина аминоксерогелем из водных растворов / А. Ю. Барабан, В. В. Кравченко, Р. В. Сухов [и др.] // *Вісник Харківського національного університету*. — 2012. — № 1026, вип. 21(44). — С. 287–296. [<http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2012/32.pdf>].
 5. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules / S. Dash, S. Mishra, S. Patel, B. K. Mishra // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2008. — Vol. 140. — P. 77–94.
 6. Macquarrie D. J. Organically modified hexagonal mesoporous silicas. Clean synthesis of catalysts and the effect of high loading and non-catalytic second groups on catalytic activity of amine-derivatised materials / D. J. Macquarrie // *Green Chemistry*. — 1999. — Vol. 1, N 4. — P. 195–198.
 7. Electrooxidation of nitrite on a silica–cerium mixed oxide carbon paste electrode / G. Silveira, A. de Moraes, P. C. M. Villis [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2012. — Vol. 369. — P. 302–308.
 8. Hybrid silica-organic material with immobilized amino groups: surface probing and use for electrochemical determination of nitrite ions / O. Tkachenko, A. Rahim, A. Baraban [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. — 2013. — Vol. 67, N 1. — P. 145–154.
 9. Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel / F. A. Pavan, S. L. P. Dias, E. C. Lima, E. V. Benvenuti // *Dyes and Pigments*. — 2008. — Vol. 76. — P. 64–69.
 10. Ionic liquid mediated sol–gel sorbents for hollow fiber solid-phase microextraction of pesticide residues in water and hair samples / M. Ebrahimi, Z. Es‘haghi, F. Samadi, M. S. Hosseini // *Journal of Chromatography A*. — 2011. — Vol. 1218. — P. 8313–8321.
 11. Morosanova E. New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples / E. Morosanova, A. Velikorodny, Yu. Zolotov // *Fresenius J. Anal. Chem.* — 1998. — Vol. 361, N 3. — P. 305–308.
 12. Kholin Yu. Quantitative physicochemical analysis of equilibria on chemically modified silica surfaces / Yu. Kholin, V. Zaitsev // *Pure and Applied Chem.* — 2008. — V. 80, N 7. — P. 1561–1592.
 13. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption / L. Bois, A. Bonhomme, A. Ribes [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. — 2003. — Vol. 221. — P. 221–230.
 14. Yang H. Characterization of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas directly synthesized with dimethyldecylamine and its application for decolorization of sulphonated azo dyes / H. Yang, Q. Feng // *Journal of Hazardous Materials*. — 2010. — Vol. 180. — P. 106–114.
 15. Haoquan Z. Amino and quaternary ammonium group functionalized mesoporous silica: An efficient ion-exchange method to remove anionic surfactant from AMS // H. Zheng, C. Gao, S. Che // *Microporous and Mesoporous Materials*. — 2008. — Vol. 116. — P. 299–307.
 16. Brunauer S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // — *Journal of the American Chemical Society*. — 1938. — Vol. 60. — P. 309–319.
 17. Barrett E. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms / E. P. Barrett, E. G. Joyner, P. Halenda // *Journal of the American Chemical Society*. — 1951. — Vol. 73. — P. 373–380.
 18. <http://www-chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
 19. Cooperativity Effects in Adsorption of Small Probes by Silica-Organic Hybrid Materials: Detection and Characterization / A. Panteleimonov, O. Tkachenko, A. Baraban [et al.] // *Adsorption*. Submitted.
 20. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul [et al.] // *Pure & Appl. Chem.* — 1985. — Vol. 57, N 4. — P. 603–619.

21. Anionic surfactant-templated mesoporous silica (AMS) nano-spheres with radially oriented mesopores / J. G. Wang, Q. Xiao, H. J. Zhou [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2008. — Vol. 323. — P. 332–337.
22. Structural Characterization of (3-Aminopropyl)triethoxysilane-Modified Silicas by Silicon-29 and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance / G. S. Caravajal, D. E. Leyden, G. R. Quinting, G. E. Maciel // *Anal. Chem.* — 1988. — Vol. 60. — P. 1776–1786.
23. Template Removal and Thermal Stability of Organically Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles / R. Kumar, H.T. Chen, J. L. V. Escoto [et al.] // *Chem. Mater.* — 2006. — Vol. 18, N 18. — P. 4319–4327.
24. Surfactant Organization in MCM-41 Mesoporous Materials As Studied by ^{13}C and ^{29}Si Solid-State NMR / R. Simonutti, A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani // *Chem. Mater.* — 2001. — Vol. 13, N 3. — P. 771–777.
25. Berns A E. Effect of ramp size and sample spinning speed on CPMAS ^{13}C NMR spectra of soil organic matter / A. E. Berns, P. Conte // *Organic Geochemistry*. — 2011. — Vol. 42. — P. 926–935.
26. Vega A. J. Study of structural evolution of silica gel using ^1H and ^{29}Si NMR / A. J. Vega, G. W. Scherer // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1989. — Vol. 111. — P. 153–166.

References

1. Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: Binding of metal chlorides with 3-n-propylpyridinium silsesquioxane chloride ion exchanger / A. M.S. Lucho, A. V. Panteleimonov, Yu. V. Kholin, Y. Gushikem // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2007. — Vol. 310. — P. 47–56.
2. A. Yu. Baraban, I. V. Khristenko, O. S. Tkachenko [i dr.] // *Hi'mi'ya, fi'zika ta tehnologi'ya poverhni'*. — 2012. — T. 3, № 1. — S. 45–52. [<http://www.cpts.com.ua/images/stories/pdf/3/3.1/kholin.pdf>] [in Russian]
3. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant—The temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis / A. R. Cestari, E. F. S. Vieiraa, G. S. Vieiraa [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. — 2009. — Vol. 161. — P. 307–316.
4. A. Yu. Baraban, V. V. Kravchenko, R. V. Sukhov [i dr.] // *Visn. Hark. nac. univ.*, 2012, №1026, Ser. Him., issue 21(44), P. 287. [ISSN 2220-637X (print), ISSN 2220-6396 (online), <http://chembull.univer.kharkov.ua/archiv/2012/32.pdf>] [in Russian]
5. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules / S. Dash, S. Mishra, S. Patel, B. K. Mishra // *Advances in Colloid and Interface Science*. — 2008. — Vol. 140. — P. 77–94.
6. Macquarrie D. J. Organically modified hexagonal mesoporous silicas. Clean synthesis of catalysts and the effect of high loading and non-catalytic second groups on catalytic activity of amine-derivatised materials / D. J. Macquarrie // *Green Chemistry*. — 1999. — Vol. 1, N 4. — P. 195–198.
7. Electrooxidation of nitrite on a silica–cerium mixed oxide carbon paste electrode / G. Silveira, A. de Moraes, P. C. M. Villis [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2012. — Vol. 369. — P. 302–308.
8. Hybrid silica-organic material with immobilized amino groups: surface probing and use for electrochemical determination of nitrite ions / O. Tkachenko, A. Rahim, A. Baraban [et al.] // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. — 2013. — Vol. 67, N 1. — P. 145–154.
9. Removal of Congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel / F. A. Pavan, S. L. P. Dias, E. C. Lima, E. V. Benvenuti // *Dyes and Pigments*. — 2008. — Vol. 76. — P. 64–69.
10. Ionic liquid mediated sol–gel sorbents for hollow fiber solid-phase microextraction of pesticide residues in water and hair samples / M. Ebrahimi, Z. Es'haghi, F. Samadi, M. S. Hosseini // *Journal of Chromatography A*. — 2011. — Vol. 1218. — P. 8313–8321.

11. Morosanova E. New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples / E. Morosanova, A. Velikorodny, Yu. Zolotov // Fresenius J. Anal. Chem. — 1998. — Vol. 361, N 3. — P. 305 – 308.
12. Kholin Yu. Quantitative physicochemical analysis of equilibria on chemically modified silica surfaces / Yu. Kholin, V. Zaitsev // Pure and Applied Chem. — 2008. — V. 80, N 7. — P. 1561–1592.
13. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption / L. Bois, A. Bonhomme, A. Ribes [et al.] // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. — 2003. — Vol. 221. — P. 221–230.
14. Yang H. Characterization of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas directly synthesized with dimethyldecylamine and its application for decolorization of sulphonated azo dyes / H. Yang, Q. Feng // Journal of Hazardous Materials. — 2010. — Vol. 180. — P. 106–114.
15. Haoquan Z. Amino and quaternary ammonium group functionalized mesoporous silica: An efficient ion-exchange method to remove anionic surfactant from AMS // H. Zheng, C. Gao, S. Che // Microporous and Mesoporous Materials. — 2008. — Vol. 116. — P. 299–307.
16. Brunauer S. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // — Journal of the American Chemical Society. — 1938. — Vol. 60. — P. 309–319.
17. Barrett E. P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms / E. P. Barrett, E. G. Joyner, P. Halenda // Journal of the American Chemical Society. — 1951. — Vol. 73. — P. 373–380.
18. <http://www.chemo.univer.kharkov.ua/kholin/clinp.html>
19. Cooperativity Effects in Adsorption of Small Probes by Silica-Organic Hybrid Materials: Detection and Characterization / A. Panteleimonov, O. Tkachenko, A. Baraban [et al.] // Adsorption. Submitted.
20. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul [et al.] // Pure & Appl. Chem. — 1985. — Vol. 57, N 4. — P. 603–619.
21. Anionic surfactant-templated mesoporous silica (AMS) nano-spheres with radially oriented mesopores / J. G. Wang, Q. Xiao, H. J. Zhou [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. — 2008. — Vol. 323. — P. 332–337.
22. Structural Characterization of (3-Aminopropyl)triethoxysilane-Modified Silicas by Silicon-29 and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance / G. S. Caravajal, D. E. Leyden, G. R. Quinting, G. E. Maciel // Anal. Chem. — 1988. — Vol. 60. — P. 1776–1786.
23. Template Removal and Thermal Stability of Organically Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles / R. Kumar, H.T. Chen, J. L. V. Escoto [et al.] // Chem. Mater. — 2006. — Vol. 18, N 18. — P. 4319–4327.
24. Surfactant Organization in MCM-41 Mesoporous Materials As Studied by ¹³C and ²⁹Si Solid-State NMR / R. Simonutti, A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani // Chem. Mater. — 2001. — Vol. 13, N 3. — P. 771–777.
25. Berns A E. Effect of ramp size and sample spinning speed on CPMAS ¹³C NMR spectra of soil organic matter / A. E. Berns, P. Conte // Organic Geochemistry. — 2011. — Vol. 42. — P. 926–935.
26. Vega A. J. Study of structural evolution of silica gel using ¹H and ²⁹Si NMR / A. J. Vega, G. W. Scherer // Journal of Non-Crystalline Solids. — 1989. — Vol. 111. — P. 153–166.

Поступила в редакцію 07 октября 2013 г.

О. С. Ткаченко, И. В. Христенко, А. А. Михралиева, А. В. Пантелеймонов, Ю. В. Холін. Влияние природы темплата на структурные, морфологические и сорбционные свойства ормосилов с иммобилизованными аминогруппами.

Методом золь-гель синтеза с использованием катионного и анионного ПАВ синтезировано два ормосила, Материал 1 и Материал 2, с удельными площадями поверхности 17 ± 2 и 176 ± 5 м² г⁻¹ и средним размером пор 3.6 и 3.3 нм соответственно. Удаление ПАВ из матрицы было более эффективным

для Материала 1, чем для Материала 2. Протолитические равновесия с участием иммобилизованных аминогрупп для обоих материалов адекватно описывает модель бидентатного связывания. Основность аминогрупп в составе Материала 2 больше, чем основность аминогрупп у Материала 1; протонирование аминогрупп обоих материалов происходит при влиянии эффектов отрицательной кооперативности.

Ключевые слова: темплат, ормосил, бидентатное связывание, эффекты кооперативности.

O. S. Tkachenko, I. V. Khristenko, A. A. Mikhraliieva, A. V. Panteleimonov, Yu. V. Kholin. The influence of surfactant nature on the structural, morphological and sorption properties of ormosils with immobilized aminogroups.

Two samples of ormosils, Material 1 and Material 2, synthesized by sol-gel procedure using cation and anion surfactants, have specific surface areas 17 ± 2 and 176 ± 5 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ and average pore sizes 3.6 and 3.3 nm, correspondingly. The proposed method for surfactants removing was better for Material 1 than for Material 2. The model of bidentate binding adequately describes the protolytic properties of immobilized aminogroups in both cases. The basicity of immobilized aminogroups is higher for Material 2; negative cooperativity effects are observed at protonation of aminogroups for both materials.

Key words: template, ormosil, bidentate binding, cooperativity effects.

Kharkov University Bulletin. 2013. № 1085. Chemical Series. Issue 22 (45).