

Л.С. Костенко¹, А.С. Андреев², Ж. Фрессар², С.А. Алексеев¹, В.Н. Зайцев¹

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АМИНОДИФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ, КОВАЛЕНТНО ЗАКРЕПЛЕННОЙ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА, МЕТОДАМИ РФЭС И ³¹P ЯМР СПЕКТРОСКОПИИ

¹ Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64, Киев, 01601, Украина, E-mail: zaitsev@univ.kiev.ua

² Высшая школа физики и промышленной химии
ул. Вокелин, 10, Париж, 7523, Седекс 05, Франция

Методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и ЯМР спектроскопии на ядрах ³¹P исследованы образцы кремнезёмов, содержащие на поверхности ковалентно закрепленные группы аминодифосфоновой кислоты (SiO₂-АДФК). Образцы SiO₂-АДФК, полученные по реакции Кабачника-Филдса обработкой аминопропилкремнезёма фосфористой кислотой и формальдегидом, различались степенью превращения аминогрупп в аминодифосфоновые (59–86 %), а также концентрацией закрепленных групп (0.33–1.67 мкмоль/м²). Показано, что в зависимости от степени превращения и концентрации закрепленных групп, ³¹P ЯМР спектры образцов могут различаться как количеством сигналов, так и их положением. Такое различие интерпретировано как результат неоднородности локального окружения аминодифосфоновых групп на поверхности.

Ключевые слова: химически модифицированные кремнезёмы, аминодифосфоновые кислоты, привитые группы, локальная неоднородность, твердотельная ЯМР спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия

Работы последних лет показывают, что фосфорсодержащие органоминеральные материалы привлекают значительный интерес исследователей [1, 2]. Наиболее перспективными направлениями использования фосфорсодержащих материалов является создание на их основе ионопроводящих мембран [3, 4], катализаторов [5], селективных адсорбентов [2, 6–8], носителей для доставки лекарственных средств в организм [1, 9, 10].

Одним из методов получения подобных материалов является метод «сборки на поверхности», когда путем проведения последовательных химических реакций с минеральным носителем на его поверхности ковалентно закрепляют нужное соединение [11]. Из-за незначительных выходов реакций, а также невозможности отделения иммобилизованных целевых компонентов от исходных, такие материалы имеют полифункциональную природу органического слоя, т.е. содержат на поверхности смесь функциональных групп различной природы [11, 12]. Так как свойства материала проявляются через кооперативное действие

всех иммобилизованных компонентов, знание состава привитого слоя необходимо для его успешного применения [13]. Другой немаловажной проблемой является воспроизводимость свойств органоминеральных материалов. Изменение состава иммобилизованного слоя при варьировании условий получения материала или изменении природы носителя трудно предсказать [14]. Поэтому дизайн поверхностного слоя (изучения его состава, структуры и характера распределения функциональных групп) в таких материалах представляет собой важную и еще не решенную задачу [15].

Для установления строения Р-содержащих групп на поверхности оксидных матриц обычно применяют методы ИК-спектроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) [16, 17], твердотельной ЯМР спектроскопии на ядрах ¹H, ¹³C, ³¹P [18–20]. Например, в работе [21] методом РФЭС охарактеризована поверхность титанового диска, модифицированного различными фосфоновыми кислотами. Показано, что в РФЭС спектре сигнал Р2р проявляется в виде

дублета $2p_{1/2}$ и $2p_{3/2}$ с компонентами 134.2 и 133.4 эВ, соответственно. Энергия связи $P2p$ может изменяться в зависимости от кислородсодержащего окружения [22] и уменьшаться на 1.2 эВ, когда P–ОН группа связана с органическим фрагментом.

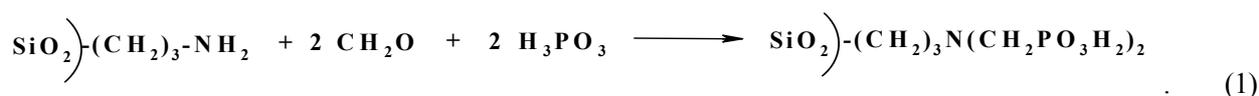
Метод ^{31}P ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердом теле широко применяется для исследования органоинеральных фосфорсодержащих материалов [19], так как химический сдвиг ядер фосфора чувствителен к степени депротонирования фосфоновых групп, к изменениям угла связи O–P–O и прочим факторам [23]. Часто фосфорсодержащие молекулы используют в качестве зондов, позволяющих исследовать локальное химическое окружение методом ^{31}P ЯМР спектроскопии. Например, в работе [18] методом ЯМР спектроскопии с двойной кросс-поляризацией ($^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P} \rightarrow ^{29}\text{Si}$) исследовали мезопористый кремнезем SBA-15, модифицированный группами этилфосфоновой кислоты. Было показано, что положение резонансного сигнала в ^{31}P ЯМР спектре зависит от степени гидратации иммобилизованных фосфоновых групп. В работе [20] изучалась молекулярная подвижность фенилфосфоновой кислоты, инкапсулированной в порах SBA-15. Было установлено, что кислота в порах находится в подвижном, жидкоподобном состоянии и не кристаллизуется. В случае же SBA-15, модифицированного аминопропильными группами, подвижность молекул кислоты в порах значительно меньше за счет ее

взаимодействия с аминогруппами. Это приводит к уширению сигнала в ^{31}P ЯМР спектре и его сдвигу в сильное поле (от 19.1 до 13.8 м.д.). В последнем случае время перекрестной релаксации P–H значительно уменьшается с 2.22 до 0.66 мс. В ряде исследований [8, 24] отмечается расщепление сигнала в ^{31}P ЯМР спектрах иммобилизованных фосфонатов, которое объясняется наличием на поверхности свободных (33 м.д.) и силанольно-связанных (22 м.д.) групп фосфоновой кислоты.

Исходя из вышесказанного, методы ЯМР и РФЭС являются теми инструментами, которые позволяют получить информацию о составе, латеральной подвижности и неоднородности иммобилизованного на поверхности неорганического носителя фосфорсодержащего слоя. Поэтому мы применили эти методы для изучения нового перспективного материала – органокремнезема, содержащего на поверхности ковалентно-закрепленные группы аминодифосфоновой кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез кремнезёмов с ковалентно-закрепленными на их поверхности производными пропиламиноди(метиленфосфоновой) кислоты (SiO_2 -АДФК) осуществляли по реакции Кабачника-Филдса (схема 1) путем обработки аминопропилкремнезёмов (SiO_2 -NH₂) фосфористой кислотой и формальдегидом по методике, описанной в работе [7]:



В синтезе использовали аминопропилкремнезёмы, которые отличались пористой структурой кремнезёмной матрицы и плотностью иммобилизованных аминопропильных групп. Концентрацию закрепленных фосфоновых групп определяли кондуктометрически [25] и подтверждали данными элементного анализа на фосфор. Образцы SiO_2 -АДФК с разной степенью депротонирования привитой кислоты готовили путем обработки воздушно-сухого SiO_2 -АДФК растворами HCl и NaOH с pH 1.5 и 8.0, соответственно. Затем кремнезем отфильтровывали и сушили на воздухе при

120–150 °С. Модельные образцы кремнезёмов, обработанных H_3PO_3 (SiO_2 - H_3PO_3 и SiO_2 -NH₂- H_3PO_3), получали путем добавления водного раствора фосфористой кислоты (0.01 моль/л) к навеске (0.5 г) кремнезёма и аминопропилкремнезёма, соответственно. Максимально гидратированные органокремнезёмы получали путем выдерживания воздушно-сухих образцов в воде в течение 12 ч.

Рентгеновские фотоэлектронные спектры записывали на спектрометре SSX 100 (Surface Science Instrument), оснащённом монохроматическим источником рентгеновского излучения AlK_α (1486.7 эВ). Исследуемые

образцы в виде растертых порошков впрессовывали в металлические подложки и перед проведением анализа вакуумировали в камере спектрометра 24 ч при 50 °С. Коррекцию спектров, учитывающую эффект «зарядки» образца под действием рентгеновского пучка, проводили по положению $(\text{CH})_n$ -составляющей в спектре $\text{C}1s$, принятому равным 285.0 эВ. ЯМР спектры высокого разрешения на ядрах ^{31}P регистрировали на спектрометре ASX 500 (Bruker, Германия) с рабочей частотой 202.47 МГц. Спектры регистрировали для воздушно-сухих и максимально гидратированных образцов органокремнезёмов. ЯМР эксперимент проводили как в статических условиях, так и с применением техники вращения образца под магическим углом (ВМУ). Частота вращения ротора составляла 10 кГц. ЯМР спектры с $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$ кросс-поляризацией (КП) записывали, варьируя время

контакта (t_{CP}) от 0.5 до 5.0 мс. Релаксационная задержка между импульсами составляла от 5 до 20 с. Количество сканов варьировалось от 1024 до 4096 в зависимости от интенсивности сигнала. Химические сдвиги измеряли относительно внешнего стандарта – 85 % раствора H_3PO_4 ($\delta_{\text{P}} = 0$ м.д.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы SiO_2 -АДФК для данного исследования получали методом «сборки на поверхности» из аминопропилкремнезёмов (схема 1), различающихся концентрацией закрепленных аминогрупп (C_{NH_2}). Кроме того, варьируя условия синтеза, получали образцы SiO_2 -АДФК, которые отличались концентрацией аминодифосфоновых групп (C_L) и степенью превращения (ω) аминопропильных групп в аминодифосфоновые (Табл. 1).

Таблица 1. Кремнезёмы, применяемые в синтезе SiO_2 -АДФК, концентрации закрепленных групп, степени превращения в реакции сборки на поверхности и значения химических сдвигов (δ_{P}) в ^{31}P ЯМР спектрах КП/ВМУ SiO_2 -АДФК

Кремнезёмная матрица ($S_{\text{ВЕТ}}, \text{м}^2 \text{г}^{-1} / d_{\text{пор}}, \text{нм}$)	Образец	C_{NH_2} , мкмоль/м ²	C_L , мкмоль/м ²	ω^*	δ_{P} , м.д.
Силохром С-120 (120 /35-45)	SiO_2 -АДФК-1	0.93	0.70±0.03	0.75	8.7; 7.2
Fractosil, Merck (130 /20)	SiO_2 -АДФК-2	1.92	1.67±0.02	0.86	8.4
Silica Gel, Merck 60 (500 /6)	SiO_2 -АДФК-3	1.67	1.03±0.03	0.60	7.8
Silica Gel, Merck 100 (300/10)	SiO_2 -АДФК-4	0.56	0.33±0.03	0.59	9.0 пл.; 7.4; 4.0

* – $\omega = C_L / C_{\text{NH}_2}$ – степень превращения аминогрупп в аминодифосфоновые

Как видно из табл. 1, для синтеза SiO_2 -АДФК использовали аминокремнезёмы, в которых концентрация закрепленных групп различалась почти в 4 раза. Однако, для полученных образцов SiO_2 -АДФК не наблюдается пропорциональной зависимости между концентрацией аминогрупп в исходном SiO_2 - NH_2 и степенью их превращения в аминодифосфоновые. Скорее наоборот, для образца SiO_2 - NH_2 с максимально высокой плотностью аминогрупп (1.92 мкмоль/м²) наблюдается самая высокая (0.86) степень превращения. Следовательно, такой макроскопический показатель как средняя плотность закрепленных групп, не влияет на полноту прохождения реакции фосфорилирования аминокремнезёма. Это наблюдение является косвенным подтверждением выявленного ранее

[11] кластерного характера распределения привитых аминопропильных групп, при котором локальная (или микроскопическая) плотность иммобилизованного слоя остается постоянной и не зависит от макроскопической (средней) плотности.

Фосфорилирование аминокремнезёма смесью фосфористой кислоты и формальдегида не изменяет содержание азота в образцах. Поэтому РФЭС спектры SiO_2 -АДФК сравнивали со спектрами аминопропилкремнезёмов (рис. 1). Иммобилизация органических соединений на поверхности носителя практически не оказывает влияния на форму и интенсивность спектральных линий матричных элементов кремнезёма: $\text{Si}2p$ (103.2 эВ), $\text{Si}2s$ (154.3 эВ) и $\text{O}1s$ (532.5 эВ). В то же время в РФЭС спектрах модифицированных

кремнезёмов легко идентифицируются линии, отсутствующие в спектрах SiO_2 : $\text{C}1s$, $\text{N}1s$ и $\text{P}2p$,

которые отнесены нами к линиям закрепленного органического слоя.

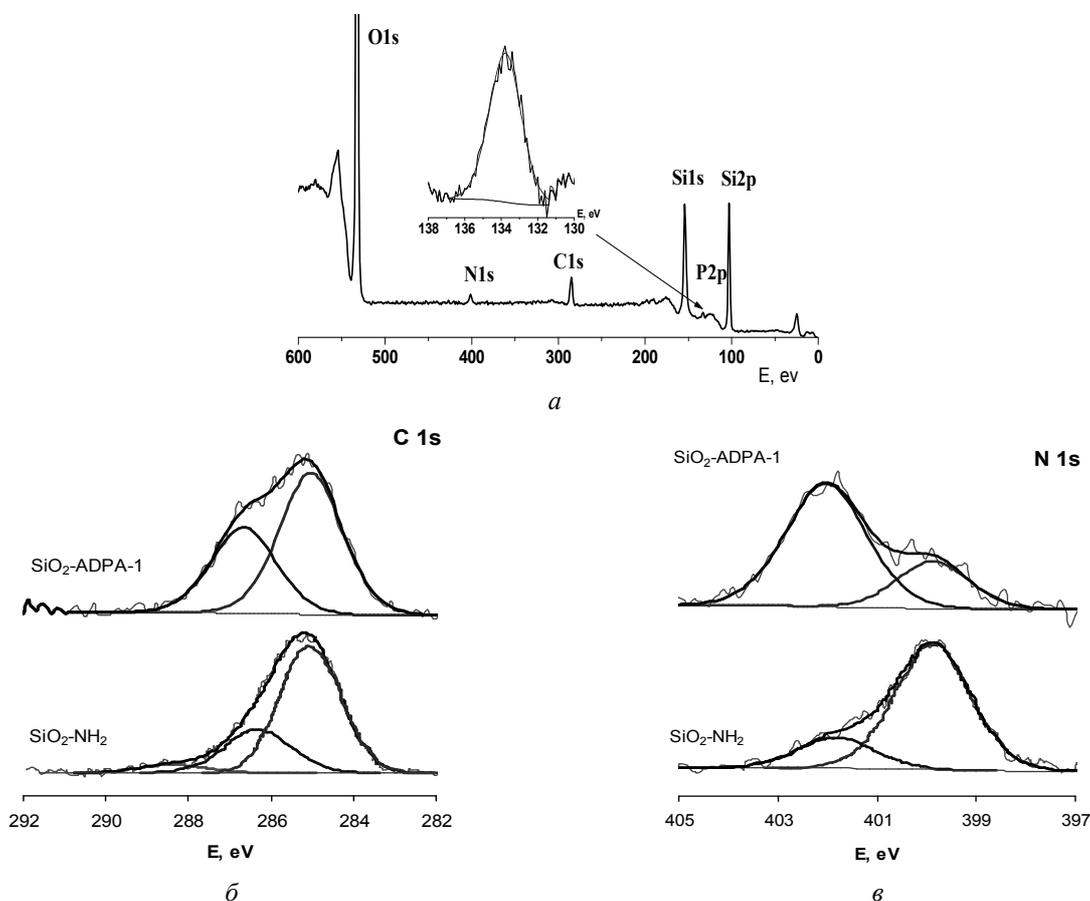


Рис. 1. РФЭС-спектры SiO_2 -АДФК-1 и SiO_2 - NH_2 : обзорный спектр и область $\text{P}2p$ образца SiO_2 -АДФК-1 (а); области $\text{C}1s$ (б) и $\text{N}1s$ (в) образцов SiO_2 -АДФК-1 (сверху) и SiO_2 - NH_2 (снизу)

Линию $\text{C}1s$ в РФЭС SiO_2 - NH_2 удается разложить на три компоненты при 285.0, 286.3 и 288.4 эВ, в то время как в спектре SiO_2 -АДФК-1 эта линия разлагается только на две компоненты при 285.0 и 286.7 эВ (рис. 1 б). Пик при 285.0 эВ относится к атомам углерода углеводородной цепи (C–C, Si–C) в иммобилизованном слое. Согласно данным [17], полосу при 286.7 эВ в спектре SiO_2 - NH_2 можно отнести к атомам углерода, непосредственно связанным с атомами азота (C–N) в иммобилизованном амине. В спектре SiO_2 -АДФК эта полоса перекрывается с поглощением метиленовых групп, связанных с атомом фосфора (C–P–OH) [17]. Поэтому фосфорилирование SiO_2 - NH_2 сопровождается увеличением интегральной интенсивности пика при 286.3 эВ и его смещением до 286.7 эВ. Наблюдаемый только в РФЭС-спектре

SiO_2 - NH_2 низкоинтенсивный пик при 288.4 эВ соответствует атомам углерода негидролизированных этоксигрупп (C–O) силана, который использовался в синтезе SiO_2 - NH_2 .

Линия $\text{N}1s$ в РФЭС-спектре как аминокремнезема, так и продукта его фосфорилирования состоит из двух компонент с максимумами при 399.6 и 401.8 эВ (рис. 1 в). Согласно данным [26], такое расщепление сигнала $\text{N}1s$ наблюдается из-за одновременного присутствия в иммобилизованном слое кремнезема непротонированных (NR_3) и протонированных (N^+R_4) форм атомов азота, соответственно. Соотношения интегральных интенсивностей этих пиков для SiO_2 -АДФК и SiO_2 - NH_2 существенно различаются: в образце SiO_2 - NH_2 преобладают свободные аминогруппы, а для SiO_2 -АДФК – протонированные (рис. 1 в). Наличие некоторого числа

протонированных групп для $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ согласуется с моделью кластерного строения привитого слоя этого органокремнезема [11], а наличие небольшого числа свободных аминогрупп в РФЭС $\text{SiO}_2\text{-АДФК}$ согласуется с неполным превращением аминогрупп в аминокислотные (табл. 1). Соотношение площадей компонент аминов $\text{N}^+\text{R}_4/\text{NR}_3$ (75:25) коррелирует с данными химического анализа для АДФК-1, где концентрация аминокислотных групп (0.70 мкмоль/м^2) в три раза больше, чем концентрация остаточных аминогрупп (0.23 мкмоль/м^2).

Линия P2p в РФЭС спектре $\text{SiO}_2\text{-АДФК-1}$ представлена одним неразделенным дублетом при 133.6 эВ с полушириной компоненты 1.9 эВ. Положение этого пика соответствует литературным данным для фосфиновых кислот [21, 22]. Отсутствие других пиков P2p указывает на однотипность всех атомов фосфора в привитом слое $\text{SiO}_2\text{-АДФК}$, то есть на отсутствие, например, фосфорной кислоты.

Применение метода ЯМР спектроскопии высокого разрешения в твердом теле дополняет сведения о состоянии поверхностных аминокислотных групп, полученные методом РФЭС. Из-за фиксированного и геометрически различного положения поверхностных P-содержащих групп, в статическом ^{31}P ЯМР спектре воздушно-сухого образца $\text{SiO}_2\text{-АДФК-1}$ наблюдается сильно уширенный изотропный сигнал с максимумом при 8 м.д., (рис. 2, спектр 1). С целью улучшения качества ЯМР спектра использовали следующие методики: а) ВМУ образцов, которое усредняет диполь-дипольное взаимодействие и уменьшает ширину линий в спектрах; б) кросс-поляризацию $^1\text{H} \rightarrow ^{31}\text{P}$, когда намагненность протонов передается на ядра фосфора, увеличивая интенсивность резонансных линий последних. Метод КП интересен тем, что позволяет изучать локальное окружение атомов фосфора, так как усиливает сигнал только тех атомов, которые находятся в непосредственной близости от протонов.

Как было показано нами ранее [7], степень гидратации поверхности кремнезема существенно влияет на ширину линий в ^{13}C ЯМР спектрах $\text{SiO}_2\text{-АДФК}$, так как изменяет латеральную подвижность иммобилизованных аминокислотных групп. Поэтому ЯМР

исследование на ядрах ^{31}P также проводили для максимально гидратированных образцов.

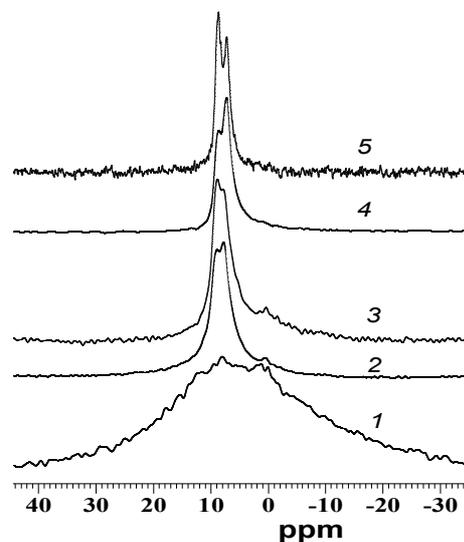


Рис. 2. ^{31}P ЯМР спектры образца $\text{SiO}_2\text{-АДФК-1}$ воздушно-сухого (1, 2, 3) и гидратированного (4, 5). Условия записи: без вращения (1); ВМУ (2, 3); КП/ВМУ (4, 5)

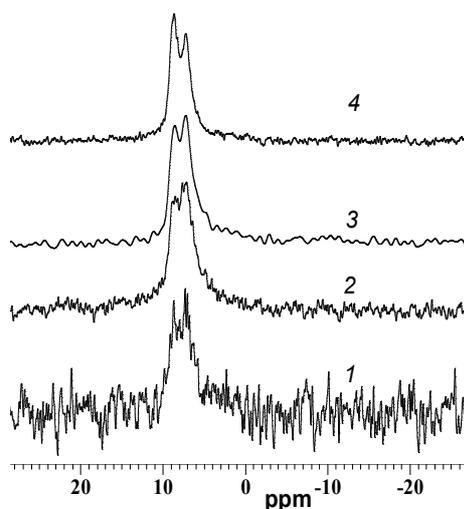
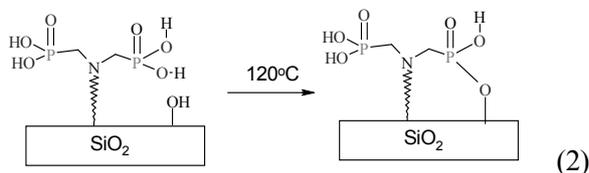


Рис. 3. ^{31}P ЯМР КП/ВМУ спектры гидратированного образца $\text{SiO}_2\text{-АДФК-1}$ при разных временах контакта: 0.1 мс (1); 0.5 мс (2); 2.0 мс (3); 5.0 мс (4)

Использование методики ВМУ существенно (более чем в пять раз) уменьшает ширину резонансной полосы в ^{31}P ЯМР спектре $\text{SiO}_2\text{-АДФК-1}$, позволяя идентифицировать наличие двух неразделенных сигналов с максимумами при 8.7 и 7.2 м.д. (рис. 2). Для воздушно-сухих образцов $\text{SiO}_2\text{-АДФК}$ в ^{31}P ЯМР спектрах удается идентифицировать дополнительный сигнал в сильном поле (при

~0 м.д.). Согласно данным [18, 20], этот сигнал отнесен к резонансному поглощению атомов фосфора в силикофосфонате, который может образовываться на поверхности SiO₂-АДФК при высушивании образцов, как показано на схеме 2:



Считается [27], что причиной наличия нескольких сигналов в ЯМР спектре есть различное локальное окружение атомов фосфора на поверхности. Например, часть иммобилизованных молекул образуют водородную связь с силанольными группами носителя. Для проверки этого предположения были записаны ³¹P ЯМР КП/ВМУ спектры SiO₂-АДФК-1, в которых варьировалось *t*_{CP}. Как видно из рис. 3, увеличение *t*_{CP} приводит к возрастанию общей интенсивности сигнала, что указывает на локализацию атомов фосфора в непосредственной близости от протонов. Тем не менее, наблюдается повышение интенсивности сигнала в слабом поле (8.7 м.д.) по сравнению с сигналом в сильном поле (7.2 м.д.). В соответствии с выводами, сделанными в работе [24], наблюдаемые сигналы можно отнести к латерально-лабильным и водородно-связанным аминодифосфоновым группам. Р-содержащие фрагменты аминодифосфоновой кислоты магнитно эквивалентны и наличие дублета можно интерпретировать разной степенью депротонирования поверхностных групп. Как можно наблюдать из рис. 4, во всех ³¹P ЯМР спектрах SiO₂-АДФК-1, предварительно полученных из суспензий с различным значением pH, присутствуют два резонансных сигнала. Положение и относительная интенсивность этих сигналов изменяются по сравнению с водной (pH = 3.5) суспензией образца: в кислой среде (pH = 1.5) сигналы сдвинуты в слабое поле (9.2 и 8.3 м.д.), тогда как в щелочной среде (pH = 8.0) наблюдается их сдвиг в сильное поле (7.7 и 6.3 м.д.). Исходя из изложенного, такое поведение сигналов свидетельствует о сохранении локальной неоднородности окружения фосфоновых

фрагментов для этого SiO₂-АДФК во всем изученном интервале pH и, одновременно, о снижении латеральной подвижности закрепленных групп с уменьшением pH.

Сравнение спектров ³¹P ЯМР КП/ВМУ разных образцов SiO₂-АДФК, записанных в оптимальных условиях (максимально гидратированная поверхность, *t*_{CP} = 5 мс) показывает, что они отличаются друг от друга (табл. 1). Например, в ³¹P ЯМР спектре образцов SiO₂-АДФК-2 и SiO₂-АДФК-3 присутствует только один нерасщепленный сигнал фосфоновых групп, а для SiO₂-АДФК-4 наблюдаются два дополнительных сигнала (рис. 5).

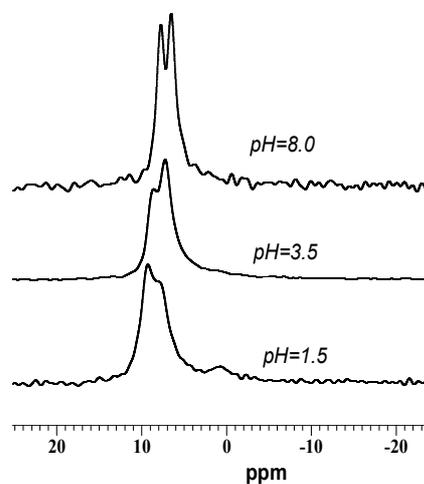


Рис. 4. ³¹P ЯМР КП/ВМУ спектры образца АДФК-1 при разных значениях pH суспензии

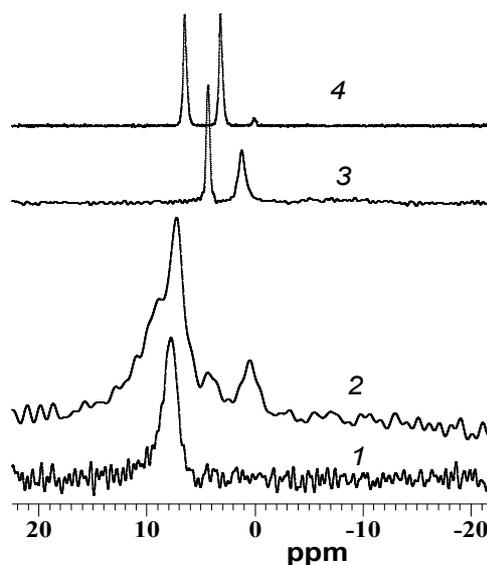
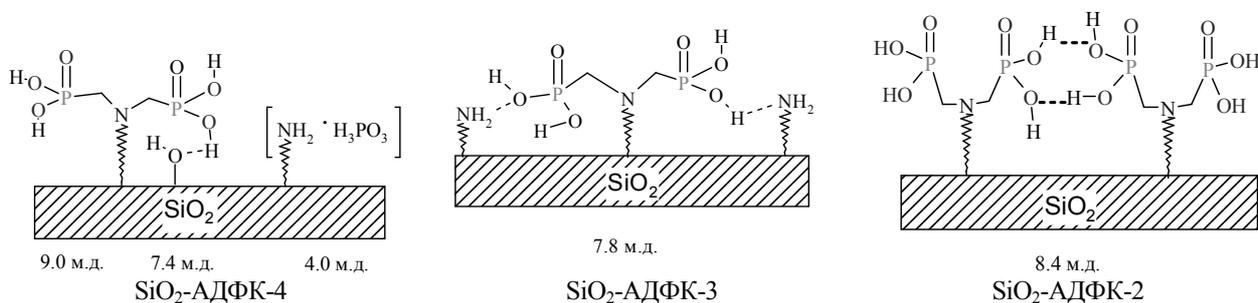


Рис. 5. ³¹P ЯМР КП/ВМУ спектры SiO₂-АДФК-3 (1) и SiO₂-АДФК-4 (2) в сравнении со спектрами SiO₂-NH₂·H₃PO₃ (3), SiO₂·H₃PO₃ (4)

Интерпретировать сигналы, наблюдаемые в спектре SiO_2 -АДФК-4, позволяет их сравнение со спектрами H_3PO_3 . В ^{31}P ЯМР спектрах кристаллической H_3PO_3 наблюдаются два сигнала при 9.0 и 5.9 м.д., которые сдвигаются в сильное поле (до 6.5 и 3.2 м.д.) при адсорбции кислоты на поверхности кремнезема. Этот сдвиг еще существеннее (до 4.3 и 1.0 м.д.), когда H_3PO_3 адсорбирована на поверхности кремнезема, модифицированного аминопропильными группами (рис. 5). Таким образом, в ряду: свободная H_3PO_3 , $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$, $\text{SiO}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_3\text{PO}_3$ наблюдается уменьшение δ_p . Аналогичную зависимость положения сигнала от природы носителя наблюдали и другие исследователи для фосфонатов, иммобилизованных на поверхности кремнезема [20] и оксида тантала [22]. Анализируя значения химических сдвигов в ^{31}P ЯМР спектрах H_3PO_3 можно отметить, что они существенно зависят от силы межмолекулярного взаимодействия между кислотой и поверхностью носителя и сдвигаются в сильное поле при возрастании энергии такого взаимодействия.



(3)

В отличие от SiO_2 -АДФК-4, другой образец иммобилизованной аминокислоты – SiO_2 -АДФК-3 не содержит дополнительных полос в ЯМР спектре (рис. 5). Мы считаем, что причиной отличия ЯМР спектра SiO_2 -АДФК-3 от спектра SiO_2 -АДФК-4 является разная концентрация закрепленных групп. Образец SiO_2 -АДФК-3 имеет в три раза большую плотность закрепленных групп, чем SiO_2 -АДФК-4 (табл. 1). Это может приводить к тому, что на поверхности SiO_2 -АДФК-3 расстояние между целевыми группами аминокислоты и остаточными аминопропильными группами позволяет образовывать им бетаиноподобные структуры,

В ^{31}P ЯМР спектрах SiO_2 -АДФК-4 кроме полосы при 7.4 м.д., отвечающей поглощению атомов фосфора в иммобилизованной аминокислоте, присутствуют полосы при 4.0 и 0.3 м.д. (рис. 5), которые, как следует из вышесказанного, можно отнести к поглощению H_3PO_3 адсорбированной на поверхности $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$. Существенно, что такие сигналы присутствуют лишь на кремнеземе с наименьшей концентрацией поверхностных аминокислотных групп (0.33 мкмоль/м^2), где содержание остаточных аминопропильных групп составляет около 40 % (табл. 1). Вместе с тем, в ^{31}P ЯМР спектре SiO_2 -АДФК-4 присутствует плечо при 9.0 м.д., которое, с учетом предложенной выше корреляции между δ_p и силой межмолекулярного взаимодействия, можно отнести к поглощению практически не связанных с поверхностью фосфонатных групп аминокислоты. Таким образом, сопоставление данных элементного анализа, РФЭС и ^{31}P ЯМР спектроскопии позволяет утверждать, что образец SiO_2 -АДФК-4 содержит фрагменты аминокислоты и аммонийной соли H_3PO_3 (схема 3).

по типу тех, что изображены на схеме 3. В этом случае свободных аминогрупп на поверхности SiO_2 -АДФК нет, поэтому H_3PO_3 не адсорбируется. Большинство атомов фосфора на таком SiO_2 -АДФК будут иметь однотипное локальное окружение, образуя водородные связи с остаточными аминогруппами поверхности. Поэтому в ^{31}P ЯМР спектре этого органокремнезема наблюдается только один сигнал $\delta_p = 7.8$ м.д. Подобно SiO_2 -АДФК-3, в ^{31}P ЯМР спектре SiO_2 -АДФК-2 также присутствует только один сигнал. Его смещение в слабое поле ($\delta_p = 8.4$) указывает на ослабление адсорбционного взаимодействия фрагментов иммобилизованной аминокислоты

дифосфоновой кислоты с поверхностью носителя. Такое ослабление вполне логично ожидать для органокремнезема, имеющего высокую степень превращения (86 %), сочетающуюся с высокой концентрацией (1.67 мкмоль/м²) аминодифосфоновой кислоты. Для такого образца SiO₂-АДФК следует ожидать монофункциональную природу иммобилизованного слоя, содержащего слабо связанные друг с другом функциональные группы (схема 3). Образец SiO₂-АДФК-1 имеет неоднородное локальное окружение атомов фосфора иммобилизованной аминодифосфоновой кислоты: часть групп образуют водородную связь с иммобилизованными аминопропильными или силанольными группами ($\delta_p = 7.2$), а часть практически не взаимодействуют с поверхностью носителя ($\delta_p = 8.7$). Причиной наличия локальной неоднородности может служить относительно малая концентрация закрепленных групп (в два раза ниже, чем для SiO₂-АДФК-2) в сочетании с ощутимым количеством (25 %) остаточных аминопропильных групп.

Таким образом, ³¹P ЯМР спектры образцов SiO₂-АДФК могут различаться в зависимости

от концентрации и степени превращения функциональных групп. В спектрах образцов с высокой концентрацией закрепленных групп ($C_L > 1$ мкмоль/м²), присутствует только один сигнал в диапазоне 7.8–8.4 м.д., который сдвигается в слабое поле с возрастанием степени превращения аминогрупп в аминофосфоновые. Для образцов SiO₂-АДФК с $C_L < 1$ мкмоль/м² резонансная полоса фосфоновых групп в ³¹P ЯМР спектрах может быть представлена в виде нерасщепленного дублета в диапазоне 7.2–9.0 м.д., указывающего на локальную неоднородность фосфоновых групп. Низкополевая составляющая дублета (9.0–8.4 м.д.) отвечает слабосвязанным фосфоновым группам, а высокополевая (7.2–7.4 м.д.) – фосфоновым группам, связанным водородной связью с остаточными аминогруппами или силанольными группами поверхности носителя.

Работа выполнялась по проекту FP7-PEOPLE-2009-IRSES, грант 247603 «Sol-gel materials synthesis and characterization for optical sensing».

Дослідження локального оточення аминодифосфонової кислоти на поверхні ковалентно модифікованого діоксиду кремнію методами РФЕС та ³¹P ЯМР спектроскопії

Л.С. Костенко, А.С. Андрєєв, Ж. Фрессар, С.А. Алексєєв, В.М. Зайцев

Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ, 01601, Україна, zaitsev@univ.kiev.ua
Вища школа фізики та промислової хімії
вул. Вокелін, 10, Париж, 7523, Седекс 05, Франція

Методами рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) та ЯМР спектроскопії на ядрах ³¹P досліджені зразки кремнеземів, що містять на поверхні ковалентно закріплені групи аминодифосфонової кислоти (SiO₂-АДФК). Зразки SiO₂-АДФК, що отримували за реакцією Кабачника-Філдса обробкою амінопропілкремнезему фосфористою кислотою та формальдегідом, різнилися ступенем перетворення аміногруп в амінофосфонові (59–86 %), а також концентрацією закріплених груп (0.33–1.67 мкмоль/м²). Показано, що застосування методу РФЕС дозволяє підтвердити ковалентне закріплення амінофосфонових груп, а також присутність залишкових амінопропильних груп на поверхні SiO₂-АДФК. Залежно від ступеня перетворення та концентрації закріплених груп, ³¹P ЯМР спектри зразків можуть різнитися як кількістю сигналів, так і їх хімічним зсувом. Така відмінність інтерпретована як результат неоднорідності локального оточення аминодифосфонових груп на поверхні.

Ключові слова: хімічно-модифіковані кремнеземи, аминодифосфонові кислоти, закріплені групи, локальна неоднорідність, твердотільний ЯМР, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія

Investigation of the local environment of aminodiphosphonic acid covalently immobilized on silica surface by XPS and solid-state ^{31}P NMR

L.S. Kostenko, A.S. Andreev, J. Fraissard, S.A. Alekseev, V.N. Zaitsev

Taras Shevchenko National University of Kyiv
64 Volodymyrska Str., Kyiv, 01601, Ukraine, zaitsev@univ.kiev.ua
ESPCI
10 rue Vauquelin, Paris, 75231, Cedex 05, France

The samples of silicas with covalently-immobilized aminodiphosphonic acid ($\text{SiO}_2\text{-ADPA}$) have been characterized by the XPS and solid state ^{31}P NMR spectroscopy. The samples were synthesized via Kabachnik-Fields reaction from aminopropyl silica gel, H_3PO_3 and formaldehyde, and have different concentrations ($0.33\text{--}1.67\text{ mmol/m}^2$) of grafted groups and different yield (59–86 %). It is demonstrated that chemical shift of the lines and number of resonance lines in the ^{31}P NMR spectra of $\text{SiO}_2\text{-ADPA}$ depends on both the concentration of bonded groups and the yield. This difference was interpreted as a result of heterogeneity in the local environment of $\text{SiO}_2\text{-ADPA}$ surface.

Keywords: chemically modified silica, aminodiphosphonic acid, grafted groups, local heterogeneity, solid state NMR, XPS

ЛИТЕРАТУРА

1. Queffelec C., Petit M., Janvier P. et al. Surface modification using phosphonic acids and esters // Chem. Rev. – 2012. – V. 112, N 7. – P. 3777–3807.
2. Dudarko O.A., Gunathilake C., Sliarenko V.V. et al. Microwave-assisted and conventional hydrothermal synthesis of ordered mesoporous silicas with P-containing functionalities // Colloids Surf., A. – 2014. – V. 459. – P. 4–10.
3. Jin Y.G., Qiao S.Z., Xu Z.P. et al. Phosphonic acid functionalized silicas for intermediate temperature proton conduction // J. Mater. Chem. – 2009. – V. 19. – P. 2363–2372.
4. Bassil J., Roualdès S., Flaud V., Durand J. Plasma-polymerized phosphonic acid-based membranes for fuel cell // J. Memb. Sci. – 2014. – V. 461. – P. 1–9.
5. Pramanik M., Bhaumik A. Phosphonic acid functionalized ordered mesoporous material: a new and ecofriendly catalyst for one-pot multicomponent Biginelli reaction under solvent-free conditions // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2014. – V. 6, N 2. – P. 933–941.
6. Yin P., Tian Y., Wang Z. et al. Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis(methylenephosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions // Mater. Chem. Phys. – 2011. – V. 129, N 1–2. – P. 168–175.
7. Зайцев В.Н., Василик Л.С., Эванс Дж., Броу А. Синтез и строение привитого слоя кремнеземов, химически модифицированных аминофосфоновыми кислотами // Изв. Академии Наук, Серия Хим. – 1999. – № 12. – С. 2340–2345.
8. Zhang W., He X., Ye G. et al. Americium(III) capture using phosphonic acid-functionalized silicas with different mesoporous morphologies: adsorption behavior study and mechanism investigation by EXAFS/XPS // Environ. Sci. Technol. – 2014. – V. 48, N 12. – P. 6874–6881.
9. Shi J., Votruba A.R., Farokhzad O.C., Langer R. Nanotechnology in drug delivery and tissue engineering: from discovery to applications // Nano Lett. – 2010. – V. 10, N 9. – P. 3223–3230.
10. Scheinberg D.A., Villa C.H., Escorcia F.E., McDevitt M.R. Conscripts of the infinite armada: systemic cancer therapy using nanomaterials // Nat. Rev. Clin. Oncol. – 2010. – V. 7. – P. 266–276.
11. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.
12. Zaitseva N.V., Kobylinska N.G., Walcarius A., Zaitsev V.N. Speciation of partly oxidized thiol-organosilica surface // Методы и объекты химического анализа. – 2012. – Т. 7, № 2. – С. 60–67.
13. Mazur M., Barras A., Kuncser V. et al. Iron oxide magnetic nanoparticles with versatile surface functions based on dopamine anchors // Nanoscale. – 2013. – V. 5, N 7. – P. 2692–2702.
14. Motokura K. Synergistic catalysis by multifunctionalized solid surfaces for nucleophilic addition reactions // J. Jpn. Pet. Inst. – 2014. – V. 57, N 3. – P. 95–108.
15. Tanaka K., Chujo Y. Design of functionalized nanoparticles for the applications in nanobiotechnology // Adv. Powder Technol. – 2014. – V. 25, N 1. – P. 101–113.

16. Stoltenberg R.M., Liu C., Bao Z. Selective surface chemistry using alumina nanoparticles generated from block copolymers // *Langmuir*. – 2011. – V. 27, N 1. – P. 445–451.
17. Milošev I., Metikoš-Huković M., Petrović Ž. Influence of preparation methods on the properties of self-assembled films of octadecylphosphonate on Nitinol: XPS and EIS studies // *Mater. Sci. Eng., C*. – 2012. – V. 32, N 8. – P. 2604–2616.
18. Pan Y.C., Tsai H.G., Jiang J.C., Kao C.C., Sung T.L. Probing the nature and local structure of phosphonic acid groups functionalized in mesoporous silica SBA-15 // *J. Phys. Chem. C*. – 2012. – V. 116, N 2. – P. 1658–1669.
19. Werner M., Rothermel N., Breitzke H. et al. Recent advances in solid state NMR of small molecules in confinement // *Isr. J. Chem.* – 2014. – V. 54, N 1–2. – P. 60–73.
20. Aiello D., Folliet N., Laurent G. et al. Solid state NMR characterization of phenylphosphonic acid encapsulated in SBA-15 and aminopropyl-modified SBA-15 // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2013. – V. 166. – P. 109–116.
21. Viornerly C., Chevolut Y., Leonard D. et al. Surface modification of titanium with phosphonic acid to improve bone bonding: characterization by XPS and ToF-SIMS // *Langmuir*. – 2002. – V. 18, N 7. – P. 2582–2589.
22. Textor M., Ruiz L., Hofer R. Structural chemistry of self-assembled monolayers of octadecylphosphoric acid on tantalum oxide surfaces // *Langmuir*. – 2000. – V. 16, N 7. – P. 3257–3271.
23. Quin L.D., Williams A.J. Practical interpretation of P-31 NMR spectra and computer-assisted structure verification // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2005. – V. 44, N 45. – P. 7331.
24. Deka J. R., Liu C.-L., Wang T.-H. et al. Synthesis of highly phosphonic acid functionalized benzene-bridged periodic mesoporous organosilicas for use as efficient dye adsorbents // *J. Hazard. Mater.* – 2014. – V. 278. – P. 539–550.
25. Zaitsev V.N., Kostenko L.S., Kobylinskaya N.G. Acid–base properties of silica-based ion-exchanger covalently bonded aminodi(methylphosphonic) acid // *Anal. Chim. Acta*. – 2006. – V. 565, N 2. – P. 157–162.
26. Nahhal M.E., Chehimi M.M., Cordier C., Dodin G. XPS, NMR and FTIR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligand systems // *J. Non-Cryst. Solids*. – 2000. – V. 275, N 1–2. – P. 142–146.
27. Coelho C., Azais T., Bonhomme-Courty L. et al. More insight in the structure of silicophosphate gels by ^{31}P - ^{29}Si CP MAS multidimensional experiments and ^1H - ^{31}P - ^{29}Si triple resonance experiments // *C.R. Chim.* – 2006. – V. 9, N 3–4. – P. 472–477.

REFERENCES

1. Queffelec C., Petit M., Janvier P., Knight D.A., Bujoli B. Surface modification using phosphonic acids and esters. *Chem. Rev.* 2012. **112**(7): 3777.
2. Dudarko O.A., Gunathilake C., Sliesarenko V.V., Zub Y.L., Jaroniec M. Microwave-assisted and conventional hydrothermal synthesis of ordered mesoporous silicas with P-containing functionalities. *Colloids Surf., A*. 2014. **459**: 4.
3. Jin Y.G., Qiao S.Z., Xu Z.P., Yan Z., Huang Y., Diniz da Costa J.C., Lu G.Q. Phosphonic acid functionalized silicas for intermediate temperature proton conduction. *J. Mater. Chem.* 2009. **19**: 2363.
4. Bassil J., Roualdès S., Flaud V., Durand J. Plasma-polymerized phosphonic acid-based membranes for fuel cell. *J. Memb. Sci.* 2014. **461**: 1.
5. Pramanik M., Bhaumik A. Phosphonic acid functionalized ordered mesoporous material: a new and ecofriendly catalyst for one-pot multicomponent Biginelli reaction under solvent-free conditions. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2014. **6**(2): 933.
6. Yin P., Tian Y., Wang Z., Qu R., Liu X., Xu Q., Tang Q. Synthesis of functionalized silica gel with poly(diethylenetriamine bis(methylenephosphonic acid)) and its adsorption properties of transition metal ions. *Mater. Chem. Phys.* 2011. **129**(1–2): 168.
7. Zaitsev V.N., Vasilik L.S., Evans D., Brou A. Synthesis and structure of grafted layer in silicas chemically modified with aminophosphonic acids. *Russian Chemical Bulletin*. 1999. **12**: 2340. [in Russian].
8. Zhang W., He X., Ye G., Yi R., Chen J. Americium(III) capture using phosphonic acid-functionalized silicas with different mesoporous morphologies: adsorption behavior study and mechanism investigation by EXAFS/XPS. *Environ. Sci. Technol.* 2014. **48**(12): 6874.
9. Shi J., Votruba A.R., Farokhzad O.C., Langer R. Nanotechnology in drug delivery and tissue engineering: from discovery to applications. *Nano Lett.* 2010. **10**(9): 3223.
10. Scheinberg D.A., Villa C.H., Escorcia F.E., McDevitt M.R. Conscripts of the infinite armada: systemic cancer therapy using nanomaterials. *Nat. Rev. Clin. Oncol.* 2010. **7**: 266.
11. Zaitsev V.N. *Complexing silicas: preparation, structure of bonded layer, surface chemistry*. (Kharkiv: Folio, 1997). [in Russian].

12. Zaitseva N.V., Kobylinska N.G., Walcarius A., Zaitsev V.N. Speciation of partly oxidized thiol-organosilica surface. *Methods and Objects of Chemical Analysis*. 2012. **7**(2): 60.
13. Mazur M., Barras A., Kuncser V., Galatanu A., Zaitzev V., Turcheniuk K.V., Woisel P., Lyskawa J., Laure W., Siriwardena A., Boukherroub R., Szunerits S. Iron oxide magnetic nanoparticles with versatile surface functions based on dopamine anchors. *Nanoscale*. 2013. **5**(7): 2692.
14. Motokura K. Synergistic catalysis by multifunctionalized solid surfaces for nucleophilic addition reactions. *J. Jpn. Pet. Inst.* 2014. **57**(3): 95.
15. Tanaka K., Chujo Y. Design of functionalized nanoparticles for the applications in nanobiotechnology. *Adv. Powder Technol.* 2014. **25**(1): 101.
16. Stoltenberg R.M., Liu C., Bao Z. Selective surface chemistry using alumina nanoparticles generated from block copolymers. *Langmuir*. 2011. **27**(1): 445.
17. Milošev I., Metikoš-Huković M., Petrović Ž. Influence of preparation methods on the properties of self-assembled films of octadecylphosphonate on Nitinol: XPS and EIS studies. *Mater. Sci. Eng., C*. 2012. **32**(8): 2604.
18. Pan Y.C., Tsai H.G., Jiang J.C., Kao C.C., Sung T.L. Probing the nature and local structure of phosphonic acid groups functionalized in mesoporous silica SBA-15. *J. Phys. Chem. C*. 2012. **116**(2): 1658.
19. Werner M., Rothermel N., Breitzke H., Gutmann T., Buntkowsky G. Recent advances in solid state NMR of small molecules in confinement. *Isr. J. Chem.* 2014. **54**(1–2): 60.
20. Aiello D., Folliet N., Laurent G., Testa F., Gervais C., Babonneau F., Azaïs T. Solid state NMR characterization of phenylphosphonic acid encapsulated in SBA-15 and aminopropyl-modified SBA-15. *Microporous Mesoporous Mater.* 2013. **166**: 109.
21. Viornery C., Chevolut Y., Leonard D., Aronsson B.-O., Pechy P., Mathieu H.J., Descouts P., Gratzel M. Surface modification of titanium with phosphonic acid to improve bone bonding: characterization by XPS and ToF-SIMS. *Langmuir*. 2002. **18**(7): 2582.
22. Textor M., Ruiz L., Hofer R. Structural chemistry of self-assembled monolayers of octadecylphosphoric acid on tantalum oxide surfaces. *Langmuir*. 2000. **16**(7): 3257.
23. Quin L.D., Williams A.J. Practical interpretation of P-31 NMR spectra and computer-assisted structure verification. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. **44**(45): 7331.
24. Deka J. R., Liu C.-L., Wang T.-H., Chang W.-C., Kao H.-M. Synthesis of highly phosphonic acid functionalized benzene-bridged periodic mesoporous organosilicas for use as efficient dye adsorbents. *J. Hazard. Mater.* 2014. **278**: 539.
25. Zaitsev V.N., Kostenko L.S., Kobylinskaya N.G. Acid–base properties of silica-based ion-exchanger covalently bonded aminodi(methylphosphonic) acid. *Anal. Chim. Acta*. 2006. **565**(2): 157.
26. Nahhal M.E., Chehimi M.M., Cordier C., Dodin G. XPS, NMR and FTIR structural characterization of polysiloxane-immobilized amine ligand systems. *J. Non-Cryst. Solids*. 2000. **275**(1–2): 142.
27. Coelho C., Azaïs T., Bonhomme-Courty L., Maquet J., Bonhomme C. More insight in the structure of silicophosphate gels by ^{31}P - ^{29}Si CP MAS multidimensional experiments and ^1H - ^{31}P - ^{29}Si triple resonance experiments. *C.R. Chim.* 2006. **9**(3–4): 472.

Поступила 05.12.2014, принята 24.11.2015