



УДК 661.183.6: 544.72

## Метод спинового рН зонда в исследовании мезопористого молекулярного сита SBA-15

Головкина Е.Л., Ковалева Е.Г., Молочников Л.С.

*Уральский государственный лесотехнический университет, г. Екатеринбург*

Хартман М.

*Университет г. Аугсбурга, Аугсбург, Германия*

Говиндасами Ч.

*Технический университет, г.Кайзерслаутерн, Германия*

Григорьев И.А., Кирилук И.А.

*Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск*

### Аннотация

С помощью рН чувствительных нитроксильных радикалов (НР) исследованы кислотно-основные свойства и электрический потенциал поверхности каналов мезопористого молекулярного сита SBA-15. Показано, что измерения с помощью разных НР приводят к одним и тем же значениям рН и что рН внутри каналов сита ниже рН внешнего раствора. Установлено существование на поверхности каналов силанольных и силандиольных групп, измерены их константы диссоциации. С помощью адсорбированных поверхностью сита молекул НР измерен электрический потенциал, создаваемый поверхностью в месте размещения радикальных фрагментов. Показано, что в процессе титрования омывающего частицы сита водного раствора по мере его подкисления заряд поверхности меняется с отрицательного на положительный; определена изоэлектрическая точка поверхности. Измерены значения электрического потенциала вблизи внешней границы слоя Штерна.

**Ключевые слова:** мезопористые молекулярные сита, электрический потенциал поверхности, кислотно-основные свойства, спиновые зонды, моделирование ЭПР спектров.

The acid-base property and electric potential of a surface of channels of mesoporous molecular sieve SBA-15 are investigated with application pH sensitivity nitroxide radicals (NR). It is shown, that measurements by different NR lead to the same values pH and that pH in channels of sieves low pH an external solution. Existence on a surface of channels silanol and silandiol groups is established, their ionization constants are measured. The electric potential, created by a surface in a place of placing of radical fragments, is measured by molecules of a radical which adsorbed by a surface of sieve. It is shown, that charge of surface varies with negative on positive in the process of titration of a solution washing the sample in process of it acidation; the isoelectric point of a surface is defined. Values of electric potential near to external border of a layer of Stern are measured.

### Введение

С недавнего времени, мезопористые материалы привлекают к себе все больше внимания как потенциальные материалы для катализа, разделения и адсорбции молекул [1-3]. Такие материалы имеют постоянную структуру одинаковых каналов с диаметром пор в пределах от 2 до 30 нм и объемом пор около 1 см<sup>3</sup>/г. Размер пор

таких материалов может меняться при изменении условий синтеза (например, температуры синтеза, вида введенного прекурсора и т.д.). Мезопористые материалы обладают развитой удельной поверхностью (500-1000 м<sup>2</sup>/г) и незначительной внешней поверхностью. Эти характеристики определяют высокую селективность и избирательность катализаторов и адсорбентов на их основе при незначительном влиянии процессов, происходящих на внешней поверхности.

Каталитические и адсорбционные свойства молекулярных сит зависят от химической природы растворителя и специфических условий внутри каналов и на поверхности материалов. Поэтому измерения локального значения рН для определения кислотно-основных характеристик мезопористых материалов и электрического потенциала вблизи поверхности представляют собой большой практический интерес в области гетерогенного катализа и химии адсорбционных процессов.

Нами был использован разработанный ранее метод определения кислотности среды внутри пор ( $\text{pH}^{\text{loc}}$ ) твердых объектов с использованием ЭПР и рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) в качестве зондов. Этот метод позволяет [4]: 1) определить  $\text{pH}^{\text{loc}}$  в микропорах большого класса органических сшитых полиэлектролитов и константы ионизации их функциональных групп; 2) изучить процессы сорбции и гидролиза в ионообменных смолах и каталитические свойства  $\text{Cu}^{2+}$ -содержащих карбоксильных катионообменных смол.

Объектом исследования был мезопористый молекулярный материал типа SBA-15[5].

Были выдвинуты следующие задачи исследования:

- оценить возможность применения упомянутого выше метода разработанного для органических объектов для исследования неорганических материалов, в частности, мезопористого молекулярного сита SBA15;
- измерить локальное значение кислотности внутри сита и константы ионизации функциональных групп SBA-15;
- изучить возможность использования рН-чувствительных нитроксильных радикалов для определения электрического потенциала поверхности неорганических материалов.

## Эксперимент

### *Объекты исследования*

Образцы мезопористого молекулярного сита типа SBA-15 были синтезированы в Германии в группе проф. М.Хартмана (Технический университет, г.Кайзерслаутерн), используя амфифильный триблоксополимер полиэтиленгликоль-блок-полипропиленгликоль-блок-полиэтиленгликоль (Pluronic P123, молярная масса 5800 г/моль,  $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ ) как прекурсор [6,7].

Полученный гель выдерживается сутки при 313 К, а затем нагревается до 373 К и выдерживается при этой температуре еще одни сутки. Приготовленные таким образом гели затем кристаллизуются при различной температуре от 373 до 423 К. После синтеза, полученный твердый порошок прокаливается в потоке кислорода при температуре от 813 К для удаления триблоксополимера

Рентгеновские спектры порошков регистрировались на дифрактометре Сименс В5005 с использованием  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda=0.154$  нм) излучения. Химический состав синтезированных образцов был определен с помощью атомно-адсорбционной спектроскопии (ААС). Изотермы адсорбции и десорбции азота были измерены при

77 К на Quantachrome Autosorb 1 сорбционном анализаторе. Перед адсорбционными измерениями синтезированный образец был дегазирован при температуре 513 К в течение 3 часов. Удельная поверхность образца, средний диаметр каналов и суммарный объем пор были рассчитаны методом БЕТ.

Аттестация синтезированного образца SBA-15 показала, что он имеет поры в виде каналов диаметром 8,1 нм, удельную поверхность  $0,55 \cdot 10^3 \text{ м}^2/\text{г}$  и суммарный объем пор  $11,7 \cdot 10^{-1} \text{ см}^3/\text{г}$ .

#### *pH зонды*

Для исследований использовались стабильные pH-чувствительные нитроксильные радикалы имидазолинового типа: 4-диметиламин-2-этил-5,5-диметил-2-пиридин-4-ил-2,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил и 4-диметиламин-2-этил-5,5-диметил-2-фенил-4-ил-2,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил (большие по размеру НР, R1 и R2, соответственно) и 4-амино-2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидро-1*H*-имидазол-1-оксил (маленький НР, R3), которые проявляют pH чувствительность в пределе от 2.5 до 7 единиц pH (таблица 1). Нитроксильные радикалы, использованные в исследовании, были синтезированы в Институте органической химии СО РАН (Новосибирск) [8,9]. Размеры молекул радикалов были определены методом молекулярной механики с помощью программы HiperChem Pro 6.03 (Hypercube Inc., 2000).

#### *Методики*

Навеску исследуемого сита заливали 0,1 мМ раствором нитроксильного радикала, в соотношении 1г:100мл. Ионная сила раствора 0,1 создавалась введением KCl.

Таблица. Характеристики НР, использованных в работе

Обозначение	Формула	pK	Размеры, Å д × в × г	$a_N \pm 0,05, \text{ Гс}$	
				RH <sup>+</sup>	R
R1		$pK_{a1}=2,9$ 2, $pK_{a2}=5,0$ 6	7,1 x 6,7 x 7,1	13,94	15,2
R2		$pK_a=5,9$	7,1 x 6,6 x 7,2	14,62	15,46
R3		$pK_a=6,1$	6,2 x 5,4 x 4,4	14,96	15,76

Затем залитые образцы выдерживались до установления динамического равновесия внешнего раствора НР и раствора внутри каналов. Концом установления равновесия мы считали постоянное значение рН раствора радикала, омывающего образец. Изменяя рН внешнего раствора НР ( $pH_{вн}$ ), меняли рН раствора внутри каналов.  $pH_{вн}$  измерялся с помощью комбинированного электрода 340 рН meter (Corning Inc., N.Y.). Погрешность измерений составляла 0.01 единицу рН.

Затем образец SBA-15 отделяли от раствора с помощью фильтрации. Для определения кислотности внутри каналов использовали метод спинового зонда [10-12].

#### Регистрация и обработка спектров ЭПР

Регистрация спектров ЭПР нитроксильных радикалов в растворе и в каналах исследуемого ММС проводилась на Bruker ElexSys 580 pulsed FT-ESR и автоматическом ADANI PC-100.X (Беларусь) спектрометрах в трехсантиметровом диапазоне длин волн при температурах 293 К и 77 К. Регистрация спектров ЭПР НР в каналах образца проводилась в незапаянных кварцевых ампулах с внутренним диаметром 3.5 мм, а спектров ЭПР растворов с использованием кварцевого капилляра.

Характерные спектры ЭПР рН-чувствительных нитроксильных радикалов в водном растворе при 293 К приведены на рисунке 1а, а при 77 К на рисунке 1б. Для съемок при 77 К в водные растворы вводили до 20 % объемных глицерина с целью получения низкотемпературных стекол.

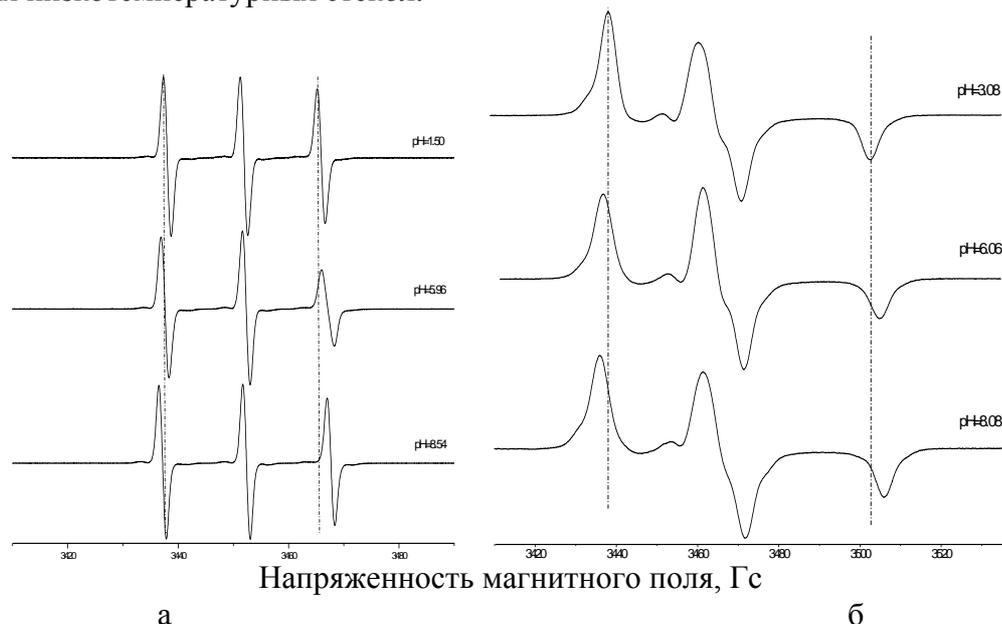


Рис.1. Типичные спектры ЭПР 0,1 мМ раствора нитроксильного радикала R1 при 293 К (а) и 77 К (б) при различных рН раствора. Ионная сила раствора 0,1

Спектр НР состоит из трех компонент, характеризующих взаимодействие между неспаренным электроном и ядерным спином азота ( $I=1$ ), принадлежащего =N-O $\bullet$  группе радикала.

Из рисунка 1 видно, что молекулы НР в водном растворе при 293 К и 77 К имеют различную подвижность. Быстро движущиеся молекулы радикала дают изотропный спектр ЭПР, а медленно движущиеся – анизотропный. В первом случае частота вращения НР очень велика и время корреляции ( $\tau_c$ ) при 293 К около  $10^{-11}$  с. В случае с замороженным раствором наоборот,  $\tau_c$  порядка  $10^{-7}$  с.

В зависимости от pH раствора НР может находиться в протонированной ( $\text{RH}^+$ ), депротонированной (R) и промежуточной (смешанной формах). Так как константы СТВ для этих форм различны (таблица 1), то с ростом pH в спектре ЭПР НР происходит увеличение расстояния между первой и второй компонентами триплета  $a$  (рисунок 1а). Поэтому параметр  $a$  является pH-чувствительным параметром изотропного спектра ЭПР.

Из рисунка 2 видно, что спектры НР в каналах сита представляют собой суперпозицию изотропного и анизотропного сигнала. В качестве pH-чувствительного параметра анизотропного спектра ЭПР использовался параметр  $f$ , представляющий собой долю депротонированных молекул медленно движущегося НР. Значение параметра  $f$  определялось моделированием экспериментальных спектров с помощью программы Дж.Фрида и др. [13].

Первым шагом процесса моделирование было определение параметров спин гамильтониана и характеристик вращения НР в протонированной ( $\text{pH}_{\text{внеш}} \approx 1.5$ ) и в депротонированной ( $\text{pH}_{\text{внеш}} \approx 9$ ) формах в каналах сита. В этих крайних точках спектр ЭПР представлял собой суперпозицию лишь двух сигналов: быстрый и медленный в шкале времен корреляции либо протонированной ( $\text{RH}^+$ ), либо депротонированной (R) форм НР. Остальные спектры ЭПР НР в каналах исследуемого сита SBA-15 (от 1,5 до 9 ед. pH) представляли собой суперпозиции четырех сигналов НР: быстрый и медленный в шкале времен корреляции  $\text{RH}^+$  формы, быстрый и медленный R формы.

Однако, программа [13] позволяет использовать для моделирования экспериментального спектра только три теоретических спектра. Поэтому, полученные в ходе эксперимента при  $1,5 < \text{pH} < 9$  спектры ЭПР НР в каналах SBA-15, мы моделировали с помощью следующих трех сигналов: сигнала от медленно движущихся молекул НР в протонированной форме, сигнала от медленно движущихся молекул радикала в депротонированной форме и усредненного сигнала от быстро движущихся молекул радикалов.

Конечно, рассчитанные в результате этой процедуры параметры спин-гамильтониана усредненного изотропного сигнала, представляющего собой суперпозицию сигналов быстро движущихся молекул радикала в протонированной и депротонированной формах, не имеют физического смысла. Всю необходимую информацию о быстро движущихся молекулах НР мы получали прямыми расчетами pH-чувствительного параметра  $a$  из спектров ЭПР.

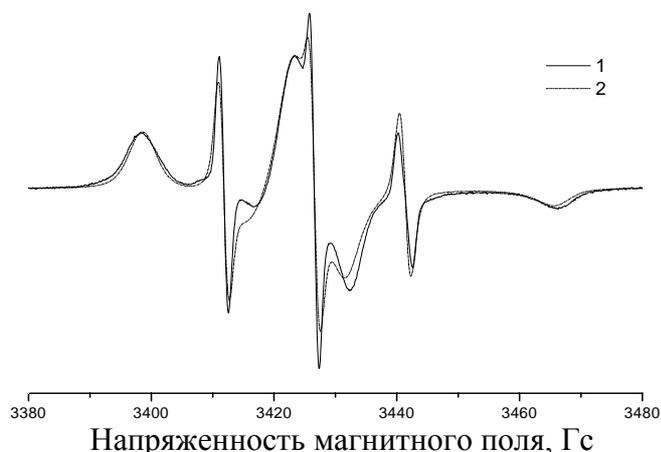


Рис.2. Типичный спектр ЭПР R1 в каналах сита при 293 К и pH=6,22: 1 - экспериментальный, 2 - смоделированный с помощью программы Дж.Фрида и др.

Отметим, что полного совпадения экспериментальных и расчетных спектров с помощью программы Фрида добиться не удалось (рисунок 2). Погрешность в определении доли быстро движущихся радикалов и доли депротонированной формы радикала с помощью проведенного моделирования не превышает по нашим оценкам 2-3%.

Проводя титрования водных растворов радикалов и измеряя величину  $a$ , были построены градуировочные кривые  $a=F(\text{pH})$  для каждого радикала (рисунок 5). Кривые титрования молекул НР в каналах исследуемого молекулярного сита приведены на рисунках 4 и 5. По градуировочным кривым определяли  $\text{pH}^{\text{loc}}$  внутри каналов.

## Обсуждение результатов

### *Анализ ЭПР спектров радикалов в SBA-15*

В большинстве случаев спектр ЭПР НР в каналах SBA-15 представляет собой суперпозицию изотропного и анизотропного сигналов (рисунок 2), что указывает на сосуществование двух типов молекулярной подвижности использованных НР в каналах материала. Об аналогичном сосуществовании двух сигналов от нитроксильных радикалов, участвующих в быстром и медленном движении в силикагелях сообщалось ранее в работах Мартини [14-17] и Р.И.Самойлова [18,19]. Наоборот, М.Оказак и К.Торияма [20-24] внутри сит МСМ-41 в воде и других растворителях наблюдали при комнатной температуре только сигнал медленно движущихся радикалов. Использованный ими способ наполнения каналов сита раствором радикала предполагал заполнение каналов более чем на 80% (рассчитано из увеличения веса порошка МСМ-41 и свободного объема) [21]. Имеющееся очевидное несоответствие вида наших спектров (числа сигналов) с данными М. Оказак и К.Торияма мы объясняем именно использованием различных способов наполнения каналов. К.Моришидже и К.Нобуока [25] при исследовании замороженной и растаявшей воды в молекулярном сите типа МСМ-41 показали, что количество воды на границе на 65% больше количества воды в порах образца с диаметром приблизительно 3 нм. Вероятно, авторы [21] имели дело лишь со связанной водой и размещенные в ней молекулы радикалов давали только ЭПР сигнал медленно движущихся радикалов.

При высоких значениях  $\text{pH}$  ( $\text{pH} \geq 10$ ), когда поверхность сита заряжена отрицательно, а радикалы перешли в депротонированную форму, все поглощенные ситом радикалы вне зависимости от их размеров дают ЭПР спектр, характерный для быстрого движения. Такое же исчезновение сигнала от радикалов, совершающих медленное движение, наблюдалось Мартини и др. [16] при переходе от положительно заряженных и электронейтральных к отрицательно заряженным спиновым зондам. Этот эффект объяснен авторами взаимным отталкиванием отрицательно заряженных зондов и отрицательно заряженной поверхности силикагеля. Причины имеющего место в нашем случае выталкивания электронейтральных зондов из узкого приповерхностного слоя отрицательно заряженного сита нам не ясны. Поскольку вне зависимости от размеров все использованные радикалы с ростом  $\text{pH}$  дают спектры быстрого движения, то, следовательно, не ограниченность их подвижности из-за узости каналов сита является ответственной за медленное движение. Мартини с соавторами [17] пришли к выводу, что наблюдаемые сигналы медленного движущихся молекул радикала должны скорее всего объясняться уменьшением подвижности воды, чем прямым

взаимодействием спинового зонда с поверхностью силикагеля. Их вывод основан на легкости и вымывания водой зондов из изученных силикагелей. Проведенные нами опыты по вымыванию радикала R1 из молекулярных сит с существенно меньшими размерами диаметра каналов ( $d=2,3$  нм в C12MCM-41 и  $d=3,2$  нм в C16MCM-41) показали [26], что при высоких pH ( $pH=10,9$ ) R1 вымывается полностью относительно малыми объемами водных растворов с теми же ионной силой и значением pH, при которых данный образец насыщался радикалом. При понижении значения pH вымывающего раствора до pH 8,64 (R1 продолжает оставаться в электронейтральной форме) вымывание радикала из сит затруднено и для полного его вымывания требуется пропустить существенно больший объем раствора. Этот факт указывает на различие характера взаимодействия молекул радикала с поверхностью каналов сита при  $pH=10,9$  и 8,64. С другой стороны, при  $pH=4,2$  около 30% содержащегося в C12MCM-41 радикала водным раствором не вымывается. Поэтому мы считаем, что, по крайней мере, для части зондов причиной медленного движения является их прямое взаимодействие с поверхностью.

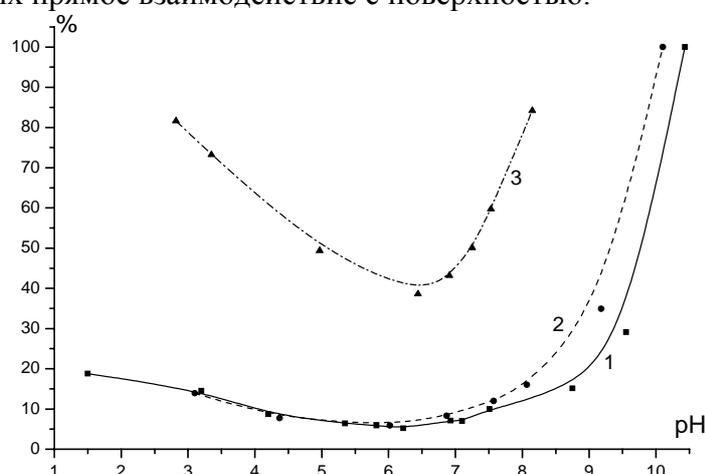
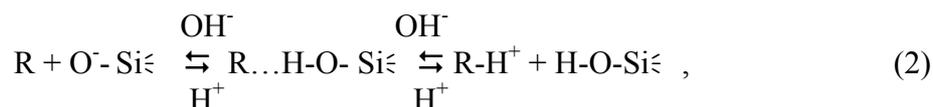
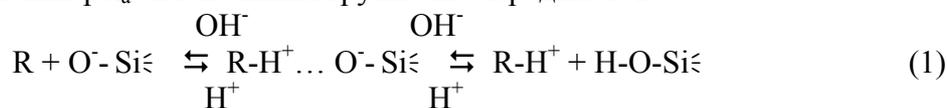


Рис.3. Зависимость доли быстро движущихся молекул радикалов в SBA-15 от pH раствора, омывающего сито при 293 К: 1 – R1, 2 – R2, 3 – R3

Зависимости доли быстрого движения от pH (рисунок 3) имеют чашеобразную форму. Особенно явно это проявляется для радикала R3. С уменьшением щелочности и ростом кислотности доля быстрого движения сначала резко убывает, а затем, пройдя через минимум, возрастает. По нашему мнению, такой ход зависимостей отражает равновесия типа (1) или (2), отличающиеся соотношением значений  $pK_a$  силанольных групп сита и радикалов:



где  $R - H^+$ ,  $H - O - Si \begin{array}{c} OH^- \\ \rightleftharpoons \\ H^+ \end{array}$  и  $R$ ,  $O^- - Si \begin{array}{c} OH^- \\ \rightleftharpoons \\ H^+ \end{array}$  - протонированные и депротонированные формы радикалов и силанольных групп поверхности сита соответственно.

Равновесия (1) соответствуют случаю, когда  $pK_a$  силанольных групп меньше  $pK_a$  радикала. Равновесия (2) описывают противоположное соотношение. Для формирования водородных связей между радикалами и силанольными группами радикалы должны размещаться в непосредственной близости от поверхности, т.е.

должны быть втянуты из центральной части каналов сита в приповерхностный адсорбционный слой. Их подвижность существенно ограничивается и, в силу этого, доля радикалов, совершающих быстрое движение, резко падает.

С ростом кислотности по мере перехода в протонированную форму и радикалов и силанольных групп поверхности сита радикалы перестают взаимодействовать с силанольными группами и, соответственно, растет доля быстро движущихся радикалов. Однако известно [27], что точка нулевого заряда поверхности для кремнеземов на несколько единиц pH ниже  $pK_a$  силанольных групп. Поэтому электростатическое взаимодействие между остающейся отрицательно заряженной поверхностью сита и положительно заряженными радикалами, перешедшими в  $RH^+$  форму, должно иметь место. Именно поэтому доля быстро движущихся радикалов возрастает не столь быстро, как это должно было бы происходить при положительной перезарядке поверхности и отталкивании от нее радикалов в протонированной форме.

Для радикалов R1 и R2, возможно, из-за их больших размеров, доля быстро движущихся радикалов с ростом кислотности увеличивается медленнее, чем для радикала R3. Кроме того, для радикала R3 эта доля принципиально больше и в сите SBA-15 составляет более 40%. Если бы взаимодействие поверхностных групп с радикалами осуществлялось за счет одинаковых у всех них атомов азота в третьем положении имидазольного фрагмента или азотов боковой цепи четвертого положения, то доли быстрого движения всех этих радикалов были бы примерно одинаковы. Отмеченное же выше различие может быть объяснено взаимодействием с поверхностью именно пиридинового и фенильного фрагментов радикалов R1 и R2. Помимо гидрофильных силанольных групп поверхность сит имеет и значительные гидрофобные участки, что позволяет ситам хорошо сорбировать как аммиак и пиридин, так и бензол [28, 29].

*Измерение электрического потенциала вблизи поверхности сита.*

Обсуждаемые в этом разделе экспериментальные данные получены из анализа ЭПР спектров медленно движущихся радикалов в SBA-15.

Хорошо известно [30], что в приповерхностном слое вода испытывает значительные ограничения в подвижности, и ее свойства существенно отличаются от «объемной» воды. Особенности структурно-механических свойств воды в граничных слоях могут обуславливаться как кулоновскими, так и другими молекулярными силами. Электрическое поле поверхности влияет на свойства граничных слоев как потому, что оно ориентирует и поляризует молекулы воды, так и вследствие того, что оно способствует увеличению суммарной концентрации ионов электролита вблизи поверхности [31]. Раствор в приповерхностном слое, составляющем приблизительно 0,5 нм [32], существует в виде беспорядочно распределенных кластеров, формально отдаленных друг от друга [33,34]. Понятно, что молекулы радикалов в приповерхностном слое испытывают влияние иначе организованного растворителя по сравнению с внешним водным раствором и «объемной» водой внутри каналов. Следовательно, кривая титрования водного раствора радикала при комнатной температуре (градуировочная кривая) малопригодна для сопоставления с кривой, построенной на основании расчета доли депротонированной формы «медленно» движущихся молекул радикала (молекул радикала в приповерхностном слое). Сопоставление этой кривой с аналогичной кривой для радикала в застеклованном при 77 K водном растворе (внешний вид спектра представлен на рис. 16) тоже может являться лишь оценочным, поскольку структура застеклованного водного раствора принципиально отличается от воды в приповерхностном слое [25,33,35].

Сопоставление кривой титрования молекул радикала R1 в приповерхностном слое исследуемого сита (кривая 2) с градуировочной кривой (рис. 4) позволяет выделить на ней несколько характерных участков. В диапазоне рН внешнего раствора 3,6÷4,6 кривая 2 идет параллельно градуировочной кривой, что, по-видимому, соответствует близости к нулю электрического заряда на поверхности сита. В приведенных ниже расчетах мы именно этому участку кривой титрования приписывали изоэлектрическую точку поверхности сита, то есть считали, что  $\Psi = 0$  В.

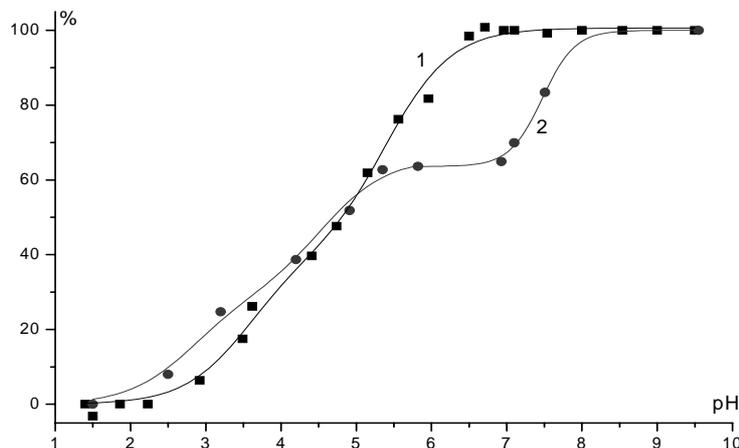


Рис.4. Кривые титрования R1 в водном растворе (1) и в приповерхностном слое каналов SBA-15 (2) при 293 К

Горизонтальный участок кривой 2 отражает процесс титрования поверхностных силанольных групп (нарастание плотности отрицательного заряда) и изменение  $pK_a$  радикала под влиянием роста электрического потенциала поверхности каналов.

Возможность такого влияния обсуждалась в [36-40]. Показано, что сдвиг  $pK_a$  можно представить в виде двух слагаемых:

$$\Delta pK_a = \Delta pK_a^{el} + \Delta pK_a^{pol}, \quad (3)$$

где  $\Delta pK_a^{el}$  является вкладом, учитывающим электрический потенциал поверхности частицы ( $\Psi$ ), а вклад  $\Delta pK_a^{pol}$  возникает за счет уменьшения полярности в месте иммобилизации рН зонда по сравнению с полярностью свободной воды. Формулы для расчета величины отдельных вкладов имеют вид:

$$\Delta pK_a^{el} = -F\Psi/2,3RT \quad (4)$$

$$\Delta pK_a^{pol} = b(\varepsilon - \varepsilon_{H_2O}), \quad (5)$$

где  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость среды,  $\varepsilon_{H_2O}=81$ ,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура,  $F$  – число Фарадея,  $b$  – эмпирический числовой коэффициент.

Анализ формул показывает, что сдвиг кривой титрования вправо за счет изменения  $pK_a$  радикала может быть связан только с отрицательным зарядом поверхности сита. Кроме того, совпадение (рис. 5) значений  $a$  протонированной и депротонированной форм радикалов внутри каналов сита и во внешнем растворе указывает на одинаковые значения диэлектрической проницаемости среды в месте нахождения радикалов [39,41] и, следовательно, что  $\Delta pK_a^{pol} = 0$ .

После окончания титрования силанольных групп с ростом рН кривая 2 идет параллельно градуировочной кривой 1, что указывает на неизменность  $\Psi$  в диапазоне чувствительности радикала. Расчет по формуле (4) дает значение  $\Psi = -109$  мВ. Полученные значения отражают величины электрического потенциала в месте

нахождения радикального фрагмента N-O<sup>•</sup> молекул радикала R1. Результатом аналогичных измерений по кривой титрования радикала R2 является значение  $\Psi = -141$  мВ.

При рН внешнего раствора несколько меньше 3,6 параллельность кривой 2 градуировочной кривой нарушается, и она резко смещается влево. Сдвиг кривой влево указывает (4) на появление положительных зарядов на поверхности сита. По результатам десорбции цитохрома из сита CNS (IEP=3,7) [42] тоже сделан вывод, что при рН ниже 4 поверхность сита приобретает положительный заряд и отталкивает положительно заряженный цитохром. Аналогичный результат наблюдался при низких значениях рН для анионообменных смол [4]. Выше уже упоминалась особенность поверхности кремнеземов [27,42], связанная с несовпадением изоэлектрической точки и рК<sub>а</sub> силанольных групп. Наши результаты полностью согласуются с этими данными.

Следует заметить, что рост отрицательного потенциала поверхности сита происходит при неизменном значении рН<sup>loc</sup>, что проявляется в постоянном значении доли депротонированной формы радикала (горизонтальный участок кривых титрования). В этом случае добавляемая при титровании щелочь расходуется на нейтрализацию силанольных групп, рК<sub>а</sub> которых является величиной постоянной для данного сита. Рост же положительного заряда поверхности при подкислении внешнего раствора сопровождается ростом доли протонированной формы молекул радикала (нет горизонтального участка на кривой титрования). Следовательно, положительный заряд приобретают активные центры, кислотно-основные свойства которых должны быть охарактеризованы различными рК<sub>а</sub>.

Поскольку кривая 2 с одной стороны и градуировочная кривая 1 – с другой (рис. 4) при рН ниже 3,6 идут не параллельно, то величина  $\Psi$  для положительно заряженной поверхности сита не остается постоянной, а зависит от рН раствора, при котором проводится измерение. Следует также учитывать, что измерения проводятся вблизи конца зоны чувствительности (восходящего участка кривой титрования) радикала R1. Рассчитанное для 10% доли депротонированной формы радикала R1 значение  $\Psi = 25$  мВ. Поскольку зона чувствительности радикала R2 лежит выше изоэлектрической точки сита (табл.1), то с его помощью измерения в этой области значений рН невозможны.

Поскольку установлено, что молекулы радикалов R1 и R2 адсорбируются поверхностью сита за счет взаимодействия с их пиридиновым (фенильным) фрагментом, то с учетом размеров молекул радикалов (табл. 1) можно оценить расстояние их радикального фрагмента от поверхности. Поскольку способ размещения пиридинового (фенильного) фрагментов по отношению к поверхности неизвестен, то оценка будет лишь приблизительной. Расстояние между кислородом радикального фрагмента и водородом протонированной пиридиновой группы или самым удаленным водородом фенильного кольца равняется примерно 0,7 нм. Это значение является верхним пределом удаленности радикального фрагмента от поверхности. На самом деле, по-видимому, пиридиновый (фенильный) фрагменты молекул радикалов вряд ли размещены так, чтобы линия, соединяющая их точку прикрепления к поверхности и кислород радикального фрагмента, располагалась по нормали к поверхности. Поэтому и с учетом размеров молекул радикалов и угла между плоскостями пиридинового (фенильного) и имидазолинового циклов (114°) кажется более реалистичной оценка этого расстояния как 0,3÷0,5 нм. Следовательно, измеренные значения  $\Psi$  отражают величину электрического потенциала вблизи внешней границы слоя Штерна. Именно эту величину электрического потенциала

испытывают молекулы внутри каналов молекулярного сита, не адсорбированные поверхностью и движущиеся вблизи слоя скольжения.

*Определение кислотности внутри SBA-15 и  $pK_a$  его функциональных групп*

Обсуждаемые в этом разделе экспериментальные данные получены из анализа ЭПР спектров быстро движущихся радикалов в каналах мезопористого молекулярного сита SBA-15.

На рисунке 5 представлены кривые титрования использованных в работе нитроксильных радикалов в растворе и в каналах исследуемого мезопористого сита.

Кривые титрования радикалов в каналах SBA-15 сдвинуты вправо относительно кривых титрования радикалов в растворе. Ранее было показано, что такой сдвиг ( $\Delta pH$ ) характерен для нейтрально и отрицательно заряженной матрицы органических сорбентов [4]. Сдвиг влево наблюдался при положительном заряде матрицы.

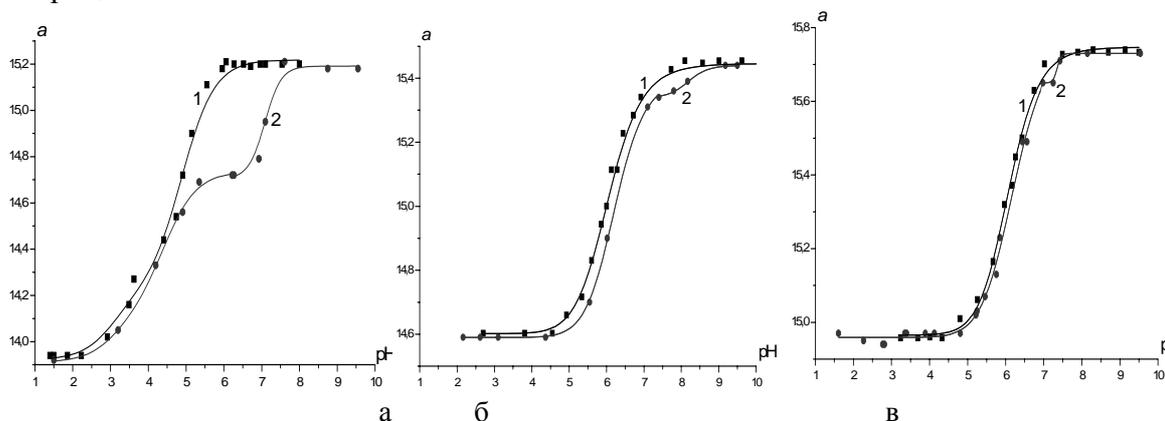


Рис. 5. Кривые титрования НР в водном растворе (1) и в каналах SBA-15 (2) при 293 К: а) R1; б) R2; в) R3

Величина диаметра каналов ( $2r_0$ ) играет определяющую роль в методике измерения  $pH^{loc}$ . Если диаметр так велик, что молекулы радикала, расположенные вблизи оси канала, не испытывают влияния  $\Psi$  и, как в нашем случае,  $\varepsilon$  остается неизменной, то расстояние между их кривой титрования и градуировочной кривой выражается соотношением:

$$pH^{loc} = pH_{вн} - \Delta pH \quad (6)$$

Условие большого диаметра, когда справедливо выражение (6), может быть записано [30] в виде соотношения:

$$\chi r_0 > 4 \quad (7)$$

Величина Дебаевского радиуса экранирования ( $\chi^{-1}$ ) рассчитывается по формуле:

$$\chi^{-1} = (\varepsilon \varepsilon_0 RT / 8\pi F^2 c)^{1/2}, \quad (8)$$

где  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $c$  – молярная концентрация раствора сильного электролита. В записи выражения для  $\chi^{-1}$  учтено, что в качестве сильного электролита нами использовался раствор KCl и, следовательно, заряды ионов  $\pm 1$ .

В нашем эксперименте  $c=0,1$  моль/л,  $T=298K$ ,  $\chi^{-1}=0,978$  нм и  $\chi r_0$  приблизительно равно 4,14 для SBA-15. Поэтому применительно к данному объекту сдвиг кривых титрования, построенных по данным от изотропного сигнала, обусловлен лишь изменением pH внутри каналов. Влияние потенциала на сдвиг таких кривых титрования в образцах мезопористых молекулярных сит с меньшим размером каналов будет обсуждаться в последующих публикациях.

Из рисунка 5 видно, что значение  $pH^{loc}$  внутри каналов SBA-15 меньше, чем

значение pH внешнего раствора НР, омывающего образец. Следует отметить, что значения  $pH^{loc}$  при данном  $pH_{вн}$  оказываются одинаковыми при использовании для их определения разных НР.

Из рисунка 5 видно, что на каждой кривой титрования радикала в каналах присутствует горизонтальный участок, в пределах которого  $pH_{вн}$  возрастает, а значение параметра  $a$  остается постоянным. Напомним, что для каждого радикала существует своя область pH чувствительности.

Горизонтальный участок соответствует моменту диссоциации функциональных групп. Реакция диссоциации обеспечивает определенную буферность раствору внутри каналов и поддерживает постоянное значение  $pH^{loc}$ . Как было показано ранее [4], это значение  $pH^{loc}$  соответствует значению  $pK_a$  функциональных групп ионообменных смол. По аналогии можно заключить, что горизонтальные участки на кривых титрования радикалов в каналах SBA-15 соответствуют  $pK_a$  силанольных групп поверхности сита.

В работах [28,29,43] методом  $^{29}Si$  ЯМР было показано существование в ситах двух типов функциональных групп: силанольных  $Q_3$  ( $Si(O-Si)_3-OH$ ) и силандиольных  $Q_2$  ( $Si(O-Si)_2-(OH)_2$ ), являющихся гидрофильными сорбционными центрами на поверхности каналов сит. Там же отмечено, что количество силанольных групп значительно превышает количество силандиольных групп и общее их количество на поверхности каналов порядка 3 групп/нм<sup>2</sup> или с учетом площади поверхности каналов  $\sim 4\div 5$  ммоль/г. Недавно значения  $pK_a$  силанольных групп некоторых силикатных материалов были рассчитаны с помощью метода жидкостной хроматографии [44]. Было обнаружено, что существуют два типа силанольных групп с двумя константами ионизации  $pK_{a1}=4.65\pm 0.17$  и  $pK_{a2}=6.84\pm 0.07$  в образцах силикатов с размерами частиц 5 мкм, размером пор 9 нм, удельной поверхностью 341 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 0,9 мл/г. Эти данные близки к значению  $pK_{a1}=4.90\pm 0.1$ , полученному нами при исследовании SBA-15 с помощью радикала R1. Значение  $pK_{a2}=6.92\pm 0.1$ , полученное с помощью радикалов R2 и R3, также близко к литературным данным.

## Заключение

Установлено, что  $pH^{loc}$  внутри каналов ниже  $pH_{вн}$  и измерения с помощью разных НР приводят к одним и тем же значениям  $pH^{loc}$ .

Измерены значения  $pK_a$  функциональных групп, расположенных на поверхности сита.

Доказана принципиальная возможность использования pH чувствительных НР для исследования электрического потенциала поверхности молекулярных сит. Измерены значения  $\psi$  вблизи внешней поверхности слоя Штерна. Отмечена перезарядка поверхности сита при изменении pH внешнего раствора и установлена ее изоэлектрическая точка. Установлено, что отрицательный заряд поверхности SBA-15 возникает в результате депротонирования силанольных и силандиольных группировок,  $pK_a$  которых остается постоянным в процессе диссоциации. Положительный же заряд поверхности сита обеспечивается активными центрами,  $pK_a$  которых зависит от кислотности среды и не остается постоянным.

Измеренное с помощью молекул радикала R2 значение потенциала  $\psi$  в SBA-15 оказалось на 30% выше, чем значение  $\psi$ , измеренное с помощью молекул радикала R1. Это возрастание потенциала связано, на наш взгляд, с ростом

заряженности поверхности в связи с депротонированием силандиольных функциональных групп поверхности сита. Диапазон чувствительности радикала R2 позволяет, как это было указано выше, зарегистрировать диссоциацию этих групп, а из-за ограничения диапазона чувствительности радикала R1 регистрация диссоциации силандиольных групп с его помощью невозможна.

*Работа выполнена при поддержке МБНФ им.К.И.Замараева.*

### Список литературы

1. C.T.Kresge, M.E.Leonowicz, W.J.Roth, J.C.Vartuli, J.S.Beck //Nature. 1992. 359, 710.
2. L.Washmon-Kriel, V.L.Jumenez, K.J.Balkus //J.Mol.Catal. B: Enzymatic. 2000. 10, 453.
3. J.Deere, E.Magner, J.G.Wall, B.K.Hodnett //Catal. Lett. 2003. 85,19.
4. L.S.Molochnikov, E.G.Kovalyova, I.A.Grigor'ev, A.A.Zagorodni //J. Phys. Chem. B, 2004. 108, 1302.
5. D.Zhao, J.Feng, Q.Huo, N.Melosh, G.H.Fredricson, B.F.Chmelka, J.D.Stucky //Science. 1998. 279, 548.
6. M.Hartman, A.Vinu //Langmuir. 2002. 18, 8010.
7. A.Vinu, V.Murugesan, O.Tangermann, M.Hartman //Chem. Mater. 2004. 16, 3056-3065.
8. I.A.Kirilyuk, A.A.Bobko, V.V.Khramtsov, I.A.Grigor'ev //Org. Biomol. Chem. 2005. 3, 1269-1274.
9. I.A.Kirilyuk, T.G.Shevelev, D.A.Morozov, E.L.Khromovskih, N.G.Skuridin, V.V.Khramtsov, I.A. Grigor'ev //Synthesis. 2003. 6, 871-878.
10. L.S.Molochnikov, E.G.Kovalyova, I.A.Grigor'ev, V.A.Reznikov /Metal-Containing Polymeric Materials. Ed. C.U.Pittman, et al. Plenum Press. N.Y. and London. 395-401.
11. Е.Г.Ковалева, Л.С.Молочников, И.Н.Липунов, В.В.Котов, О.В.Дьяконова // Межвузовский сборник «Теория и практика сорбционных процессов». 1998. Воронеж, ВГУ. В. 23. 81-88.
12. Л.С.Молочников, Е.Г.Ковалева, И.А.Григорьев //Межвузовский сборник «Теория и практика сорбционных процессов». 1999. Воронеж, ВГУ. В. 25. 131-141.
13. Budil D E., Sanghyuk L., Saxena S., Freed J. H. // J. Magn. Res. A. 1996. V.120. P.155.
14. G.Martini, M.F.Ottaviani, M.Romanelli //J. Colloid and Interface Science, 1983, 94, #1,105-113.
15. M.Romanelli, M.F.Ottaviani, G.Martini //J. Colloid and Interface Science, 1983, 96, #2, 373-380.
16. G.Martini //Colloids and Surfaces, 1984, 11, 409-421.
17. G.Martini, M.Bindi, M.F.Ottaviani, M.Romanelli //J. Colloid and Interface Science, 1985, 108, #1, 140-148.
18. Р.И.Самойлова, А.Д.Милов, Ю.Д.Цветков //Коллоидный журнал, 1989, 51, №4, 725-730.
19. П.П.Борбат, А.Д.Милов, Р.И.Самойлова, А.А.Сухорослов //Коллоидный журнал, 1990, 52, №2, 341-345.
20. Okazaki, M.; Toriyama, K. //J. Phys. Chem. B. 2003, 107, 7654.
21. Okazaki, M.; Toriyama, K. //J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 13180.

22. Okazaki, M.; Toriyama, K. J. //Phys. Chem. B. 2007, 111, 9122.
23. Okazaki, M.; Anadan, S.; Seelan, S.; Nishida, M.; Toriyama, K. //Langmuir. 2007, 23, 1215.
24. Okazaki, M.; Toriyama, K. //J. Phys. Chem. B. Letters. 2005, 109, 20068.
25. Morishige, K.; Nobuoka, K. //J. Chem. Phys. 1997, 107, 6965.
26. E.G.Kovalyova, M.Hartman, E.L.Medyantseva, L.S.Molochnikov, C.Govindasamy, I.A. Grigor'ev /Book of abstracts 4-th International Conf. on Nitroxide Radicals "SPIN-2005". Novosibirsk, Russia. 2005. P.18.
27. Химия привитых поверхностных соединений. Под ред. Г.В.Лисичкина. М., Физматлит, 2003. 592 с.
28. Long, Y.; Xu, T.; Sun, Y.; Dong, W. //Langmuir. 1998, 14, 6173.
29. Zhao, X.S.; Lu,G.Q. //J. Phys. Chem B. 1998, 102, 1556.
30. Тихомолова К.П. Электроосмос; Химия: Ленинград, СССР, 1989.
31. Tamashiro, M.N.; Henriques, V.B.; Lamy, M.T. Langmuir. 2005, 21, 11005.
32. Hansen, E.W.; Stöcker, M.; Schmidt, R. J. Phys. Chem. 1996, 100, 2195.
33. Smirnov, P.; Yamaguchi, T.; Kittaka, S.; Takahara, S.; Kuroda, Y. //J. Phys. Chem. B. 2000, 104, 5498.
34. Дерягин, Б.В.; Чураев, Н.В.; Муллер, В.М. Поверхностные силы; Наука: Москва, СССР, 1985.
35. Takahara, S.; Sumiyama, N.; Kittaka, S.; Yamaguchi, T.; Bellissent-Funel, M-C. //J. Phys. Chem. B. 2005, 109, 11231.
36. Mchedlov-Petrosyan, N.O. //Kharkov University Bulletin. 2005, #648. Chemical Series, 12 (35), 27.
37. Fernandez, M.S.; Fromherz, P. //J. Phys. Chem. 1977, 81, 1755.
38. Fromherz, P. //Methods in enzymology. 1989, 171, 376.
39. Khrantsov, V.V.; March, D.; Weiner, L.M.; Reznikov, V.A. //Bioch. Bioph. Acta. 1992, 1104, 317.
40. Khrantsov, V.V.; Volodarsky, L.B. /In Biological Magnetic Resonance, V. 14: Spin Labeling: The Next Millennium; Berliner, L.J., Ed.; Plenum Press: New York, 1998, 109.
41. Griffith, O.H.; Dehlinger, P.J.; Van, S.P. //J. Membrane Biol. 1974, 15, 159.
42. Deere, J.; Magner, E.; Wall, J.G.; Holdnett, B.K. //J. Phys. Chem. B. 2002, 106, 7340.
43. Zhao, X.S.; Lu,G.Q.; Whittaker, A.K.; Millar, G.J.; Zhu, H.Y. J. Phys. Chem B. 1997, 101, 6525.
44. Méndez, A.; Bosch, E.; Rosés, M; Neue, U.D. //J. Chromatogr. A. 2003, 986, 33.

---

**Головкина Елена Леонидовна** – вед. инженер каф. общей и неорганической химии Уральского государственного лесотехнического университета, Екатеринбург, тел.: (922) 13-96-259

**Ковалева Елена Германовна** - доцент, к.х.н., каф. общей и неорганической химии, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, тел.: (343) 262-97-86

**Молочников Леонид Самуилович** - проф., д.х.н., каф. общей и неорганической химии, Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, тел.: (343) 262-97-86

**Golovkina Elena L.** - engineer, Chair of the general and inorganic chemistry, Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, tel.: (922) 13-96-259, e-mail: [golovkina\\_e.l@mail.ru](mailto:golovkina_e.l@mail.ru)

**Kovaleva Elena G.** - senior lecturer, Cand.Chem.Sci., Chair of the general and inorganic chemistry, Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, tel.: (343) 262-97-86, e-mail: [gek@mail.ur.ru](mailto:gek@mail.ur.ru)

**Molochnikov: Leonid S.** - professor, Doctor of Chemistry, Chair of the general and inorganic chemistry, Ural State Forest Engineering University, Ekaterinburg, tel.: (343) 262-97-86, e-mail: [mls@mail.ur.ru](mailto:mls@mail.ur.ru)

---

**Hartmann Martin** - Universität Augsburg,  
Augsburg, Germany

**Govindasamy Ch** - Department of chemistry,  
Chemical technology, Technical University of  
Kaiserslautern, Kaiserslautern

**Григорьев Игорь Алексеевич** - проф., д.х.н.,  
директор, Новосибирский институт органической  
химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, Новосибирск,  
тел.: (3833) 30-88-52

**Кирилюк Игорь Анатольевич** - вед. научн.  
сотр., к.х.н., и.о. зав. лабораторией,  
Новосибирский институт органической химии им.  
Н.Н.Ворожцова СО РАН, Новосибирск, тел.:  
(3833) 34-23-87

**Hartmann Martin** - Doctor of Chemistry  
Universität Augsburg, Augsburg, Germany

**Govindasamy Ch.** - Doctor of Chemistry  
Department of chemistry, Chemical technology,  
Technical University of Kaiserslautern,  
Kaiserslautern

**Grigor'ev Igor A.** - professor, Doctor of  
Chemistry, director, Vorozhtsov Novosibirsk Institute  
of Organic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, tel.:  
(3833) 30-88-52, e-mail: [grig@nioch.nsc.ru](mailto:grig@nioch.nsc.ru)

**Kirilyuk Igor A.** - scientific employee,  
Cand.Chem.Sci., Vorozhtsov Novosibirsk Institute of  
Organic Chemistry, SB RAS, Novosibirsk, tel.: (3833)  
34-23-87, e-mail: [kirilyuk@nioch.nsc.ru](mailto:kirilyuk@nioch.nsc.ru)