

УДК 544.72

ПОСТРОЕНИЕ МОДЕЛЕЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ РАВНОВЕСИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АМИНОКСЕРОГЕЛЯ

А.Ю. Барабан, И.В. Христенко, О.С. Ткаченко,
Р.В. Сухов, О.И. Юрченко, Ю.В. Холин*

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина
пл. Свободы, 4, Харьков, 61022, Украина

По результатам зондирования поверхности аминоксерогеля ионами H^+ построены модели, интерпретирующие особенности реакций на поверхности исследуемого материала. Модель энергетической неоднородности постулирует существование на поверхности стехиометрически идентичных центров, обладающих различным сродством к ионам H^+ . Модель полидентатного связывания учитывает изменение сродства изначально идентичных центров к зондам по мере заполнения поверхности. Модель химических реакций описывает неидеальный характер связывания ионов H^+ как результат протекания на поверхности реакций, конкурирующих с протонизацией основных центров. Рассмотренные модели обеспечивают адекватное описание первичных экспериментальных данных, однако наиболее содержательную информацию об особенностях протонизации поверхностных групп предоставляет модель полидентатного связывания.

ВВЕДЕНИЕ

Аминоксерогели, гибридные органо-кремнеземные материалы обычно получают сополиконденсацией тетраэтоксисилана (ТЭОС) с γ -аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС). На протолитические свойства закрепленных аминоксеров групп может влиять химическая неоднородность поверхности, неоднородность топографии поверхности, необычные свойства среды в приповерхностном слое и др. Одним из методов, позволяющих охарактеризовать отличие свойств закрепленных аминов от свойств нативных аналогов, является зондирование. В качестве зондов применяют кислотно-основные, сольватохромные индикаторы или ионы H^+ и переходных металлов. Результаты зондирования ионами H^+ и ионами металлов представляют изотермы адсорбции зондов. Их обработка средствами количественного физико-химического анализа (КФХА) [1] решает задачу определения числа сорбованных, стехиометрического состава продуктов реакций в приповерхностном слое и констант равновесия соответствующих процессов. Для того, чтобы прийти к содержательным выводам об особенностях реакций на

поверхности, следует зондировать наборы родственных материалов различными зондами, сравнивать и обобщать результаты моделирования, полученные средствами КФХА для каждой из исследуемых систем. Необходимо учитывать, что для обработки первичных данных КФХА могут привлекаться модели нескольких типов, основанные на различных молекулярных предположениях и отличающиеся понятийным аппаратом и подгоночными параметрами. В данной работе поставлена задача сопоставить различные модели, описывающие изотермы адсорбции ионов H^+ аминоксерогелем, и выбрать те из них, которые обеспечивают адекватное воспроизведение экспериментальных данных и наиболее просты в использовании.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Аминоксерогель синтезировали с помощью золь-гель метода (рис. 1) по модифицированной методике [2, 3]. К смеси 4 мл ТЭОС и 4 мл АПТЭС добавляли 20 мл этанола и 5 мин перемешивали. Образовавшийся гель созрел 35 мин при интенсивном перемешивании. Полученный гель сушили в микроволновой

* контактный автор kholin@univer.kharkov.ua
ХФТП 2012. Т. 3. № 1

печи – 20 мин при мощности излучения 70 Вт и еще 10 мин при мощности излучения 150 Вт.

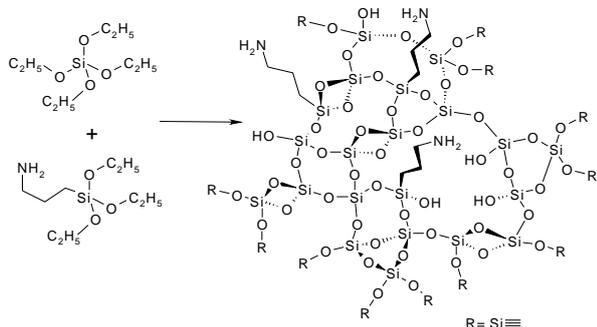


Рис. 1. Схема образования аминоксерогеля

Для зондирования поверхности аминоксерогеля ионами H^+ использовали метод рН-метрического титрования. Точные навески материалов (~ 0.1 г) суспендировали в 20 мл воды при $(20 \pm 2)^\circ C$ и титровали раствором HCl с концентрацией 0.1 моль/л. Для определения рН измеряли э.д.с. цепей с переносом со стеклянным электродом с водородной функцией ЕС-10603, хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ 1-МЗ; солевой мостик заполняли насыщенным раствором KNO_3 в агар-агаре. Э.д.с. измеряли с помощью лабораторного иономера U-160 МИ. Градуировку цепей проводили по стандартным буферным растворам. Погрешность измерения рН составляла ± 0.01 . Для пересчета оценок активностей ионов H^+ в равновесные концентрации $[H^+]$ использовали предельный закон Дебая-Хюккеля (ионная сила раствора менялась в интервале $(0.1 - 2) \cdot 10^{-2}$ моль/л). Величина суспензионного эффекта не превышала 0.1 рН. Обработка экспериментальных данных как с учетом поправки на суспензионный эффект, так и без нее, приводила к близким результатам и одинаковым по структуре моделям, а отличие рассчитанных констант равновесия не превышало 0.1 логарифмической единицы.

Для синтеза исследуемых аминоксерогелей использовали ТЭОС (Acros), АПТЭС (Merck), содержание основных веществ не меньше 98 %, все остальные реактивы имели квалификацию не ниже «чда».

Удельная поверхность материала, определенная по адсорбции азота согласно [4], составляла 70 ± 5 м²/г, насыпная плотность – 0.59 г/см³, определенная пикнометрически [5] истинная плотность – 1.70 г/см³, что соответствует доле пор и межчастичных пустот 65 %. Удельная концентрация

аминогрупп, рассчитанная исходя из условий смешивания реагентов, составляла 4.02 ммоль/г; она совпала с найденной по максимальной адсорбции ионов H^+ (4.04 ± 0.02 ммоль/г).

Структуру аминоксерогеля (рис. 2) наблюдали с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПЭМ-125К (ОАО «SELMI»). Аминоксерогель является неупорядоченным и состоит из агрегатов глобулярных частиц размером 20–40 нм.

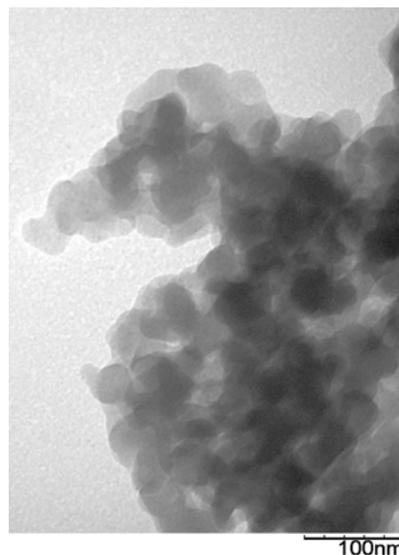


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение аминоксерогеля

МОДЕЛИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ РАВНОВЕСИЙ СОРБЦИИ ИОНОВ H^+

В модели идеальной адсорбции предполагают, что связывание зонда (H^+) активным центром поверхности (Q) описывает уравнение реакции



где чертой отмечены реагенты, закрепленные на поверхности аминоксерогеля, β – константа равновесия, значение которой не зависит от степени заполнения поверхности ионами H^+ . Принимают, что адсорбция является монослойной, латеральные взаимодействия, эффекты энергетической неоднородности и другие осложняющие феномены отсутствуют. В этом случае изотерму адсорбции описывает уравнение Ленгмюра

$$a(H^+) = t(Q) \cdot \frac{\beta \cdot [H^+]}{1 + \beta \cdot [H^+]}, \quad (2)$$

где $a(H^+)$ – адсорбция, моль/г, $t(Q)$ – концентрация активных центров, моль/г. Значения адсорбции из первичных экспериментальных данных находят как

$$a(H^+) = \frac{(c(H^+) - [H^+]) \cdot V}{m}, \quad (3)$$

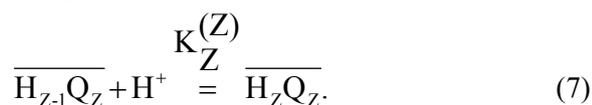
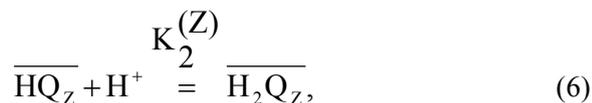
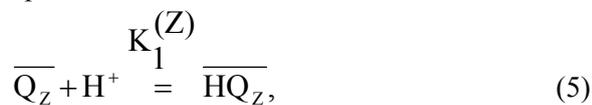
где $c(H^+)$ – начальная молярная концентрация H^+ , V – объем раствора, л, m – масса навески материала, г. Считают [6], что уравнение Ленгмюра соответствует экспериментальным данным, если зависимость обратного коэффициента распределения $1/D = [H^+]/a(H^+)$ от $[H^+]$ является линейной. Применяя линейный метод наименьших квадратов (ЛМНК) к зависимости

$$\frac{1}{D_k} = \frac{1}{\beta \cdot t(Q)} + \frac{1}{\beta} \cdot [H^+]_k \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (4)$$

где k – номер экспериментальной точки, N – их число, можно рассчитать подгоночные параметры модели $a(H^+)$ и $t(Q)$.

Для описания неидеальной адсорбции привлечем модели нескольких типов.

В модели **полидентатного связывания** [7] предполагают, что поверхность можно представить как ансамбль независимых центров $\overline{Q_Z}$, каждый из которых содержит Z групп Q , общая концентрация полидентатных центров $t(Q_Z) = t(Q)/Z$. Связывание зонда H^+ полидентатными центрами рассматривают как ступенчатый процесс



При построении модели, адекватно воспроизводящей экспериментальные данные, находят оценки подгоночных параметров – размера полидентатного центра

Z и констант равновесия $K_i^{(Z)}$, $i = 1, 2, \dots, Z$.

Для каждого испытываемого значения Z оценки $K_i^{(Z)}$ рассчитывают, минимизируя критериальный функционал

$$\chi_{\text{экс}}^2 = \sum_{k=1}^N \xi_k^2, \quad (8)$$

где взвешенные невязки $\xi_k = w_k^{1/2} \cdot \Delta_k$,

$\Delta_k = A_k^{\text{расчет}} - A_k^{\text{эксперимент}}$, A – величина свойства равновесной системы (рН раствора, адсорбции зонда и т.п.), w_k – статистический вес k -го измерения, назначаемый согласно принятой модели погрешностей экспериментальных данных (чаще всего статистические веса назначают как $w_k = 1/S_{A_k}^2$, где $S_{A_k}^2$ – оценка дисперсии A_k). Модель считают адекватной эксперименту, если справедливо неравенство

$$\chi_{\text{экс}}^2 < \chi_f^2(5\%), \quad (9)$$

где $\chi_f^2(5\%)$ – 5%-ная точка распределения χ^2 для $f = N - Z$ числа степеней свободы.

Результаты построения модели полидентатного связывания – основа для суждений о наличии и характере эффектов кооперативности (при их наличии сродство зонда к адсорбционному центру растет с ростом степени заполнения поверхности (положительная кооперативность) или снижается (отрицательная кооперативность)). В отсутствие эффектов кооперативности отношения ступенчатых констант $K_{i+1}^{(Z)} / K_i^{(Z)}$ равны статистическим факторам [8]

$$Y_{i+1} = \frac{(Z - i + 1) \cdot (i + 1)}{i \cdot (Z - 1)}. \quad (10)$$

При положительной кооперативности отношения ступенчатых констант превышают статистические факторы, а при отрицательной – меньше их.

В модели **химических реакций** [9] в качестве подгоночных параметров выступают число сортов, стехиометрические индексы в формулах продуктов реакций и константы равновесия. Описание результатов измерений

в пределах экспериментальных погрешностей обеспечивают, включая в модель несколько типов химических форм. Для расчета неизвестных констант равновесия при фиксированных гипотезах о стехиометрическом составе продуктов минимизируют функционал (8), а адекватность модели оценивают по критерию χ^2 . Особенности закрепленных реагентов по сравнению с их нативными аналогами могут проявляться в аномальном стехиометрическом составе и/или устойчивости продуктов реакций. Зачастую образование включенных в модель химических форм не удается подтвердить независимыми методами, в силу чего модель становится формальной.

$$g(\text{H}^+)_k = \frac{a(\text{H}^+)_k}{t(Q)} = \sum_{j=1}^J p(\beta_j) \times \frac{\beta_j \cdot [\text{H}^+]_k}{1 + \beta_j \cdot [\text{H}^+]_k}, k = 1, 2, \dots, N, \quad (11)$$

где $p(\beta_j)$ – доля центров, характеризуемых константой равновесия β_j , J – число узлов (центров с различными константами β_j). В настоящей работе для расчета распределения $p(\beta_j)$ воспользовались алгоритмом [9], основанном на методе максимума энтропии [10] и требующем минимального числа априорных предположений об искомом решении и распределении погрешностей первичных экспериментальных данных. Качество аппроксимации изотермы адсорбции характеризуют значения наибольшей по абсолютной величине невязки $\Delta = \left| g([\text{H}^+]_k)^{\text{расчет}} - g([\text{H}^+]_k)^{\text{эксп}} \right|$ и стандартного отклонения

$$s = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N \left(g([\text{H}^+]_k)^{\text{расчет}} - g([\text{H}^+]_k)^{\text{эксп}} \right)^2. \quad (12)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ И СРАВНЕНИЕ МОДЕЛЕЙ

На первом этапе проверили применимость модели идеальной адсорбции. Казалось бы, она хорошо воспроизводит экспериментальные данные (рис. 3А, табл. 1). Однако более пристальный анализ показывает, что при отбрасывании из набора обрабатываемых данных нескольких экспериментальных точек уравнение (4) весьма удовлетворительно

Наконец, в модели биографической неоднородности [9] полагают, что вследствие неоднородной топографии поверхности, неодинаковой сольватации привитых групп, различия размеров пор и действия других факторов стехиометрически идентичные адсорбционные центры \bar{Q} обладают различным сродством к зондам и по изотерме адсорбции находят распределение центров \bar{Q} по константам равновесия реакции (1). Для этого решают систему уравнений

воспроизводит зависимости $(1/D)$ от $[\text{H}^+]$ (рис. 3Б–3Г, табл. 1), но оценки сорбционной емкости изменяются вчетверо, а констант равновесия – на два порядка (табл. 1). Очевидно, что модель идеальной адсорбции в данном случае неприменима, а проверять возможность описания экспериментальной изотермы адсорбции уравнением Ленгмюра на основе линейности зависимости $(1/D)$ от $[\text{H}^+]$ можно только с большой осторожностью. Применение вместо обычного ЛМНК его кросс-валидационного варианта или использование взвешенного ЛМНК при задании весов, уравнивающих вклад всех экспериментальных точек, приведет, конечно, к статистически обоснованному выводу о неприменимости испытываемой модели идеальной адсорбции, но лишит процедуру проверки простоты и наглядности.

При описании равновесий адсорбции ионов H^+ в рамках моделей полидентатного связывания и химических реакций в качестве свойства равновесной системы, аппроксимируемого моделями, выступали значения рН растворов. При назначении статистических весов принимали оценку дисперсии $s_{\text{рН}}^2 = 1 \cdot 10^{-2}$. Модель идеальной адсорбции (к ней сводятся и модель полидентатного связывания при $Z = 1$, и модель

химических реакций при учете лишь реакции (1) неадекватны эксперименту (табл. 2). Не удается достичь воспроизведения экспериментальных данных в пределах их погрешностей и при использовании модели

бидентатного связывания (табл. 2) она становится адекватной только при значении $Z = 3$ (табл. 2).

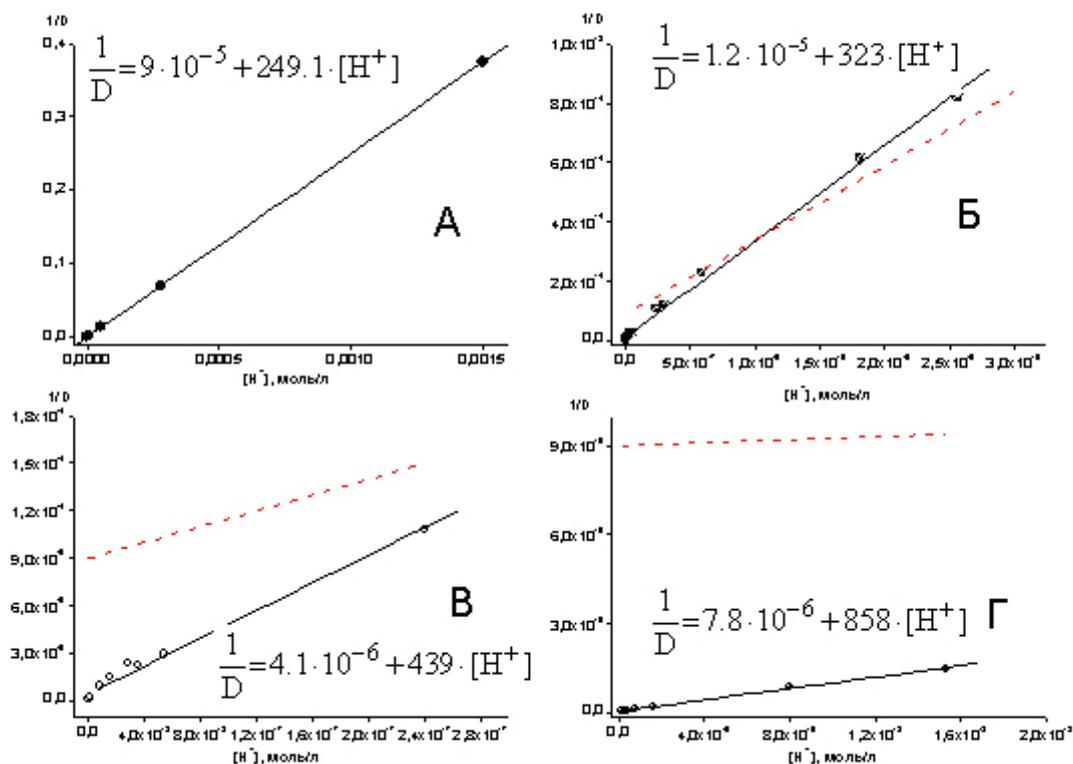


Рис. 3. Проверка применимости модели идеальной адсорбции с помощью уравнения (4). Штриховыми линиями на рис. 3Б – 3Г показаны расчетные зависимости $(1/D)$ от $[H^+]$, полученные при обработке полного набора данных (рис. 3А)

Таблица 1. Результаты применения уравнения (4). Здесь и далее в скобках приведены стандартные отклонения параметров

№	Число точек	Интервал $[H^+]$, моль/л	$t(Q)$, моль/г	$\lg \beta$	r^*
А	19	$1.8 \cdot 10^{-10} - 1.5 \cdot 10^{-3}$	$4.014 \cdot 10^{-3} (2 \cdot 10^{-6})$	6.5 (0.3)	0.9999
Б	15	$1.8 \cdot 10^{-10} - 2.6 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-3} (4 \cdot 10^{-4})$	7.35 (0.2)	0.998
В	11	$1.8 \cdot 10^{-10} - 2.4 \cdot 10^{-7}$	$2.3 \cdot 10^{-3} (1 \cdot 10^{-4})$	7.8 (0.2)	0.995
Г	7	$1.8 \cdot 10^{-10} - 1.5 \cdot 10^{-8}$	$1.04 \cdot 10^{-3} (2 \cdot 10^{-5})$	8.5 (0.1)	0.998

* r – коэффициент корреляции.

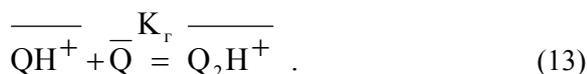
Таблица 2. Описание адсорбции ионов H^+ с помощью модели полидентатного связывания

Z	$\lg K_i^{(Z)}$			$\chi_{\text{эксп}}^2$	f	$\chi_f^2 (5\%)$
	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$			
1	8.37 (0.14)	—	—	182	19	30
2	8.71 (0.07)	5.78 (0.07)	—	55	18	28
3	8.96 (0.05)	6.98 (0.07)	5.30 (0.07)	23	17	28

Согласно результатам моделирования, имеет место отрицательная кооперативность – при теоретических значениях $Y_2 = 3$ и $Y_3 = 1.5$ отношения ступенчатых констант равновесия составляют:

$$\frac{K_2^{(3)}}{K_1^{(3)}} = 0,01, \quad \frac{K_3^{(3)}}{K_2^{(3)}} = 0,02.$$

Адекватной экспериментальным данным оказалась модель химических реакций, дополняющая протонирование аминогрупп их гомосопряжением



Рассчитанные значения параметров составляют:

$$\lg \beta = 7.11 (0.03), \quad \lg K_r = 3.76 (0.04);$$

$$\chi_{\text{эксп}}^2 = 28 < \chi_{f=18}^2 (5\%) = 29.$$

Степень образования продукта реакции гомо-сопряжения в слабощелочной – слабокислой средах превышает 70 % (рис. 4).

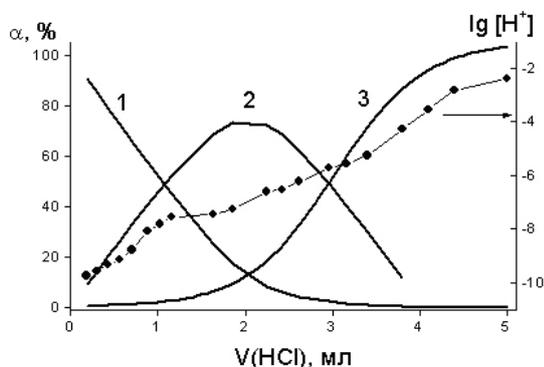


Рис. 4. Степени образования химических форм \overline{Q} (1), $\overline{Q_2H^+}$ (2) и $\overline{QH^+}$ (3) на поверхности аминоксерогеля. Степень образования формы $\overline{Q_mH_n^+}$ $\alpha = m \cdot [\overline{Q_mH_n^+}] / t(Q) \times 100\%$

Оценка энергетической неоднородности привела к выводу о существовании трех типов адсорбционных центров, отличающихся основностью (рис. 5). Подавляющее большинство адсорбционных центров характеризуется константой

протонизации $\beta = 10^7$, близкой к константе протонизации, найденной в модели химических реакций. Кроме того, присутствуют центры, обладающие такой же основностью, что и *n*-пропиламин в растворах, а также небольшое число центров, имеющих низкое сродство к ионам H^+ . Значение параметра $\Delta = 0.125$, стандартное отклонение $s = 0.05$. Вместе с тем, по качеству описания экспериментальных данных модель уступает моделям химических реакций и тридентатного связывания (рис. 6).

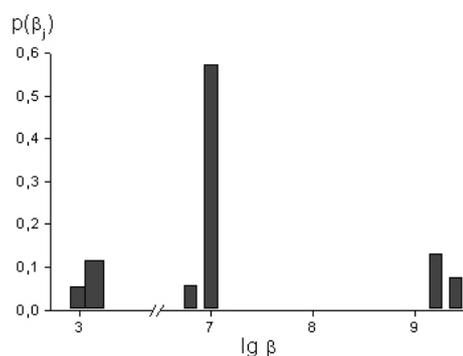


Рис. 5. Распределение адсорбционных центров аминоксерогеля по логарифмам констант протонизации

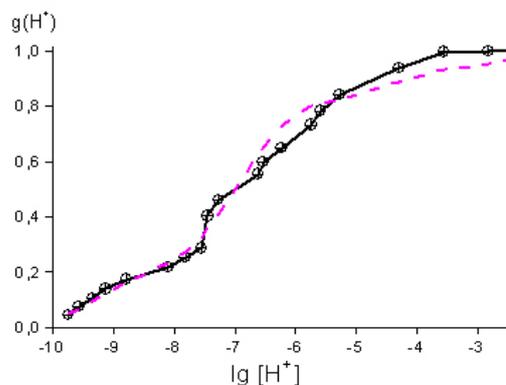


Рис. 6. Описание экспериментальной (\oplus) зависимости $g(H^+)$ от $\lg [H^+]$ моделями тридентатного связывания и химических реакций (сплошная линия) и биографической неоднородности (штриховая линия)

ВЫВОДЫ

Результаты построения моделей полидентатного связывания и химических реакций можно интерпретировать следующим образом: адсорбционные центры невозможно рассматривать как

изолированные и не взаимодействующие; протонирование части поверхностных адсорбционных центров снижает сродство к ионам H^+ центров, еще оставшихся непротонированными. Модель энергетической неоднородности приводит к заключению о наличии трех типов центров, отличающихся основностью. Найденные во всех трех моделях константы протонизации аминогрупп меньше констант протонизации *n*-пропиламина в водных растворах, т.е. основность амина при закреплении в составе аминоксерогеля снижается. Как и в случае кремнезёмов с привитыми на поверхность алифатическими аминами, это можно объяснить взаимодействием закрепленных аминов со слабокислыми силанольными группами, а адсорбционные центры \bar{Q} рассматривать как амины со взаимодействующими с ними силанольными группами.

Поскольку модель энергетической неоднородности описывает экспериментальные данные хуже других моделей, от ее применения для анализа результатов зондирования поверхности аминоксерогелей ионами H^+ можно отказаться. Модели химических реакций и полидентатного связывания эквивалентны по качеству аппроксимации результатов измерений. В то же время, постулируемое в модели химических реакций образование в результате взаимодействия закрепленных групп продукта определенного состава (Q_2H^+) не подкреплено независимыми данными и должно рассматриваться лишь как формальный прием. В этой связи модель полидентатного связывания, свободная от подобного недостатка, представляется более предпочтительной.

Авторы благодарны Т.Г. Дейнеке (НТК "Институт монокристаллов" НАН Украины) за измерение площади поверхности аминоксерогеля и Фонду фундаментальных исследований Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина за финансовую поддержку в рамках проекта "Физико-химические свойства поверхности наноструктурированных веществ и материалов".

ЛИТЕРАТУРА

1. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхностях химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. – Харьков: Фолио, 2000. – 288 с.
2. Пат. Российская Федерация № 2139244 Способ получения пористого диоксида кремния / Моросанова Е. И., Великородный А. А., Кузьмин Н. М. и др. – 1999. Бюл. № 28.
3. Чуйко А.А., Павлик Г.Е., Будкевич Г.Б. и др. Способ получения силикагелей, содержащих аминоалкильную группу // Авторское свидетельство СССР 182719, МКИ С07F по заявке № 941147, заявл. 04.02.1965, опубл. 09.06.1966, Бюл. №12.
4. ГОСТ 10898.5-84. Иониты. Метод определения удельной поверхности. – Москва: Изд-во стандартов, 1984. – 6 с. Группа Л66 (СССР).
5. Воскресенский П. И. Техника лабораторных работ. – Москва: Химия, 1973. – 720 с.
6. Adamson A. W. Physical Chemistry of Surfaces. – 5th ed. – New York: Wiley, 1990. – 777 p.
7. Lucho A. M. S., Panteleimonov A. V., Kholin Y. V. et al. Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: Binding of metal chlorides with 3-n-propylpyridinium silsesquioxane chloride ion exchanger // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – V. 310. – P. 47–56.
8. Bjerrum J. Metal Ammine Formation in Aqueous Solution. Theory of the Reversible Step Reactions. – Copenhagen: Haase, 1957. – 298 p.
9. Kholin Y. V., Zaitsev V. N. Quantitative physicochemical analysis of equilibria on chemically modified silica surfaces // Pure Appl. Chem. – 2008. – V. 80. – P. 1561–1592.
10. Jaynes E. T. Information Theory and Statistical Mechanics // Phys. Rev. – 1957. – V. 106. – P. 620–630.

Поступила 09.11.2011, принята 18.01.2012

Побудова моделей, що описують протолітичні рівноваги на поверхні аміноксерогелю

**А.Ю. Барабан, І.В. Христенко, О.С. Ткаченко,
Р.В. Сухов, О.І. Юрченко, Ю.В. Холін**

*Харківський національний університет ім. В.Н. Каразіна
пл. Свободи, 4, Харків, 61022, Україна, kholin@univer.kharkov.ua*

За результатами зондування поверхні аміноксерогелю іонами H^+ побудовано моделі, що інтерпретують особливості реакцій на поверхні досліджуваних матеріалів. Модель енергетичної неоднорідності постулює існування на поверхні стехіометрично ідентичних центрів, що мають різну спорідненість до іонів H^+ . Модель полідентатного зв'язування враховує зміну спорідненості початково ідентичних центрів до зондів із заповненням поверхні. Модель хімічних реакцій описує неідеальний характер зв'язування іонів H^+ як результат перебігу на поверхні реакцій, що конкурують з протонуванням основних центрів. Розглянуті моделі адекватно описують експериментальні дані, але найбільш змістовну інформацію про особливості протонування поверхневих груп надає модель полідентатного зв'язування.

Constructing the models describing protolytic equilibria on aminoxerogel surface

**A.Y. Baraban, I.V. Khristenko, O.S. Tkachenko,
R.V. Sukhov, O.I. Yurchenko, Yu.V. Kholin**

*Karazin Kharkiv National University
4 Svoboda Square, Kharkiv, 61022, Ukraine, kholin@univer.kharkov.ua*

On the base of probing the aminoxerogel surface by H^+ ions the models have been constructed for interpretation of peculiarities of reactions occurring on the surface. The model of energetic heterogeneity postulates the presence of stoichiometrically identical sorption centers having different affinity to H^+ ions. The model of polydentate binding assumes that affinity of sorption centers to the probe is dependent on the degree of occupation of sorption centers. The model of chemical reactions describes the non-ideal nature of binding H^+ ions in terms of reactions supplementing the protonation of basic sorption centers. All tested models describe the experimental data properly, the model of polydentate binding provides the most meaningful information about features of protonation equilibria.