

## ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

УДК 541.121

### СОГЛАСОВАНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА И ЗОНДИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ АМИНОКРЕМНЕЗЕМОВ СОЛЬВАТОХРОМНЫМ БЕТАИНОВЫМ ИНДИКАТОРОМ РАЙХАРДТА

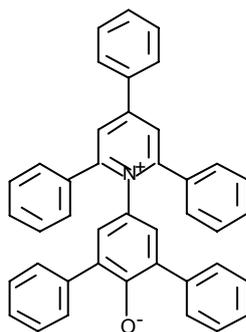
© 2007 И. В. Христенко, Ю. В. Холин

На примере кремнеземов, химически модифицированных алифатическими аминами, показана возможность согласования выводов о кислотно-основных характеристиках активных центров и неоднородности поверхности, сделанных на основе данных количественного физико-химического анализа и зондирования поверхности сольватохромным бетаиновым индикатором Райхардта.

Химическое модифицирование существенно изменяет физико-химические свойства поверхностей, что часто используется в дизайне материалов. Получили широкое распространение гибридные материалы на основе аморфных кремнеземов, модифицированные органическими реагентами различной природы. Такие материалы обладают рядом уникальных свойств и интенсивно используются в качестве сорбентов, катализаторов, носителей в хроматографии, наполнителей, загустителей и пр.

К настоящему времени получены важные данные о влиянии природы реагентов и условий модифицирования на характеристики получаемых органо кремнеземов, особенностях топографии поверхности и структуры приповерхностного слоя, разработан ряд моделей, описывающих кинетику и равновесия сорбции компонентов растворов на поверхности химически модифицированных кремнеземов, выявлены важные особенности процессов комплексообразования с участием закрепленных реагентов [1-3]. В то же время, значительно меньше исследованы воздействие на реакции в приповерхностном слое, его полярность, состав и устойчивость закрепленных комплексов таких факторов, как химическая и энергетическая неоднородность поверхности, а также природа и концентрация фоновых электролитов.

Для изучения связи неоднородности поверхности с кислотно-основными свойствами алифатических аминов, привитых на поверхность кремнезема, в настоящей работе сопоставлены результаты количественного физико-химического анализа (КФХА) и зондирования поверхности аминокремнеземов сольватохромным бетаиновым индикатором Райхардта - 2,6-дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)фенолятом.



Спектр поглощения этого индикатора сильно зависит от полярности среды, что обусловило широкое применение индикатора Райхардта как молекулярного зонда. Максимум полосы поглощения микрокристаллов самого индикатора лежит в области 628 нм [4].

Объектами исследования выступали силохром с привитым на поверхность н-пропиламиноом (площадь поверхности  $S_{уд}=120 \text{ м}^2/\text{г}$ , удельная концентрация привитых молекул  $c_L=0.26 \text{ ммоль/г}$ ); силохром, модифицированный диэтиламиноом ( $S_{уд}=120 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $c_L=0.46 \text{ ммоль/г}$ ); аэросил, модифицированный диэтилентриамином ( $S_{уд}=200 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $c_L=0.37 \text{ ммоль/г}$ ); аэросил, модифицированный этилендиамином ( $S_{уд}=200 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $c_L=0.59 \text{ ммоль/г}$ ). Материалы получены [3] и охарактеризованы на кафедре аналитической химии Киевского национального университета имени Тараса Шевченко.

Протолитические свойства аминокремнезёмов изучены с помощью рН-метрического титрования водных суспензий сорбентов раствором КОН при температуре 20°C и ионной силе раствора 0.1 – 1 моль/л. Детали эксперимента описаны в работах [5, 6].

2,6-Дифенил-4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)фенолят (Fluka, содержание основного вещества >95%) наносили на поверхность образцов, выдерживая точные навески материалов в растворах индикатора в растворе этанола с объемной долей 96% (температура кипения 78.3 °C) в течение двух суток при температуре 20–25 °C, а затем удаляли растворитель испарением при 100 °C в течение 1 ч. Выбранные условия удаления этанола с поверхности должны в максимально возможной степени сохранить структуру привитого слоя.

Состояние зонда на поверхности изучали методом спектроскопии диффузного отражения. В интервале длин волн 400-800 нм на приборе Spexol-1 (Карл Цейсс, Йена) регистрировали спектры диффузного отражения, используя оксид магния как стандарт отражения, а сажу как стандарт поглощения. По измеренным величинам отражения  $R$  вычисляли значения функции Гуревича-Кубелки-Мунка [7]

$$F = \frac{(1 - R)^2}{2R}$$

Количественный физико-химический анализ – это совокупность экспериментальных методов получения зависимостей «состав-свойство» и приемов их обработки, позволяющая определять число сортов, стехиометрический состав и термодинамические характеристики продуктов реакций в равновесных системах. В КФХА зависимости «состав-свойство» интерпретируют с помощью содержательных моделей. В настоящей работе для обработки данных рН-метрического титрования использовали модели химических реакций и непрерывного распределения констант равновесия [8]. Строя модель химических реакций, подбирали набор химических реакций, обеспечивающих воспроизведение экспериментальных данных в пределах погрешностей измерения. Значения неизвестных параметров находили, минимизируя критерияльную функцию

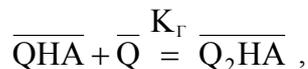
$$\chi_{\text{exp}}^2 = \sum_{k=1}^N w_k (g_k^{\text{модель}} - g_k^{\text{эксперимент}})^2,$$

где  $g$  – измеренное свойство равновесной системы (рН или адсорбция ионов  $H^+$ ),  $N$  – число точек зависимости «состав-свойство»,  $w_k$  – статистический вес  $k$ -го измерения, обратно пропорциональный дисперсии измерения  $g_k$  [8]. Расчеты проводили по программе CLINP 2.1 [8, 9], адекватность моделей эксперименту проверяли по критерию  $\chi^2$  [8].

В случае силохрома, модифицированного  $n$ -пропиламином и диэтиламином, адекватными эксперименту оказались модели, включающие реакции протонирования привитых аминогрупп при прочной фиксации анионов солевого фона  $A^-$ :



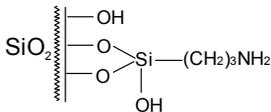
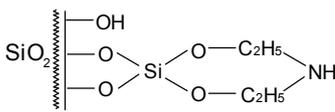
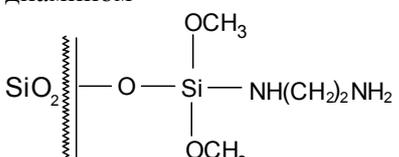
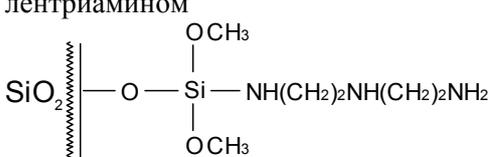
и гомосопряжения привитых групп



где  $Q$  – центр связывания, под которым подразумеваем привитую аминогруппу в совокупности с некоторым числом поверхностных силанольных групп. Включение в модели реакции гомосопряжения учитывает взаимодействие привитых групп между собой. В случае кремнезёмов, модифицированных этилендиамином и диэтилентриамином, для адекватного воспроизведения кривых титрований оказалось достаточным учесть в моделях лишь ступенчатую протонизацию аминов. Численные значения констант протонизации (табл. 1) указывает на снижение основности аминов при их закреплении на поверхности.

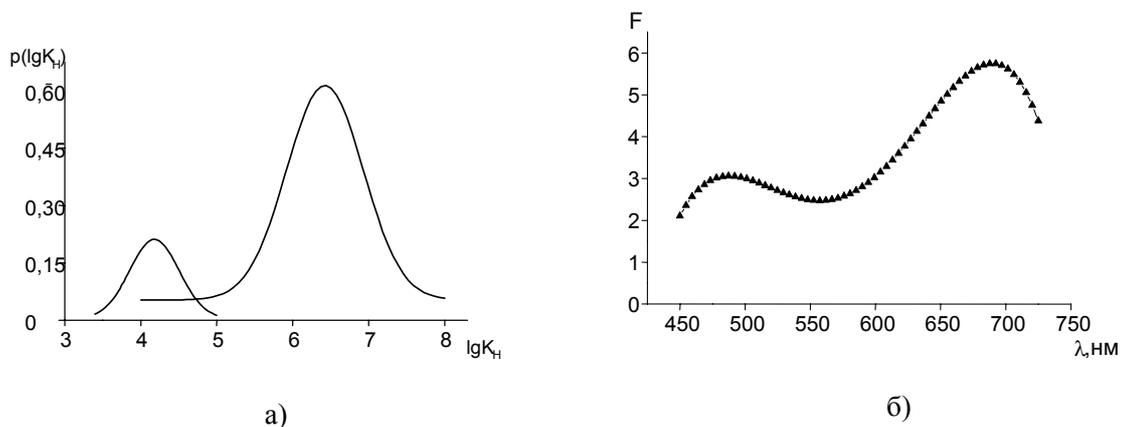
В настоящее время общепризнан и подтвержден как теоретическими расчетами, так и экспериментально [10,11] факт существования в привитом слое аминокремнезёмов системы водородных связей между основными и кислыми группами. В силу этого константы протонизации  $\sigma_H$  характеризуют протонирование аминогрупп в совокупности со связанными с ними силанольными группами.

**Таблица 1.** Логарифмы смешанных ( $\sigma_H$ ) и концентрационных ( $K_\Gamma$ ) констант равновесия реакций с участием привитых аминов. Погрешность определения параметров не превосходит 0.10

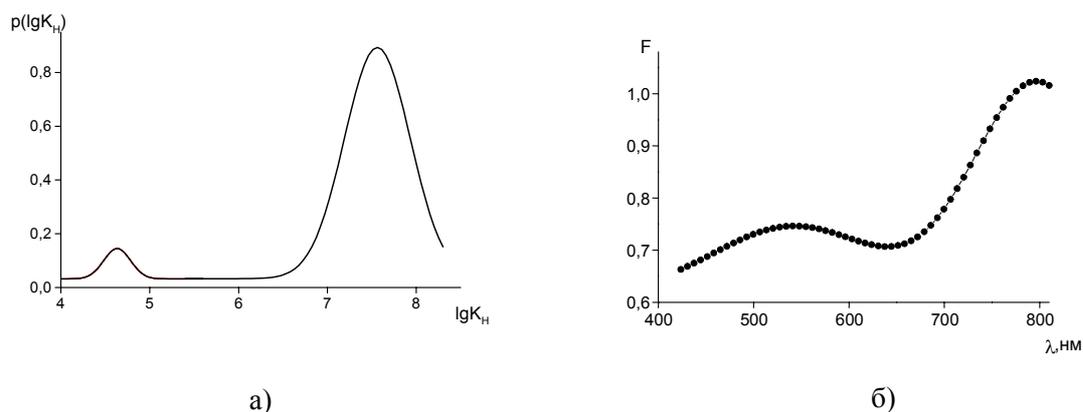
Материал	Логарифмы констант равновесия*
Силохром, модифицированный н-пропиламином 	$\lg \sigma_H (\bar{Q} + H^+ + NO_3^- = \overline{QHNO_3}) = 7.10$ $\lg K_\Gamma (\overline{QHNO_3} + \bar{Q} = \overline{Q_2HNO_3}) = 3.93$
Силохром, модифицированный диэтиламином 	$\lg \sigma_H (\bar{Q} + H^+ + NO_3^- = \overline{QHNO_3}) = 8.34$ $\lg K_\Gamma (\overline{QHNO_3} + \bar{Q} = \overline{Q_2HNO_3}) = 4.01$
Аэросил, модифицированный этилендиамином 	$\lg \sigma_{H1} (\bar{Q} + H^+ + NO_3^- = \overline{QHNO_3}) = 8.92$ $\lg \sigma_{H2} (\overline{QHNO_3} + H^+ + NO_3^- = \overline{QH_2(NO_3)_2}) = 6.55$
Аэросил, модифицированный диэтилентриамином 	$\lg \sigma_{H1} (\bar{Q} + H^+ + NO_3^- = \overline{QHNO_3}) = 9.01$ $\lg \sigma_{H2} (\overline{QHNO_3} + H^+ + NO_3^- = \overline{QH_2(NO_3)_2}) = 6.95$ $\lg \sigma_{H3} (\overline{QH_2(NO_3)_2} + H^+ + NO_3^- = \overline{QH_3(NO_3)_3}) = 4.62$

\*Численные значения  $\lg K_\Gamma$  соответствуют отнесению концентраций привитых реагентов к объему раствора.

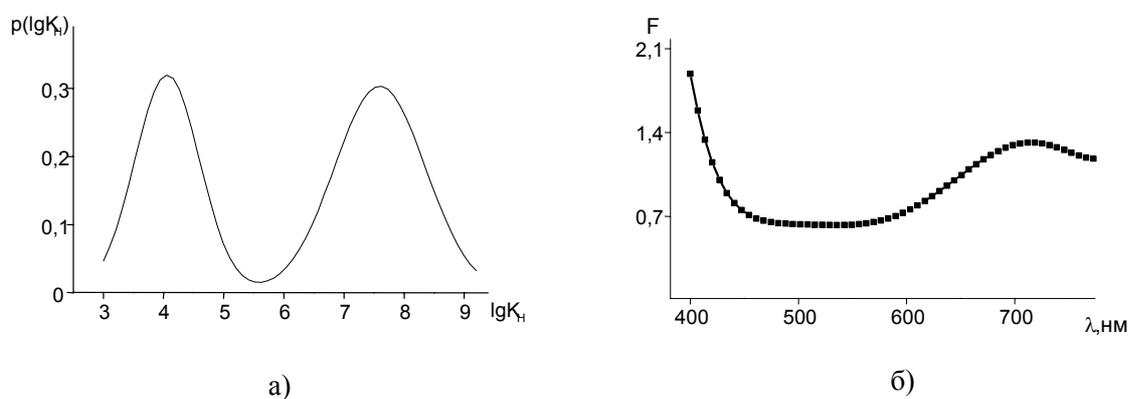
В модели непрерывного распределения констант равновесия [12, 13] допускают, что привитые группы, имеющие одинаковое химическое строение, обладают различным сродством к сорбату и по зависимостям «состав–свойство» рассчитывают функции распределения аминогрупп по логарифмам констант протонизации  $p(\lg K_H)$ . Для всех исследованных образцов распределение является бимодальным (рис.1(a) - 4(a)). В случае привитого диэтилентриамин наличие у функции распределения всего двух максимумов связано, скорее всего, с высоким перекрытием пиков, соответствующих близким ступенчатым константам протонизации.



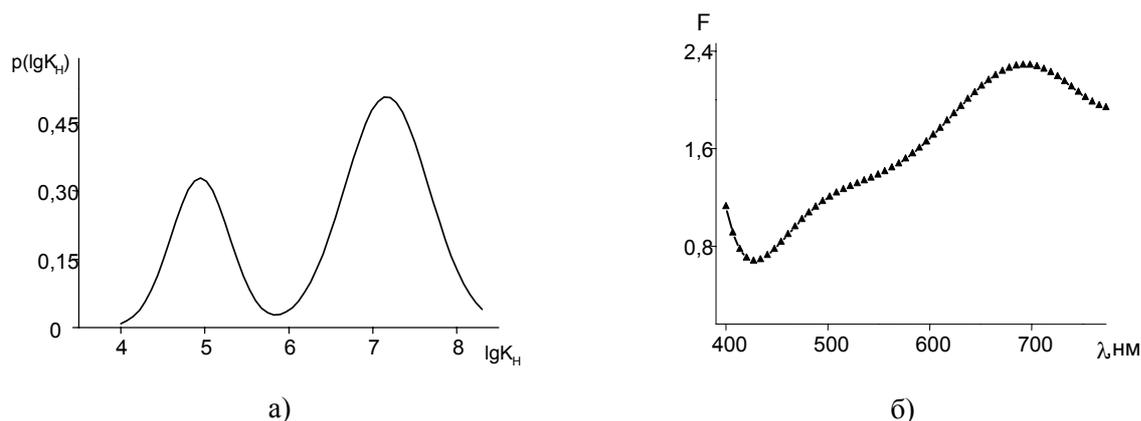
**Рис. 1.** Функция распределения привитых групп по логарифмам констант равновесия (а) и спектр поглощения сольватохромного индикатора (б) на поверхности силохрома с привитым н-пропиламином.



**Рис. 2.** Функция распределения привитых групп по логарифмам констант равновесия (а) и спектр поглощения сольватохромного индикатора (б) на поверхности силохрома с привитым диэтиламином.



**Рис. 3.** Функция распределения привитых групп по логарифмам констант равновесия (а) и спектр поглощения сольватохромного индикатора (б) на поверхности аэросила с привитым диэтилентриамином.



**Рис. 4.** Функция распределения привитых групп по логарифмам констант равновесия (а) и спектр поглощения сольватохромного индикатора (б) на поверхности аэросила с привитым этилендиамином.

Спектры поглощения (рис. 1(б) – 4(б)) сольватохромного бетаинового индикатора Райхардта на поверхности исследованных материалов служили основой для выводов о состоянии приповерхностного слоя аминокремнеземов. Возможность выявления по результатам зондирования областей с различной кислотностью обусловлена тем, что протонированная форма стандартного индикатора поглощает свет при длинах волн ( $\lambda$ ), меньших 400 нм, а бетаиновая форма по-

глощает свет в видимой области. Значение  $pK_a$  диссоциации катиона индикатора в водном растворе равно 8.63 [14]. Природа микроокружения индикатора влияет как на положение полосы поглощения, так и на ее ширину и форму [14-16].

Для всех аминокремнеземов с нанесенным индикатором поглощение света наблюдаются в весьма широких интервалах длин волн, что указывает на многообразие типов микроокружения зонда на поверхности. Поглощение зонда при  $\lambda < 450$  нм связано с наличием на поверхности кислотной среды, создаваемой остаточными силанольными группами. Поглощение в видимой области свидетельствует о наличии в приповерхностном слое областей с такой кислотностью, в которой хотя бы часть молекул индикатора находится не в протонированной, а в бетаиновой форме. Данные КФХА в совокупности с результатами зондирования поверхности указывают на неравномерное заполнение поверхности привитыми аминоклассами и на взаимодействие последних с силанольными группами. Возможно, в случае кремнеземов, модифицированных монодентатными аминами, реализуется островковая топография поверхности. Действительно, молекула зонда занимает на поверхности площадь равную  $\sim 1.5$  нм<sup>2</sup>. Принимая равномерное распределение активных центров на поверхности и их типичную концентрацию  $\sim 3$  мкмоль·м<sup>-2</sup>, можно заключить, что молекула зонда экранирует, как минимум, три поверхностные группы. Поскольку индикатор практически полностью переходит в протонированную форму и теряет окраску уже в нейтральной среде, окрашивание зонда происходит лишь в том случае, если среди экранированных им поверхностных групп вовсе нет кислотных силанольных. А это означает, что хотя бы часть привитых аминоклассов образует на поверхности островки, в окрестности которых среда более основная, чем в других областях.

В случае кремнеземов с привитыми полидентатными аминами характер функций плотности распределения свидетельствуют о снижении эффектов неоднородности (максимумы, дополнительные к числу центров протонирования в молекуле амина, не появляются), но информации для заключений о топографии поверхности или характере неоднородности приповерхностного слоя недостаточно. Результаты зондирования поверхности сольватохромными индикаторами выявляют наличие областей в приповерхностном слое, значительно отличающихся полярностью, однако оценить параметры полярности для каждого из типов микроокружения центров связывания ионов водорода при близости параметров полярности не удается.

Таким образом, для ряда аминокремнеземов информация, получаемая по данным КФХА с помощью совокупности моделей, согласуется с заключениями, к которым приводит анализ зондирования поверхности сольватохромным индикатором Райхардта. В то же время, в случае слабой информативности КФХА найти соответствие с данными зондирования проблематично.

Авторы благодарят проф. В.Н. Зайцева (Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко) за предоставление образцов аминокремнеземов.

### Литература

1. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев: Наукова думка, 1991. 264 с.
2. Зайцев В.Н. Функциональные материалы. Т.1. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности / Под ред. акад. В.В. Скопенко. Харьков: Фолио, 1997. 172 с.
3. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003. 592 с.
4. Duncan J.M., Tavener S.J., Gray G.W., Heath P.A., Rafelt J.S., Saulzet S.I., Hardy Jeff J.E., Clark J.H., Sutra P., Brunel D., Di Renzo F., Fajula F. // *New J.Chem.* 1999. V. 23. P. 725
5. Kholin Yu.V., Meyrniy S.A., Shabaeva Yu. V., Khristenko I.V., Samoteikin A.A., Sumskaya N.R. // *Adsorption Science & Technology.* 2003. V. 21. №. 1. P. 53.
6. Зайцев В.Н., Холин Ю.В., Шабаева Ю.В., Христенко И.В. // *Вестник Харьковского ун-та.* 1999. N437. Химия. Вып.3 (26). С. 156-159.
7. Кортюм Г., Браун В., Герцог Г. // *Успехи физ. наук.* 1965. Т. 85. Вып. 2. С. 365.

8. 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.
9. Мерный С.А., Коняев Д.С., Холин Ю.В. // Вестник Харьковского ун-та. 1998. № 420. Химия. Вып.2. С. 112.
10. Caravajal G.S., Leyden D.E., Quinting G.R., Maciel G.E. // Anal. Chem. 1988. V.60. P. 1776.
11. Golub A.A., Zubenko B.V. // J. Colloid Interface Sci. 1996. V.179. No 2. P. 482.
12. Холин Ю.В., Мерный С.А., Зайцев В.Н. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. No 6. С. 1101.
13. Kholin Yu., Myerniy S., Varshal G. // Adsorption Science & Technology. 2000. V. 18, No 3. P. 267.
14. Drummond C.J., Grieser F., Healy T.W. // Faraday Discuss. Chem. Soc. 1986. V. 81. P.95.
15. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии: Пер. с англ. М.: Мир. 1991. 763 с.
16. Nigam S., Rutan S. // Appl. Spectroscopy. 2001. V. 55. №. 11. P. 362A.

*Поступила в редакцию 4 апреля 2007 г.*

Kharkov University Bulletin. 2007. №770. Chemical Series. Issue 15(38). I. Khristenko, Yu. Kholin. The agreement of the results of quantitative physical-chemical analysis and probing surfaces of aminosilicas by Reichardt's solvatochromic betaine indicators.

The aim of research was the comparison of conclusions about properties of near-surface layer of aminosilicas made on the base of probing the aminosilica surface by hydrogen ions and the Reichardt's solvatochromic betaine indicator. The results of quantitative physical-chemical analysis of protolytic properties of silicas modified with monodentate aliphatic amines (acid-base characteristics of surface active centers and characteristics of surface heterogeneity) were found to be in a good agreement with conclusions following from probing surfaces by solvatochromic indicators. At the same time, in the case of silicas modifies with bi- and tri-dentate amines the correspondence between the results of quantitative physicochemical analysis and results of probing is less evident.