

УДК 544.23.022

НАПРАВЛЕННАЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМОВ ТИПА МСМ-41

Роик Н.В. *, Белякова Л.А., Оранская Е.И.

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина*

Осуществлена направленная функционализация околопорового пространства внешней поверхности кремнеземов типа МСМ-41 в паровой фазе. Доказано сохранение гексагонально упорядоченной структуры цилиндрических пор в функционализированных мезопористых кремнеземах.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мезопористые кремнеземы типа МСМ-41 используются для синтеза разнообразных катализаторов [1–3] и адсорбентов [4–9], а также как носители биологически активных соединений [10–18] благодаря широким возможностям регулирования пористой структуры и целенаправленной функционализации поверхности в процессе их получения и/или пост-синтетической обработки [19–22]. Химическое закрепление функциональных групп заданной природы внутри пор способствует специфическому связыванию молекул “гостя”, а модифицирование внешней поверхности частиц кремнезема оказывает определяющее влияние на их взаимодействие между собой и с окружающей средой. Одновременная функционализация внешней поверхности и пор МСМ-41 может быть легко осуществлена как в процессе золь-гель синтеза, так и при пост-синтетической обработке [23–26]. Более сложной задачей является направленное модифицирование мезопористых кремнеземов, которое открывает возможность получения бифункциональных материалов с четко разграниченной локализацией функциональных групп различной химической природы внутри пор и на их внешней поверхности [27–31]. Направленное модифицирование внешней поверхности МСМ-41 осуществляется, как правило, путем жидкофазной пост-синтетической обработки темплатсодержащих мезопористых кремнеземов хлоро- или алкоксисиланами [29–31].

Считается, что находящийся внутри пор структурирующий агент (темплат) препятствует проникновению молекул модификатора во внутривпоровое пространство и обеспечивает его химическую прививку исключительно на внешней поверхности кремнезема. Вместе с тем, авторы работы [30] наблюдали сужение входов в поры мезопористого кремнезема в результате его жидкофазного пост-синтетического модифицирования. Кроме того, в работах [21, 26, 32] описана возможность заместительного модифицирования алкоксисиланами поверхности пор темплатсодержащих кремнеземов типа МСМ-41. Изменение параметров пористой структуры МСМ-41 из-за частичного перехода темплата в раствор и химического взаимодействия функциональных групп, расположенных вблизи выхода из пор, с модификатором нежелательно, поскольку отрицательно сказывается на кинетических характеристиках процессов ад-десорбции.

Альтернативным методом направленной функционализации внешней поверхности мезопористого кремнезема может быть пост-синтетическое модифицирование темплатсодержащего кремнезема (или органокремнезема) без растворителя. Однако в литературе таких данных нет. Тем не менее, можно полагать, что в отсутствие в реакционном объеме растворителя и атмосферной влаги не будет происходить “вымывание” темплата и взаимодействие модификатора с поверхностью пор кремнезема. Поэтому целью данной работы является изучение возможности осуществления химического модифицирования мезопористых

*контактный автор roik_nadya@ukr.net
ХФТП 2013. Т. 4. № 3

кремнезёмов типа МСМ-41 с четко разграниченной локализацией функциональных групп на внешней поверхности и в порах в условиях отсутствия растворителя и атмосферной влаги. Такие материалы могут найти применение в процессах адсорбционного извлечения и контролируемого высвобождения биологически активных соединений.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетраэтилортосиликат ТЭОС (“Merck”, ≥ 99 %), (3-хлоропропил)триэтоксисилан ХПТЭС (“Aldrich”, ≥ 95 %), цетилтриметиламмоний бромид ЦТАБ (“Merck”, ≥ 97 %); 1,5-дифенилкарбазид, бромфеноловый синий и аммиак 25 % (все реактивы “Реахим”, чда); соляную кислоту 37 %, 1,2-этилендиамин сернокислый и этанол 96 % (все реактивы “Реахим”, хч) использовали без дополнительной очистки. 1,2-Этилендиамин (ЭДА) синтезировали из его сернокислой соли по методике, описанной в [33].

ИК спектры пропускания мезопористых кремнезёмов регистрировали в интервале частот 4000–400 см⁻¹ на однолучевом инфракрасном спектрофотометре с Фурье-преобразованием Thermo Nicolet NEXUS FT-IR (Nicolet, США).

Рентгенофазовый анализ синтезированных кремнезёмов выполняли на автоматизированном дифрактометре ДРОН-4-07 (Буревестник, Россия) в излучении CuK_α (λ = 0.15418 нм) линии анода с Ni-фильтром в отраженном пучке.

Межплоскостные расстояния *d* рассчитывали, используя уравнение Вульфа-Брэгга [34]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta,$$

где *n* – целое число длин волн, или порядок дифракции; λ – длина волны рентгеновского излучения, нм; θ – угол дифракции, град.

Параметр элементарной ячейки *a* (расстояние между центрами ближайших пор, образующих гексагонально упорядоченную структуру) определяли по уравнению, приведенному в [35]:

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}.$$

Диаметр гексагонально упорядоченных цилиндрических пор *D* рассчитывали по уравнению, взятому из [36]:

$$D = cd \sqrt{\frac{\rho V_p}{1 + \rho V_p}},$$

где *V_p* – объем пор, рассчитанный по данным низкотемпературной ад-десорбции азота (сорбтометр Kelvin-1042, Costech International, Италия), см³/г; *d* – межплоскостное расстояние, нм; *c* – константа, величина которой зависит от формы пор (для цилиндрических пор

определяется по формуле $c = \sqrt{\frac{8}{\sqrt{3} \cdot \pi}}$);

ρ – плотность стенок пор, которая принимается равной плотности аморфного кремнезема (2.2 г/см³).

Толщину стенок пор *B* определяли по разности параметра элементарной ячейки *a* и диаметра пор *D*.

Упорядоченность пористой структуры синтезированных кремнезёмных материалов оценивали с использованием метода трансмиссионной электронной микроскопии ТЭМ (JEM-100СХII, Япония).

Содержание 3-хлоропропильных групп, химически закрепленных в поверхностном слое мезопористого кремнезема, определяли меркуриметрическим титрованием хлорид-анионов [37], выделяющихся при щелочном гидролизе связей С–Сl [38]. Для этого 100 мг хлоропропилкремнезема помещали в стеклянный реактор, снабженный обратным холодильником, добавляли 10 мл 2 М NaOH в этаноле и кипятили 2 ч. Затем реакцию смесь нейтрализовывали 5 М HNO₃ до pH 7, отделяли твердую фазу фильтрованием, осадок промывали дистиллированной водой. Полученный фильтрат разбавляли до 100 мл и добавляли 0.3 мл смешанного индикатора (раствор 1,5-дифенилкарбазида и бромфенолового синего в этаноле). pH раствора регулировали 1 М HNO₃ до изменения цвета индикатора с голубого (или розового) на желтый. После этого прибавляли еще 1 мл 1 М HNO₃ и титровали раствор нитратом ртути (II) до появления фиолетово-голубого окрашивания, характерного для образования комплекса ртути с дифенилкарбазидом. Количество привитых 3-хлоропропильных групп рассчитывали по формуле:

$$C_{Cl} = \frac{C_{Hg(NO_3)_2} \cdot V_{Hg(NO_3)_2}}{m},$$

где C_{Cl} – содержание 3-хлоропропильных групп в поверхностном слое мезопористого кремнезема, моль·г⁻¹; $C_{Hg(NO_3)_2}$ – концентрация раствора нитрата ртути (II), моль·л⁻¹; $V_{Hg(NO_3)_2}$ – объем раствора нитрата ртути (II), пошедшего на титрование, л; m – навеска хлоропропилкремнезема, г.

Содержание N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильных групп, химически закрепленных в поверхностном слое кремнезема, определяли, как описано в [39]. К 0.5 г аминокремнезема добавляли 25 мл 0.01 М HCl. Полученную суспензию перемешивали при 291 К 24 ч, затем измеряли pH равновесного раствора на иономере И-120.1. Количество N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильных групп, привитых на поверхности кремнезема, рассчитывали по формуле:

$$C_{NH_2-NH} = \frac{(10^{-pH_1} - 10^{-pH_2}) \cdot V}{2 \cdot m},$$

где C_{NH_2-NH} – содержание N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильных групп в поверхностном слое мезопористого кремнезема, моль·г⁻¹; pH_1 и pH_2 – pH исходного и равновесного растворов соответственно; V – объем раствора, л; m – навеска аминокремнезема, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Мезопористые кремнеземы типа MCM-41, химически модифицированные N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильными группами только на внешней поверхности, синтезировали сочетанием золь-гель метода с пост-синтетической обработкой в паровой фазе (без растворителя и атмосферной влаги). Сначала золь-гель методом были получены исходные кремнеземы MCM-41 и Cl-MCM-41, поверхность которых покрыта силанольными и хлоропропильными группами соответственно. Дальнейшую функционализацию темплат-содержащих кремнеземных материалов осуществляли в паровой фазе с использованием (3-хлоропропил)триэтоксисилана и 1,2-этилендиамина (схема 1).

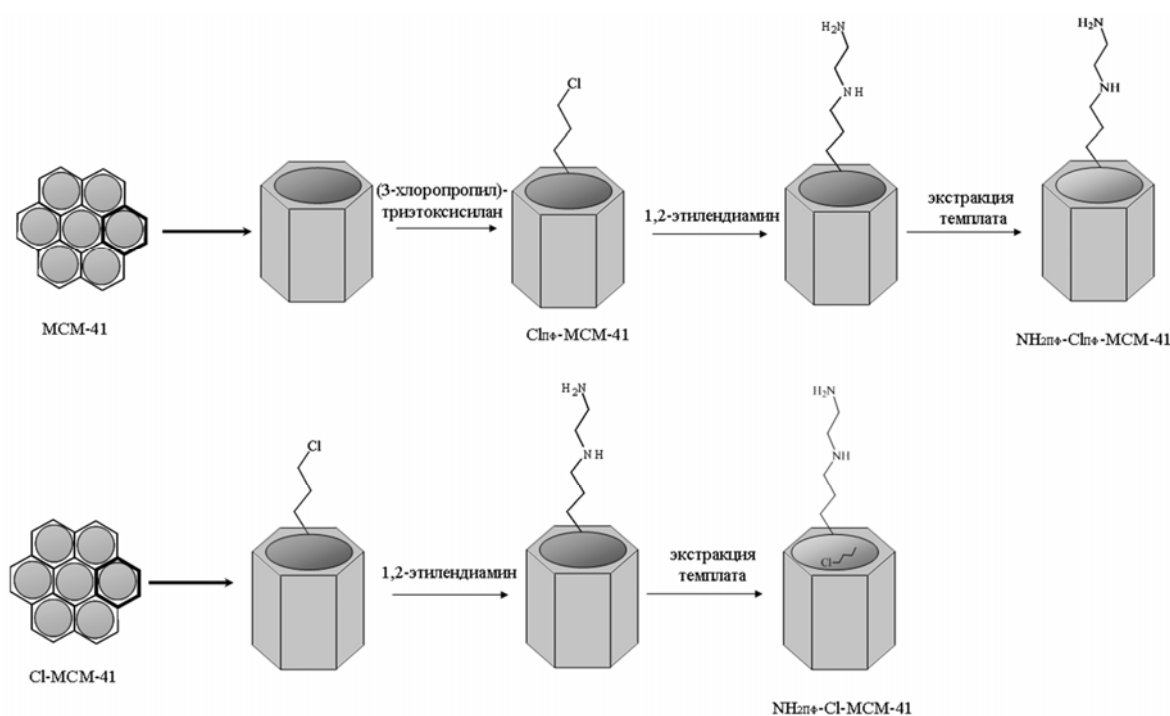


Схема 1. Химическое строение поверхности направленно модифицированных мезопористых кремнеземов

Золь-гель синтез мезопористых кремнеземов MCM-41 и Cl-MCM-41. Мезопористые кремнеземы MCM-41 и Cl-MCM-41 получали золь-гель методом в водно-

этанольно-аммиачном растворе, используя цетилтриметиламмоний бромид в качестве темплата. Навеску ЦТАБ 7.28 г растворяли в 259.2 мл дистиллированной воды, затем

добавляли 32.4 мл этанола и 20.9 мл аммиака. К полученному раствору при постоянном перемешивании добавляли по каплям 22.3 мл тетраэтилортосиликата или смесь 20.1 мл ТЭОС и 2.4 мл ХПТЭС. Реакционную смесь перемешивали 2 ч, затем переносили в полипропиленовый контейнер, помещали в печь и нагревали при 373 К 24 ч. Образовавшийся белый осадок отфильтровывали на стеклянном фильтре, промывали водой и сушили на воздухе при 373 К 3 ч.

Цетилтриметиламмоний бромид удаляли из пор кремнезема экстракцией или прокаливанием. Экстракцию темплата проводили раствором, содержащим соляную кислоту и этиловый спирт, при 298 К 24 ч. Затем кремнезем отфильтровывали, а процедуру экстракции повторяли. После завершения экстракции кремнезем промывали дистиллированной водой для удаления хлор-анионов (отрицательная проба с AgNO_3) [38]. Удаление темплата прокаливанием проводили на воздухе, нагревая кремнезем до 823 К со скоростью 2 К/мин.

Контроль за полнотой извлечения структурирующего агента осуществляли методом ИК спектроскопии. В ИК спектре темплатсодержащего МСМ-41 регистрируются полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связей С–Н в метильных и метиленовых группах молекул ЦТАБ [40]: 2921, 2851 и 1484 см^{-1} соответственно (табл. 1). Кроме того, появляется широкая полоса поглощения при 3650–3800 см^{-1} , которая обусловлена валентными колебаниями связей О–Н поверхностных силанольных групп мезопористого кремнезема и молекул адсорбированной воды. Полоса поглощения при 960 см^{-1} относится к деформационным колебаниям связей О–Н силанольных групп МСМ-41. В результате экстракции (или прокаливания) МСМ-41 исчезают полосы поглощения в интервале 2800–3000 см^{-1} , принадлежащие ЦТАБ, что является подтверждением полного извлечения молекул темплата из пор МСМ-41 (табл. 1). Введение 3-хлоропропильных групп в структуру кремнезема приводит к появлению в ИК спектре С1-МСМ-41 интенсивных полос

поглощения при 2950 и 2890 см^{-1} , принадлежащих валентным колебаниям связей С–Н в метиленовых группах привитого ХПТЭС (табл. 1); регистрируются также полосы поглощения при 1474, 1443, 1411 и 1354 см^{-1} деформационных колебаний связей С–Н этих групп.

Анализ дифрактограммы темплатсодержащего МСМ-41 подтверждает наличие периодически расположенных областей с различной электронной плотностью – аморфной кремнеземной матрицы и областей, заполненных ЦТАБ. Рефлексы при $2\Theta = 2.12, 3.73$ и 4.28 град характерны для гексагонально упорядоченной структуры цилиндрических областей, которым соответствуют индексы плоскостей hkl (100), (110) и (200) (рис. 1, кривая 1). После экстракции темплата положение рефлексов на дифрактограмме остается неизменным, а их интенсивность возрастает, что обусловлено увеличением контраста электронной плотности (рис. 1, кривая 3). Следовательно, удаление ЦТАБ из внутривыводного пространства не сопровождается сжатием пор. Иными словами, гидротермальная обработка темплатсодержащего МСМ-41 при 373 К в течение 24 ч обеспечивает формирование стабильного мезопористого кремнезема с гексагональной пространственной упорядоченностью цилиндрических пор.

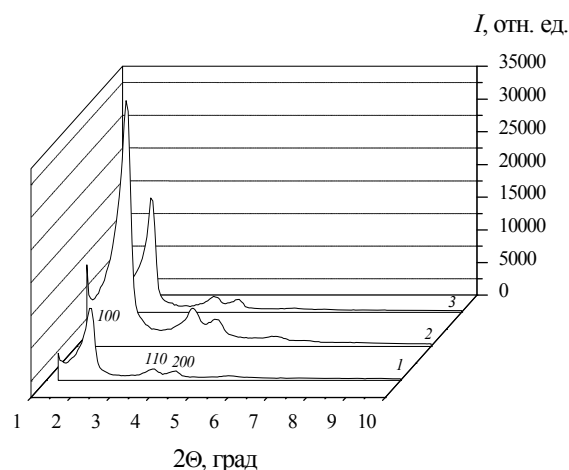


Рис. 1. Дифрактограммы МСМ-41, содержащего темплат (1), после его прокаливания при 823 К (2), после экстракции темплата (3)

Таблица 1. Характеристические частоты колебаний органических групп в ИК спектрах мезопористых кремнеземов

Кремнезем	Функциональные группы	ν , cm^{-1}	Интенсивность полосы поглощения	Тип колебаний
MCM-41-темплат	$\equiv\text{SiOH}$	3650–3800	с.	$\nu(\text{O-H})$
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$	2921	с.	$\nu(\text{C-H})$
		2851	с.	$\nu(\text{C-H})$
		1484	ср.	$\delta(\text{C-H})$
		960	ср.	$\delta(\text{O-H})$
MCM-41	$\equiv\text{SiOH}$	3650–3800	с.	$\nu(\text{O-H})$
		960	ср.	$\delta(\text{O-H})$
Cl-MCM-41	$\equiv\text{SiOH}$	3650–3800	с.	$\nu(\text{O-H})$
	$-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	2950	с.	$\nu(\text{C-H})$
		2890	с.	$\nu(\text{C-H})$
		1474	ср.	$\delta(\text{C-H})$
		1443	ср.	$\delta(\text{C-H})$
		1411	ср.	$\delta(\text{C-H})$
		1354	ср.	$\delta(\text{C-H})$
$\text{Cl}_{\text{ПФ}}\text{-MCM-41}^*$	$\equiv\text{SiOH}$	3650–3800	с.	$\nu(\text{O-H})$
	$-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	2963	с.	$\nu(\text{C-H})$
		2926	с.	$\nu(\text{C-H})$
		2855	с.	$\nu(\text{C-H})$
		1474	ср.	$\delta(\text{C-H})$
		1443	ср.	$\delta(\text{C-H})$
		1411	ср.	$\delta(\text{C-H})$
$\text{NH}_{2\text{ПФ}}\text{-Cl-MCM-41}$	$\equiv\text{SiOH}$	3650–3800	с.	$\nu(\text{O-H})$
	$-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	2950	с.	$\nu(\text{C-H})$
		2890	с.	$\nu(\text{C-H})$
		1474	ср.	$\delta(\text{C-H})$
		1443	ср.	$\delta(\text{C-H})$
		1411	ср.	$\delta(\text{C-H})$
		1354	ср.	$\delta(\text{C-H})$
$\text{NH}_{2\text{ПФ}}\text{-Cl}_{\text{ПФ}}\text{-MCM-41}$	$\equiv\text{SiOH}$	3650–3800	с.	$\nu(\text{O-H})$
	$-(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	2950	с.	$\nu(\text{C-H})$
		2890	с.	$\nu(\text{C-H})$
		1474	ср.	$\delta(\text{C-H})$
		1443	ср.	$\delta(\text{C-H})$
		1411	ср.	$\delta(\text{C-H})$
		1354	ср.	$\delta(\text{C-H})$

* ПФ – парофазное химическое модифицирование

Удаление темплата прокаливанием приводит к сдвигу рефлексов в область больших углов, что свидетельствует об уменьшении параметра a элементарной ячейки упорядоченной пористой структуры мезопористого кремнезема. Это может быть связано как с уменьшением диаметра пор или формированием кремнеземного каркаса с меньшей толщиной стенок, так и с увеличением плотности кремнезема в результате его высокотемпературной обработки (рис. 1, кривая 2). Значительное повышение интенсивности рефлексов (рис. 1, кривая 2) может быть следствием увеличения

степени кристалличности мезопористого кремнезема.

На дифрактограмме полученного золь-гель методом хлоропропилкремнезема Cl-MCM-41 после экстракции темплата регистрируется три сигнала брэгговского отражения при $2\theta = 2.22$, 3.88 и 4.50 град, которые сдвинуты в область больших углов по сравнению с MCM-41 (рис. 2, кривые 1, 2), что соответствует меньшим значениям параметров пористой структуры. Это может быть связано с более близким расположением молекул ХПТЭС и мицелл ЦТАВ в процессе золь-гель синтеза [41, 42] и формированием пор меньшего

размера (табл. 2). Принимая во внимание высокую интенсивность всех трех рефлексов, можно утверждать, что введение 10 мол. % (3-хлоропропил)триэтоксисилана в остов кремнезема не влияет на формирование гексагонально упорядоченной пористой структуры МСМ-41.

Золь-гель методом в водно-этанольно-аммиачной среде были получены палочкообразные частицы кремнезема МСМ-41 и Cl-МСМ-41 диаметром 1.5–2 мкм (рис. 3 а). Микрофотографии МСМ-41 и Cl-МСМ-41, полученные с помощью ТЭМ, подтверждают наличие гексагонально упорядоченной пористой структуры в синтезированных материалах (рис. 4 а, б). Каналы цилиндрических пор расположены параллельно оси симметрии частиц кремнезема, обеспечивая доступность внутривещного пространства молекулам адсорбата (рис. 3 б).

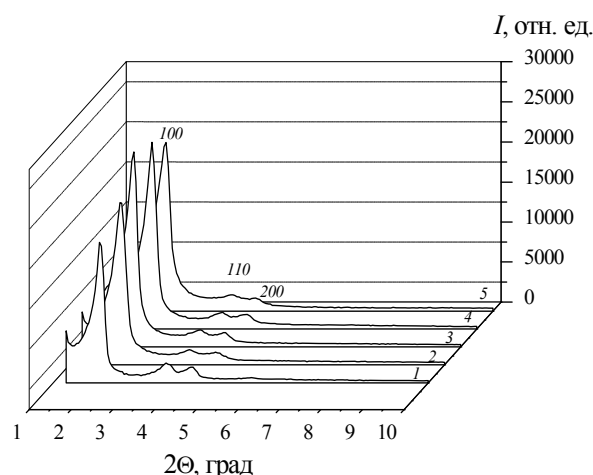
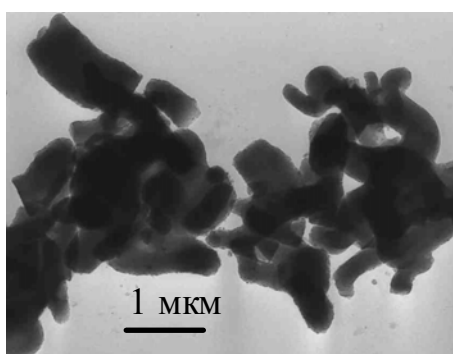


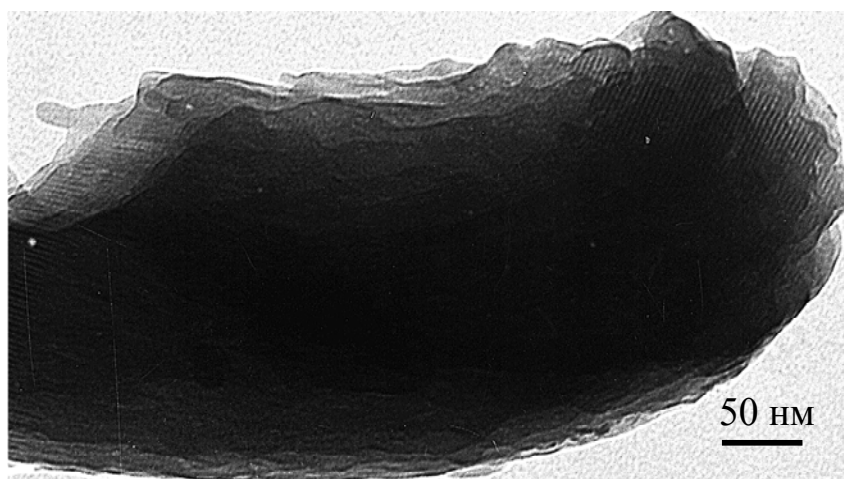
Рис. 2. Дифрактограммы МСМ-41 (1), Cl-МСМ-41 (2), Cl_{ПФ}-МСМ-41 (3), NH_{2ПФ}-Cl-МСМ-41 (4) и NH_{2ПФ}-Cl_{ПФ}-МСМ-41 (5) (после экстракции темплата)

Таблица 2. Структурные характеристики (в нм) синтезированных мезопористых кремнезёмов (по данным малоугловой рентгеновской дифракции)

Кремнезём	d_{100}	a	D	B
МСМ-41	4.17	4.82	3.99	0.83
Cl-МСМ-41	3.98	4.59	3.93	0.66
Cl _{ПФ} -МСМ-41	4.13	4.77	3.98	0.79
NH _{2ПФ} -Cl-МСМ-41	4.02	4.64	4.01	0.66
NH _{2ПФ} -Cl _{ПФ} -МСМ-41	4.13	4.77	3.91	0.86



а



б

Рис. 3. Микрофотографии ТЭМ для МСМ-41 (после экстракции темплата); увеличение $1 \cdot 10^4$ (а) и $2 \cdot 10^5$ (б)

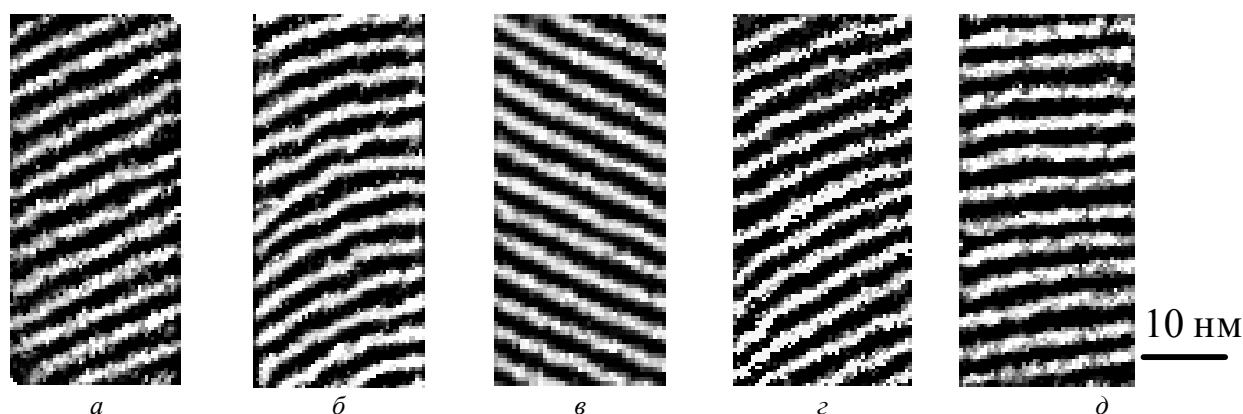


Рис. 4. Микрофотографии ТЭМ для МСМ-41 (а), Cl-МСМ-41 (б), Cl_{ПФ}-МСМ-41 (в), NH_{2ПФ}-Cl-МСМ-41 (г) и NH_{2ПФ}-Cl_{ПФ}-МСМ-41 (д); увеличение $1 \cdot 10^6$ (после экстракции темплата)

Парофазный синтез мезопористых кремнеземов Cl_{ПФ}-МСМ-41, NH_{2ПФ}-Cl-МСМ-41 и NH_{2ПФ}-Cl_{ПФ}-МСМ-41. Имобилизацию ХПТЭС на внешней поверхности частиц МСМ-41 проводили в атмосфере паров модификатора, используя вакуумное оборудование. В кварцевый реактор помещали темплатсодержащий МСМ-41 и вакуумировали его при 393 К 2 ч. Затем адсорбент, наполненный модификатором, замораживали жидким азотом, откачивали 10 мин, соединяли с кварцевым реактором, в котором находился мезопористый кремнезем МСМ-41, подавали в него пары модификатора и нагревали при 383 К 2 ч. Для удаления продуктов реакции и избытка модификатора синтезированный хлоропропилкремнезем Cl_{ПФ}-МСМ-41 вакуумировали при 383 К 2 ч. Темплат удаляли экстракцией.

О химическом закреплении 3-хлоропропильных групп в поверхностном слое кремнезема судили по появлению в ИК спектре Cl_{ПФ}-МСМ-41 интенсивных полос поглощения в области $2800\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ и $1300\text{--}1500\text{ см}^{-1}$, относящихся к валентным и деформационным колебаниям связи С–Н метиленовых звеньев (табл. 1). Количество привитых на внешней поверхности частиц МСМ-41 3-хлоропропильных групп равно 0.15 ммоль/г.

Химическую имобилизацию 1,2-этилендиамина на поверхности темплатсодержащих хлоропропилкремнеземов Cl-МСМ-41 и Cl_{ПФ}-МСМ-41 проводили также по методике парофазной пост-синтетической обработки. В результате были получены направленно модифицированные органокремнеземы NH_{2ПФ}-Cl-МСМ-41 и NH_{2ПФ}-Cl_{ПФ}-МСМ-41, содержащие на внешней поверхности

N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильные группы (схема 1).

В ИК спектрах мезопористых хлоропропилкремнеземов после парофазного модифицирования ЭДА возрастает относительная интенсивность полос поглощения валентных и деформационных колебаний связи С–Н в метиленовых группах при 2950, 2890 и 1474, 1443, 1411, 1354 см^{-1} соответственно (табл. 1). Это связано с увеличением содержания химически закрепленных в поверхностном слое метиленовых звеньев вследствие протекания реакции нуклеофильного замещения между 3-хлоропропильными группами Cl-МСМ-41 (или Cl_{ПФ}-МСМ-41) и 1,2-этилендиамина. Следует отметить, что, согласно литературным данным [40, 43], характеристические полосы поглощения валентных колебаний связей N–H в первичных и вторичных аминогруппах находятся в области $3100\text{--}3500\text{ см}^{-1}$, а присутствие первичной аминогруппы в составе анализируемого вещества может быть подтверждено также наличием полосы поглощения деформационных колебаний в области $1580\text{--}1650\text{ см}^{-1}$. Однако, обнаружение аминов в присутствии гидроксилсодержащих соединений затруднено [44, 45]. Так, в ИК спектрах NH_{2ПФ}-Cl-МСМ-41 и NH_{2ПФ}-Cl_{ПФ}-МСМ-41 полосы поглощения валентных и деформационных колебаний связей N–H привитого ЭДА перекрываются с полосами валентных колебаний связей O–H поверхностных силанольных групп и адсорбированных молекул воды, а также деформационных колебаний связей O–H адсорбированных молекул воды.

На внешней поверхности $\text{NH}_2\text{ПФ-Cl-МСМ-41}$ и $\text{NH}_2\text{ПФ-Cl-МСМ-41}$ содержится 0.09 и 0.10 ммоль/г химически иммобилизованных N-(2-аминоэтил)-3-аминопропильных групп соответственно.

Согласно результатам малоугловой рентгеновской дифракции и трансмиссионной электронной микроскопии, гексагонально упорядоченная мезопористая структура сохраняется после химического модифицирования темплатсодержащих МСМ-41 и Cl-МСМ-41 парами ХПТЭС и ЭДА. На дифрактограммах Cl-МСМ-41 и $\text{NH}_2\text{ПФ-Cl-МСМ-41}$ регистрируются интенсивные рефлексы при $2\theta = 2.14, 3.73, 4.33$ град, а на дифрактограмме $\text{NH}_2\text{ПФ-Cl-МСМ-41}$ – при $2\theta = 2.20, 3.88, 4.44$ град (рис. 2, кривые 3, 4, 5). Интенсивность рефлекса (100) возрастает для всех парофазно

модифицированных кремнезёмов (рис. 2), что может быть вызвано дополнительной стабилизацией структуры мезопористого кремнезёмного каркаса в результате пост-синтетической обработки в атмосфере паров модификатора.

Входной диаметр пор синтезированных кремнезёмов, как видно из рис. 4 и 5, не изменяется после парофазного модифицирования. Следовательно, прививка функциональных групп происходит в околопоровом пространстве носителя, а не внутри пор. Можно утверждать, что темплат, находящийся в порах исходных кремнезёмов при пост-синтетической парофазной обработке под давлением, препятствует разрушению кремнезёмной матрицы и обеспечивает защиту поверхности пор от функционализации.

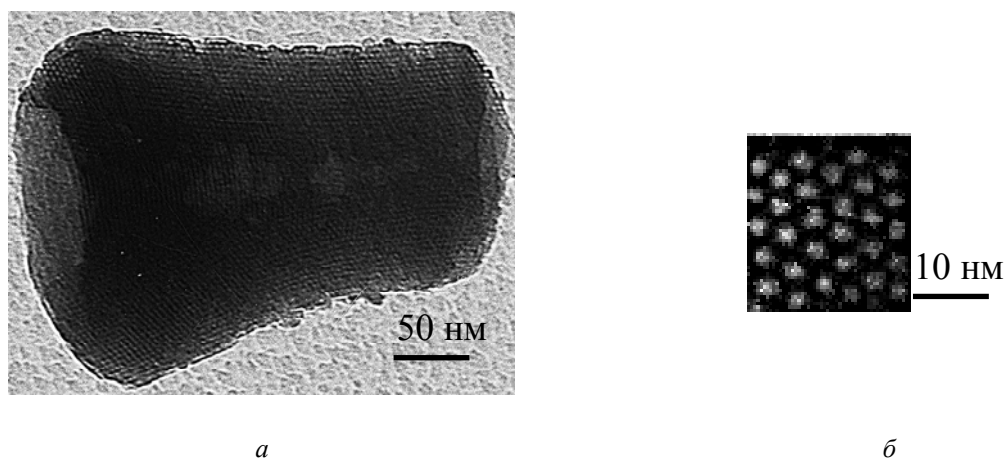


Рис. 5. Микрофотографии ТЭМ для $\text{NH}_2\text{ПФ-Cl-МСМ-41}$; увеличение $2 \cdot 10^5$ (а) и $1 \cdot 10^6$ (б)

ВЫВОДЫ

Продемонстрирована возможность синтеза направленно модифицированных бифункциональных мезопористых кремнезёмов типа МСМ-41 с четко разграниченной локализацией кремнийорганических групп различной химической природы внутри пор и на их внешней поверхности. Установлено, что при парофазной пост-синтетической обработке темплатсодержащих кремнезёмов (3-хлоропропил)триэтоксисиланом и 1,2-этилендиаминном не происходит нежелательное модифицирование поверхности пор, а химическое закрепление функциональных групп наблюдается в околопоровом пространстве на

внешней поверхности МСМ-41 и Cl-МСМ-41. Протекание химических реакций между модификаторами и функциональными группами исходных мезопористых кремнезёмов доказано с помощью ИК спектрального и химического анализа поверхностных соединений. Сохранение гексагонально упорядоченной структуры цилиндрических пор после пост-синтетической парофазной обработки темплатсодержащих кремнезёмов установлено методами малоугловой рентгеновской дифракции и трансмиссионной электронной спектроскопии.

Спрямована функціоналізація зовнішньої поверхні кремнеземів типу MCM-41

Роїк Н.В., Бєлякова Л.О., Оранська О.І.

*Институт хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, roik_nadya@ukr.net*

Здійснено спрямовану функціоналізацію навколопорового простору зовнішньої поверхні кремнеземів типу MCM-41 у паровій фазі. Доведено збереження гексагонально впорядкованої структури циліндричних пор у функціоналізованих мезопористих кремнеземах.

Site-directed functionalization of outer surface of MCM-41 silicas

Roik N.V., Belyakova L.A., Oranskaya E.I.

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, roik_nadya@ukr.net*

Site-directed functionalization of outer surface of MCM-41 silicas near the pores orifices has been realized in the vapor phase. It has been proved that the hexagonally ordered structure of cylindrical pores for functionalized mesoporous silicas remains unchanged.

Keywords: *MCM-41 mesoporous silicas, sol-gel synthesis, (3-chloropropyl)triethoxysilane, 1,2-ethylenediamine*

ЛИТЕРАТУРА

1. Wang X., Tseng Y.-H., Chan J.C.C., Cheng S. Catalytic applications of aminopropylated mesoporous silica prepared by a template-free route in flavanones synthesis // *J. Catal.* – 2005. – V. 233. – P. 266–275.
2. Anan A., Sharma K.K., Asefa T. Selective, efficient nanoporous catalysts for nitroaldol condensation: Co-placement of multiple site-isolated functional groups on mesoporous materials // *J. Mol. Catal. A.* – 2008. – V. 288. – P. 1–13.
3. Shylesh S., Srilakshmi Ch., Singh A.P., Anderson B.G. Bridging the gap between micropores and mesopores by the controlled transformation of bifunctional periodic mesoporous silicas // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2008. – V. 108. – P. 29–40.
4. Asouhidou D.D., Triantafyllidis K.S., Lazaridis N.K., Matis K.A. Adsorption of Remazol Red 3BS from aqueous solutions using APTES- and cyclodextrin-modified HMS-type mesoporous silicas // *Colloids Surf. A.* – 2009. – V. 346. – P. 83–90.
5. Yang H., Xu R., Xue X. et al. Hybrid surfactant-templated mesoporous silica formed in ethanol and its application for heavy metal removal // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – V. 152. – P. 690–698.
6. Araki S., Doi H., Sano Y. et al. Preparation and CO₂ adsorption properties of aminopropyl-functionalized mesoporous silica microspheres // *J. Colloid Interf. Sci.* – 2009. – V. 339. – P. 382–389.
7. Algarra M., Jimenez M.V., Rodriguez-Castellon E. et al. Heavy metals removal from electroplating wastewater by aminopropyl-Si MCM-41 // *Chemosphere.* – 2005. – V. 59. – P. 779–786.
8. Kim M.L., Tudino M.B. Evaluation of performance of three different hybrid mesoporous solids based on silica for preconcentration purposes in analytical chemistry: from the study of sorption features

- to the determination of elements of group IB // *Talanta*. – 2010. – V. 82. – P. 923–930.
9. *Wei F., Yang J.Y., Gao L. et al.* Capturing nitrosamines in tobacco-extract solution by hydrophobic mesoporous silica // *J. Hazard. Mater.* – 2009. – V. 172. – P. 1482–1490.
 10. *Manzano M., Aina V., Arean C.O. et al.* Studies on MCM-41 mesoporous silica for drug delivery: effect of particle morphology and amine functionalization // *Chem. Eng. J.* – 2008. – V. 137, N 1. – P. 30–37.
 11. *Vallet-Regi M., Ramila A., de Real R.P., Peres-Pariente J.* A new property of MCM-41: drug delivery system // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13, N 2. – P. 308–311.
 12. *Charnay C., Begu S., Tourne-Peteilh C. et al.* Inclusion of ibuprofen in mesoporous templated silica: drug loading and release property // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* – 2004. – V. 57, N 3. – P. 533–540.
 13. *De Sousa A., de Sousa E.M.B.* Ordered mesoporous silica carrier system applied in nanobiotechnology // *Braz. Arch. Biol. Technol.* – 2005. – V. 48, N 2. – P. 243–250.
 14. *Qu F., Xnu G., Huang S. et al.* Effective controlled release of captopril by silylation of mesoporous MCM-41 // *Chem. Phys. Chem.* – 2006. – V. 7, N 2. – P. 400–406.
 15. *Al-Kady A.S., Gaber M., Hussein M.M., Ebeid E.Z.* Nanostructure-loaded mesoporous silica for controlled release of coumarin derivatives: a novel testing of the hyperthermia effect // *Eur. J. Pharm. Biopharm.* – 2011. – V. 77, N 1. – P. 66–74.
 16. *Meseguer-Olmo L., Ros-Nicolas M.J., Vicente-Ortega V. et al.* A bioactive sol-gel glass implant for in vivo gentamicin release. Experimental model in rabbit // *J. Orthop. Res.* – 2006. – V. 24. – P. 454–460.
 17. *Radin S., El-Bassyouni G., Vresilovic E.J. et al.* In vivo tissue response to resorbable silica xerogels as controlled-release materials // *Biomaterials.* – 2004. – V. 26. – P. 1043–1052.
 18. *Kortesuo P., Ahola M., Karisson S. et al.* Silica xerogel as an implantable carrier for controlled drug delivery-evaluation of drug distribution and tissue effects after implantation // *Biomaterials.* – 1999. – V. 21. – P. 193–198.
 19. *Barton T.J., Bull L.M., Klemperer W.G. et al.* Tailored porous materials // *Chem. Mater.* – 1999. – V. 11. – P. 2633–2656.
 20. *Iskandar F.* Ordered nanoporous particles // *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Ed. by H.S. Nalwa. – 2004. – V. 8. – P. 259–270.
 21. *Antochshuk V., Jaroniec M.* Functionalized mesoporous materials obtained via interfacial reactions in self-assembled silica-surfactant systems // *Chem. Mater.* – 2000. – V. 12. – P. 2496–2501.
 22. *Liu J., Fena X., Fryxell G.E. et al.* Hybrid mesoporous materials with functionalized monolayers // *Adv. Mater.* – 1998. – V. 10. – P. 161–164.
 23. *Yokoi T., Yoshitake H., Tatsumi T.* Synthesis of amino-functionalized MCM-41 via direct co-condensation and post-synthesis grafting methods using mono-, di- and tri-amino-organoalkoxysilanes // *J. Mater. Chem.* – 2004. – V. 14. – P. 951–957.
 24. *Huh S., Wiench J.W., Yoo J.-C. et al.* Organic functionalization and morphology control of mesoporous silicas via a co-condensation synthesis method // *Chem. Mater.* – 2003. – V. 15. – P. 4247–4256.
 25. *Sharma K.K., Anan A., Buckley R.P. et al.* Toward efficient nanoporous catalysts: controlling site-isolation and concentration of grafted catalytic sites on nanoporous materials with solvents and colorimetric elucidation of their site-isolation // *J. Am. Chem. Soc.* – 2008. – V. 130. – P. 218–228.
 26. *Bourlinos A.B., Karakostas T., Petridis D.* “Side chain” modification of MCM-41 silica through the exchange of the surfactant template with charged functionalized organosiloxanes: an efficient route to valuable reconstructed MCM-41 derivatives // *J. Phys. Chem. B.* – 2003. – V. 107. – P. 920–925.
 27. *Shephard D.S., Zhou W., Maschmeyer T. et al.* Site-directed surface derivatization of MCM-41: use of high-resolution transmission electron microscopy and molecular recognition for determining the position of functionality within mesoporous materials // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 1998. – V. 37, N 19. – P. 2719–2723.
 28. *Cheng K., Landry C.C.* Diffusion-based deprotection in mesoporous materials: a

- strategy for differential functionalization of porous silica particles // *J. Am. Chem. Soc.* – 2007. – V. 129, N 31. – P. 9674–9685.
29. *Huang Y., Xu S., Lin V.S.-Y.* Bifunctionalized mesoporous materials with site-separated brensted acids and bases: catalyst for a two-step reaction sequence // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – V. 50. – P. 661–664.
 30. *Bruhwieler D.* Postsynthetic functionalization of mesoporous silica // *Nanoscale.* – 2010. – V. 2. – P. 887–892.
 31. *De Juan F., Ruiz-Hitzky E.* Selective functionalization of mesoporous silica // *Adv. Mater.* – 2000. – V. 12, N 6. – P. 430–432.
 32. *Antochshuk V., Araujo A.S., Jaroniec M.* Functionalized MCM-41 and CeMCM-41 materials synthesized via interfacial reactions // *J. Phys. Chem. B.* – 2000. – V. 104. – P. 9713–9719.
 33. *Прянишников Н.Д.* Практикум по органической химии. – Москва: Госхимиздат, 1956. – 244 с.
 34. *Bragg W.L.* The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal // *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.* – 1913. – V. 17. – P. 43–57.
 35. *Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Yu.* Mesopore size and surface area calculations for hexagonal mesophases (types MCM-41, FSM-16, etc.) using low-angle XRD and adsorption data // *Micropor. Mesopor. Mater.* – 1999. – V. 28, N 1. – P. 57–72.
 36. *Kruk M., Jaroniec M., Sayari A.* Adsorption study of surface and structural properties of MCM-41 materials of different pore sizes // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101, N 4. – P. 583–589.
 37. *Уильямс У.Дж.* Определение анионов. – Москва: Химия, 1982. – 624 с.
 38. *Поллюдек-Фабини Р., Бейрих Т.* Органический анализ. – Ленинград: Химия, 1981. – 624 с.
 39. *Helfferich F.* Ion Exchange. – New York: Dover, 1995. – 640 p.
 40. *Nakanishi K.* Infrared Absorption Spectroscopy – Practical. – San Francisco: Holden-Day, 1962. – 233 p.
 41. *Kruk M., Asefa T., Jaroniec M., Ozin G.A.* Metamorphosis of ordered mesopores to micropores: periodic silica with unprecedented loading of pendant reactive organic groups transforms to periodic microporous silica with tailorable pore size // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – V. 124, N 20. – P. 6383–6392.
 42. *Mori Y., Pinnavaia T.J.* Optimizing organic functionality in mesostructured silica: direct assembly of mercaptopropyl groups in wormhole framework structures // *Chem. Mater.* – 2001. – V. 13, N 6. – P. 2173–2178.
 43. *Zheng F., Tran D.N., Busche B.J. et al.* Ethylenediamine-modified SBA-15 as regenerable CO₂ sorbent // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2005. – V. 44. – P. 3099–3105.
 44. *Zhu H., Jones D.J., Zajac J. et al.* Synthesis of periodic large mesoporous organosilicas and functionalization by incorporation of ligands into the framework wall // *Chem. Mater.* – 2002. – V. 14. – P. 4886–4894.
 45. *Fakhfakh F., Baraket L., Fraile J.M. et al.* Synthesis of diamine functionalized mesoporous organosilicas with large pores // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* – 2009. – V. 52. – P. 388–397.

Поступила 16.05.2013, принята 17.06.2013