

УДК 620.22–022.53:541.183.123.3

# Синтез и характеристика органо-неорганических композитных материалов с четвертичными аммониевыми группами на основе мезопористого силиката MCM-41

Е.В. Бородина<sup>1</sup>, Ф. Ресснер<sup>2</sup>, С.И. Карпов<sup>1</sup>, В.Ф. Селеменев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, 394054, Воронеж, Университетская пл., 1

<sup>2</sup> Carl v. Ossietzky University, Industrial Chemistry 2, D-26111, Oldenburg, Germany

E-mail: evborodina@gmail.com, frank.roessner@uni-oldenburg.de

Поступила в редакцию: 17.05.2010

Принята в печать: 14.07.2010

Синтезированы органо-неорганические композитные материалы путем поверхностной модификации мезопористого материала типа MCM-41 хлоридом N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония. Методом сорбции/десорбции азота при 77 К, с использованием изотерм сорбции определена площадь поверхности, объем и диаметр пор исходного и модифицированных образцов MCM-41. Выявлено, что модификация в толуоле и воде приводит к увеличению диаметра пор, что предположительно может свидетельствовать о неравномерном заполнении модификатором поверхности и объема неорганической матрицы или о частичном изменении гексагональной структуры образцов. Модификация в метаноле, напротив, протекает, вероятно, без структурных изменений силикатной основы мезопористого материала. Данными ИК-спектроскопии диффузионного отражения (DRIFT) подтверждена модификация исходного образца MCM-41, и при применении приставки для *in situ* нагревания показаны структурные изменения материалов при выдерживании образцов при 150 и 250 °С. Термогравиметрическим анализом показано, что полученные композиты проявляют термическую стабильность до 180 °С, что совпадает с термостабильностью синтетических анионообменных смол и согласуется с данными ИК-спектроскопии. Степень прививки составляет 13–51 %.

## SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF INORGANIC-ORGANIC COMPOSITE MATERIALS WITH ANION-EXCHANGE GROUPS BASED ON MESOPOROUS SILICATES

Mesoporous materials functionalized with quaternary ammonium groups have been prepared by surface modification of the mesoporous material MCM-41 with N-trimethoxysilylpropyl-N,N,N-trimethylammonium chloride. Specific surface area and pore volume and pore diameter were determined from the nitrogen adsorption/desorption isotherms at 77 K. It was revealed that modification in toluene and water leads to higher the pore diameter. Based on this fact it can be supposed that non-homogeneous filling the inorganic matrix by the modification agent or partial changes of the hexagonal structure of above mentioned samples takes place. Modification in methanol presumably proceeds without structural changes of silicate base of mesoporous material. IR-spectra were used for the control of modification. It has been shown by DRIFT the structural changes during sample heating up to 150–250 °C. TGA/DTA method revealed the thermostability of composite materials. The loss of mass of modified materials due to destruction of organic layer starts from 180 °C that corresponds to IR-data. The degree of grafting is 13–51 %.

### ВВЕДЕНИЕ

Органо-неорганические гибридные материалы привлекают особый интерес, так как они сочетают механическую и термическую стабильность неорганической матрицы с высокой селективностью и реакционной способностью органических анионообменных смол. Органо-неорганические гибридные материалы могут быть получены путем модифицирования уже имеющейся неорганической матрицы органосиланами [1–3], а также в одну стадию с использованием золь-гель-метода [1, 4, 5]. Подобные материалы находят широкое применение в различных областях науки и техники, таких как хроматография [6] и сорбционные процессы [7], сенсоры [2, 3], электрохимия [1–4, 8, 9]. Особый интерес в качестве неорганической матрицы привлекают мезопористые материалы типа MCM-41, так как они имеют упорядоченную структуру. Система пор MCM-41 состоит из параллельных трубок, имеющих гексагональное строение с мезопорами размером порядка 40 Å [10]. Кроме того, они отличаются высокой площадью поверхности, дающей возможность доступа модифицирующим органofункциональным группам [3, 8].

Классические синтетические ионообменники широко используются в ионообменной хроматографии [11–13]. Однако их применение ограничено в ВЭЖХ, что связано со значительным набуханием [14] и, как следствие, ограниченностью их использования при высоких давлениях

[15]. Используемые в хроматографии поверхностно-пористые ионообменники характеризуются низкими значениями обменной емкости и термической нестабильностью. Природные и модифицированные неорганические материалы на основе алюмосиликатов не находят широкого применения вследствие низкой химической стойкости при высоких температурах, малой обменной емкости и неоднородности [15, 16]. Более того, их использование ограничено кислотностью среды, при pH больше восьми большая часть материалов гидролитически разрушается. В настоящее время большое развитие получают композитные материалы, сочетающие свойства неорганической матрицы (силикагель или мезопористый материал типа MCM-41) и ионообменные свойства [1, 4, 17], нивелирующие недостатки синтетических полимерных ионообменников. Получению органо-неорганических композитных материалов в настоящее время посвящено ряд работ [1–4]. Химическое модифицирование неорганической матрицы силанами с первичными аминогруппами описаны в литературе [1–4, 18–22]. Функционализация силикагелей четвертичными аминогруппами рассмотрена в работах [1, 4, 9]. Однако силикагели характеризуются аморфной неупорядоченной структурой, имеющей широкое распределение пор по размерам, что не позволяет получать материалы со строго определенным диаметром пор. В последнее десятилетие

появляются работы по получению ионообменников на основе упорядоченных мезопористых материалов прямым синтезом [1–4, 8, 9] или методом химического модифицирования [2, 3]. В данном случае сохранение упорядоченной гексагональной структуры модифицированных образцов является одной из проблем модификации. Комбинирование положительных свойств неорганической матрицы с селективностью и полярностью функциональных групп модификатора, дает возможность получать термически и химически устойчивые органосиликатные мезопористые материалы, имеющие упорядоченную структуру и узкое распределение пор по размерам. Исходя из этого, перспективным является синтез материалов, применимых в качестве селективных сорбентов, способных функционировать при высоких температурах. Материалы должны обладать сравнимой или более высокой термической стабильностью, чем полимерные ионообменные смолы, значительной сорбционной емкостью, селективностью и гидрофильностью.

Целью настоящей работы является синтез композитных материалов, обладающих анионообменными свойствами, путем химического модифицирования поверхности мезопористых материалов с сохранением характерной для них структуры и с дальнейшим описанием свойств полученных образцов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

MCM-41 (Sued Chemie Company, Германия) использовался как неорганическая матрица, основа для синтеза композитного материала. В качестве модификатора использовали 50-процентный раствор хлорида N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония (ТМТ) в метаноле (ABCRC Company, Германия). Количество вещества модификатора в реакционной смеси, приходящееся на 1 г неорганической матрицы, составляло от 0.0018 до 0.0036 моль [1, 9, 18]. Температура варьировалась от 25 до 60 °С и время реакции 4–20 ч [1, 17]. Далее модифицированный MCM-41 промывали 200 см<sup>3</sup> соответствующего растворителя и образцы высушивали при температуре 60 °С в течение 24 ч. Для сравнения влияния реакционной среды на свойства полученных материалов реакция была проведена в водной [17, 18], толуольной [1, 4] и метанольной средах. Модифицированные материалы ниже будут обозначаться как MWT – модификация в воде, MTT – в толуоле и MMT – в метаноле соответственно.

Определение площади поверхности, объема, диаметра пор и распределения пор по размерам проводили по изотермам сорбции/десорбции азота при 77 К и относительном давлении в диапазоне 10<sup>-5</sup>–0.99 на приборе Autosorb-1 (Quantochrom, USA). Перед проведением каждого измерения образцы были дегазированы при температуре 120 °С в течение восьми часов под вакуумом. Метод ВДН [23] был использован для определения распределения пор по размерам.

ИК-спектры образцов снимали с использованием ИК-спектрометра Bruker Equinox 55 с Фурье-преобразованием в режиме диффузного отражения (DRIFT). Каждый спектр был снят в диапазоне волновых чисел 400–4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили смешиванием исследуемой пробы с KBr (Merck, Германия) в соотношении 1:4. Предварительно проведенные эксперименты показали, что между модифицированным образцом, содержащим хлорид-ионы, и KBr не происходит ионного обмена. Для удаления адсорбированной воды, а также установления структурных изменений образца использовали приставку «Harricks cell» для in situ нагревания. Через образец пропускали азот со скоростью около 60 мл/мин, что позволяло отводить из приставки продукты десорбции

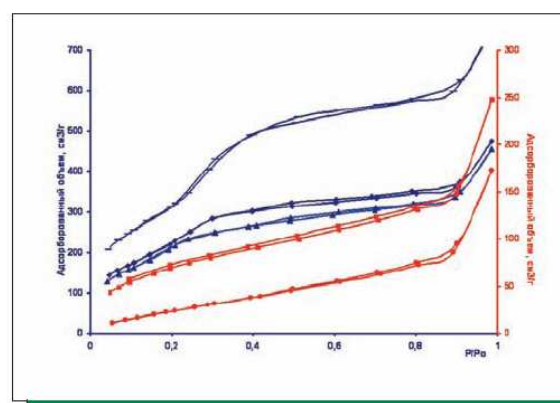
и разложения при нагревании образца. ИК-спектры снимали после термостаивания образцов в течение 90 мин при 25, 150 и 250 °С.

Определение термостабильности модифицированных образцов MCM-41 проводили на термоанализаторе TGA/SDTA 851e (Mettler-Toledo GmbH, Germany). Термогравиметрические измерения были сделаны в атмосфере азота и кислорода. Максимальная скорость нагревания составляла 5 °С в минуту в диапазоне температур 25–700 °С.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Привитые сорбенты могут отличаться как по типу модификатора, так и по его концентрации. Степень покрытия органическим слоем должна составлять 10–60 %, а в лучших случаях достигать 95 % [15]. Выбор концентрации модификатора обусловлен необходимостью учета на поверхности модификации всех свободных ОН-групп. Количество вещества модификатора в реакционной смеси составляла от 0.0018 до 0.0036 моль на 1 г неорганической матрицы. Тип растворителя оказывает влияние на структуру полученных модифицированных образцов. При выборе условий модифицирования MCM-41 необходимо сохранение мезопористой структуры функционализированных материалов. Модификация силикагеля в водной [19] и MCM-41 в толуольной [9] средах органосиланами с аммониевыми группами уже была проведена ранее. Как показывают данные по адсорбции/десорбции азота, при модифицировании в воде и толуоле (рис. 1, кривые 4 и 5) вне зависимости от соотношения неорганической матрицы и модификатора, вероятно, происходят структурные изменения мезопористых материалов. Исходя из этого, синтез композитных материалов также проводился в метанольной среде.

Изотермы сорбции/десорбции азота, измеренные для исходного и модифицированных ТМТ образцов, характеризуются наличием двух областей гистерезиса в диапазоне относительных давлений 0.4–0.6 и 0.8–0.9 соответственно (рис. 1, кривые 1, 2 и 3). Данные кривые относятся к IV типу изотерм, согласно классификации ИЮПАК, которые характерны для мезопористых материалов. Однако при модифицировании мезопористого материала ТМТ в толуольной и водной средах наблюдается изменение вида изотерм сорбции, выражающееся в исчезновении областей гистерезиса в диапазоне давлений 0.4–0.6 и уменьшении объема адсорбированного N<sub>2</sub> (рис. 1, кривые 4 и 5). Изменение вида изотерм сорбции указывают на частичное



**РИСУНОК 1** | Изотермы сорбции образцов – (1)– MCM-41; (♦) – MNM2; (▲) – MNM1; (■) – MNW; (•) – MNT

**ТАБЛИЦА 1** | Поверхностные и объемные свойства исходного и аминированных МСМ-41 в различных растворителях

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_p$ , см <sup>3</sup> /г	$D_h$ , Å
МСМ-41	1330	1.165	35
MNM2	919	0.736	33
MNT	113	0.267	94
MNW	265	0.383	58
MNM1	807	0.706	35

заполнение пор модифицирующим агентом, что выражается в значительном снижении адсорбционной емкости образцов, модифицированных в толуоле и воде по отношению к азоту.

Данные по изотермам адсорбции/десорбции азота демонстрируют изменения площади поверхности ( $S_{\text{ВЕТ}}$ ), объема ( $V_p$ ) и среднего диаметра пор ( $D_h$ ) модифицированных материалов по сравнению с исходным образцом МСМ-41 (табл. 1).

Модификация МСМ-41 проводилась в одних и тех же условиях за исключением реакционной среды (образцы MNT, MNW, MNM1). Модификация в воде и толуоле приводит к значительному уменьшению площади поверхности, объема пор и увеличению среднего диаметра пор.

Наиболее часто используемым методом анализа мезопористых материалов при построении кривых распределения пор по диаметру является метод Барретта, Джойнера, Халенда (ВЖН) [23]. Расчетные кривые распределения пор по размеру с использованием данных по адсорбции/десорбции азота при 77 К приведены на рис. 2. Исходный мезопористый МСМ-41 характеризуется узким распределением пор по размеру (рис. 2, кривая 1). При проведении синтеза в толуольной среде (так же как и в водной) происходит уширение распределения пор по размерам. С одной стороны, смещение максимума распределения в сторону меньших диаметров ( $d_{\text{пор}} \leq 35$  Å) при условии его уширения указывает на протекание процесса модификации, приводящего к неравномерному заполнению поверхности и объема неорганической матрицы модификатором. С другой стороны, уширение распределения пор по размерам ( $d_{\text{пор}} \geq 35$  Å) свидетельствует об образовании больших мезопор в процессе модификации, которые получают разрушением отдельных стенок гексагональной структуры МСМ-41. Это находит отражение в увеличении среднего диаметра пор (табл. 1). Для формирования однозначных заключений и подтверждений сделанных предположений в дальнейшем необходимо проведение дополнительных исследований методом рентгеноструктурного анализа. При синтезе в метаноле также наблюдается изменение объемных и поверхностных характеристик по сравнению с исходным МСМ-41. Однако в данном случае тип изотермы сорбции и положение участка капиллярной конденсации остаются неизменными (рис. 1), вследствие чего данный образец можно отнести к типу упорядоченных мезопористых. В этом случае для указанных образцов сохраняется узкое распределение пор по размерам, которое сдвигается в область меньших диаметров пор. Предполагая наличие цилиндрических пор, средний диаметр пор рассчитывается по формуле [24]:

$$D_h = 4V_p / S_{\text{ВЕТ}}$$

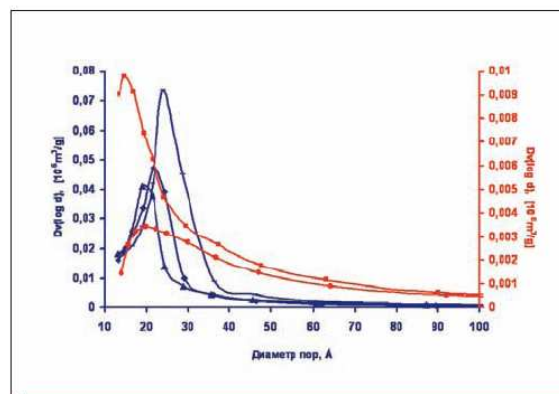
где  $D_h$  – средний диаметр пор.

Для образцов, синтезированных в метанольной среде, средний диаметр пор практически не отличается от аналогичного для МСМ-41 (32–35 Å). Получение композитного материала в воде и толуоле приводит к значительному увеличению  $D_h$  (табл. 1), что предположительно связано с частичным разрушением силикатной основы.

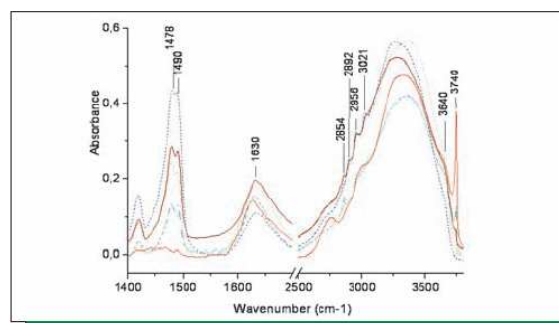
Модификация в воде и толуоле приводит к значительному уменьшению площади поверхности, объема пор и увеличению среднего диаметра пор. Наряду со снижением поверхностных и объемных характеристик и увеличением среднего радиуса пор (табл. 1) происходит изменение вида изотерм сорбции, указывающее на структурные изменения гексагонального каркаса пор (рис. 1). На данном этапе работы по совокупности данных адсорбции/десорбции азота предположительно следует, что только при синтезе образцов при разной концентрации модификатора в метанольной среде не изменяется структура поверхности и объема модифицированных образцов.

Для объяснения структурных изменений, а также для подтверждения процесса модификации в данной работе использован метод ИК-спектроскопии (рис. 3).

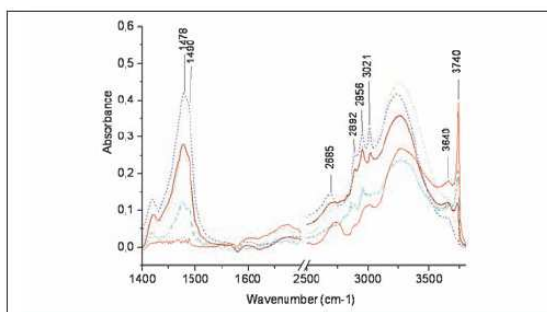
Появление полос 1475, 1490 см<sup>-1</sup> ( $\delta$  С-Н в группах СН<sub>2</sub>



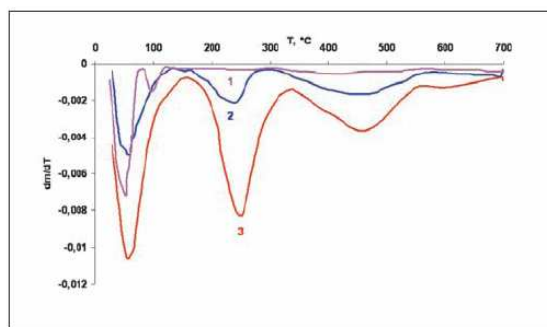
**РИСУНОК 2** | Распределение объема пор по размерам (1)- МСМ-41; (2) – MNM2; (3) – MNM1; (4) – MNW; (5) – MNT



**РИСУНОК 3** | ИК-спектры диффузного отражения: МСМ-41 (1); MNM2 (2); MNM1 (3); MNW (4); MNT (5), снятые после выдерживания образцов в потоке азота при 25 °С



**РИСУНОК 4** | ИК-спектры диффузного отражения: МСМ-41 (1); MNM2 (2); MNM1 (3); MNW (4); MNT (5) при температуре in situ нагрева 250 °С



**РИСУНОК 5** | ТГА данные, полученные в атмосфере азота, для образцов МСМ – 41 (1) MNM2 (2); MNM1 (3)

и  $\text{CH}_3$ ) [25], 2854, 2892, 2956, 3021  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  C-N в группах  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$ ) в ИК-спектрах диффузного отражения подтверждают протекание модификации мезопористого материала МСМ-41. Полоса 1490  $\text{cm}^{-1}$  может быть отнесена также к колебаниям C-N связи [26]. Широкие полосы поглощения при 1630 и 3200 – 3400  $\text{cm}^{-1}$  относятся к колебаниям адсорбированной воды, связанной с силинольными группами водородными связями. Полоса поглощения, проявляющаяся при 3640  $\text{cm}^{-1}$ , обусловлена колебаниями изолированных пар соседних ОН-групп, связанных водородными связями (схема 1) [27].



Схема 1. Образование водородной связи между ОН-группами на МСМ-41

Также в модифицированном МСМ-41 возможно взаимодействие между атомом азота четвертичной аминогруппы и атомом кислорода силинольной ОН-группы по схеме 2.

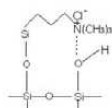


Схема 2. Взаимодействие между гидроксильной группой и четвертичным амином на модифицированном МСМ-41

В зависимости от условий обработки хлоридом N-триметоксипропил-N,N,N-триметиламмония изменяется интенсивность полос при 1490, 1478 и 3740  $\text{cm}^{-1}$ . Необходимо отметить, что более полно реакция по силинольным группам протекает при реализации реакции в воде и толуоле. В этом случае полоса 3740  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  O-H в Si-OH) практически исчезает, что видно на спектрах 2, 4 и 5 (рис. 3). В химической модификации участвуют не все свободные ОН-группы, что также находит подтверждение в соотношениях числа ОН и аминогрупп, рассчитанных с помощью данных термогравиметрического анализа, представленных ниже.

Регистрация ИК-спектров в режиме in situ нагрева позволила характеризовать структурные изменения композитов при повышенных температурах. Вид спектра и интенсивность полос поглощения не изменяется при достижении температуры 150 °С. Выдерживание образцов

при 250 °С приводит к изменениям ИК-спектров (рис. 4).

Значительно снижается интенсивность полосы в области 3400–3500  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей адсорбированной воде. Аналогичные изменения наблюдаются в области деформационных колебаний ОН-групп при 1630  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 4). Наряду с изменением интенсивностей полос поглощения, соответствующих адсорбционной воде, нагревание образцов до 250 °С приводит к исчезновению полосы при 1490  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующей колебанию C-N, что можно отнести к частичной деструкции C-N-связи. Можно полагать, что разрушение обусловлено процессами деаминарования, то есть разложения высокоосновных групп по реакциям (схема 3) [18, 28].



Схема 3. Предположительный механизм разложения аммониевых групп, где в данном случае R =  $(\text{SiO}_2)_3\text{-Si-}$

ИК-спектры, снятые при высоких температурах, позволяют судить о термостабильности материала, привлекая при этом данные термогравиметрического анализа. При повышении температуры до 250 °С наблюдается рост интенсивности полос поглощения при 3740  $\text{cm}^{-1}$ , что говорит об увеличении числа силинольных групп, не участвующих в образовании водородных связей. С повышением температуры происходит разрушение водородных связей (схемы 1 и 2).

Разрыв водородной связи по схеме 1, как отмечено в работе [28], сопровождается уменьшением интенсивности полосы при 3640  $\text{cm}^{-1}$  и увеличением интенсивности полосы при 3740  $\text{cm}^{-1}$ . Увеличение количества свободных силинольных групп может быть также связано с разрывом связи C-N (схема 2). В данном случае после отрыва  $\text{N}(\text{CH}_3)_3$  оставшаяся привитая алифатическая часть не может участвовать во взаимодействии с атомом кислорода силинольной группы [1], что в свою очередь может проявляться в увеличении числа свободных ОН-групп.

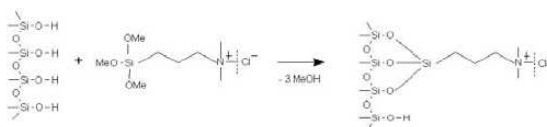


Схема 4. Предполагаемый механизм реакции получения высокоосновного аммониевого катиона на основе неорганической матрицы

**ТАБЛИЦА 2** | Результаты термогравиметрического анализа МСМ-41 и МСМ-41, модифицированных N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмоний хлоридом

Образец	$\Delta m_i/m_0 \cdot 100 \%$			$v_{mod}$ , ммоль/г	$v_{mod}/v_{OH}$ , моль/моль OH
	25–135 °C	200–400 °C	25–700 °C		
МСМ-41	3.41	1.02	4.43	–	–
MNM2	5.38	7.15	13.53	$0.28 \pm 0.03$	$0.043 \pm 0.005$
MNM1	11.06	13.81	24.87	$0.50 \pm 0.05$	$0.083 \pm 0.011$
MNT	10.04	27.76	37.80	$1.08 \pm 0.09$	$0.170 \pm 0.008$

\*  $v_{mod}/v_{OH}$  – количество моль модификатора, приходящееся на 1 моль OH-групп

Ступенчатое изменение температуры при *in situ* нагревании образца при использовании ИК-спектроскопии не позволяет непрерывно контролировать термостабильность композита, что можно реализовать методом TGA/DTA. Термогравиметрические кривые, снятые в атмосфере азота, представлены на рис. 5.

Первый пик с минимумом при температуре 55 °C (рис. 6) отвечает удалению воды из образца, что находит подтверждение данными ИК-спектроскопии (рис. 4). На спектре, снятом при температуре 250 °C, наблюдается снижение интенсивности полос поглощения при 1630 и 3250–3350 см<sup>-1</sup>, соответствующих колебаниям OH-групп воды. Изменение интенсивности полос поглощения, отвечающих колебаниям CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> и N-H-групп не происходит при температуре 150 °C, однако заметно при 250 °C (рис. 4). На графике TGA второй пик, имеющий минимум при температуре 250 °C, предположительно связан с отщеплением аммониевых групп (схема 1). Третий пик с минимумом при температуре 450 °C относится к дальнейшему разложению органической части привитого хлорида N-триметоксисилилпропил-N,N,N-триметиламмония (рис. 5). Из рисунка видно, что для аминированных образцов деструкция привитого модификатора начинается при 180 °C и заканчивается при 550 °C, что согласуется с данными ИК-спектроскопии с применением приставки для *in situ* нагревания. Следовательно, данные термогравиметрического анализа подтверждают вышеуказанное утверждение о стабильности пришитых функциональных групп.

Кривые термогравиметрического анализа, снятые в атмосфере кислорода (рис. 6), позволяют определить

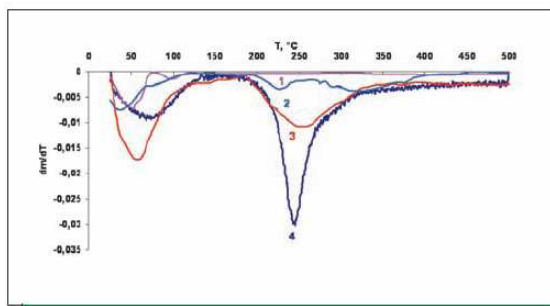
стабильность модифицированных материалов с учетом окисления.

Первый пик с минимумом при температуре 55 °C (рис. 6) отвечает удалению воды из образца. Второй пик с минимумом 250 °C соответствует полному разложению органической части модификатора, включающему дезаминирование и деалкилирование. Стоит отметить, что стабильность с учетом окисления (рис. 6) сопоставима с термической стабильностью модифицированных материалов в инертной атмосфере (рис. 5).

В работе [22] показано, что на 1 нм<sup>2</sup> МСМ-41 приходится 2.5–3 OH-группы. Учитывая значение площади поверхности МСМ-41 (1330 м<sup>2</sup>/г), концентрация OH-групп составляет 5.5–6.6 ммоль/г [29]. Результаты термогравиметрического анализа для образцов, модифицированных в метанольной и толуольной средах, позволили рассчитать количество вещества модификатора, приходящегося на 1 грамм сорбента ( $Q_{mod}$ ) и на 1 моль OH-групп ( $v_{mod}/v_{OH}$ ) (табл. 2).

Согласно представленным данным количество вещества модификатора, приходящееся на 1 грамм сорбента, зависит от типа растворителя и от концентрации модификатора в растворе. Большая степень прививки модификатора реализуется при проведении реакции в толуоле, чем в метаноле, что подтверждается данными ИК-спектроскопии для образцов MNM1 и MNT. Более того, увеличение концентрации раствора модификатора в образце MNM1 по сравнению с MNM2 позволяет увеличить количество вещества модификатора по отношению к количеству OH-групп (табл. 2), что, в свою очередь, приводит к росту степени прививки органофункционализированного слоя. Однако большая степень прививки, вероятно, сопровождается частичным нарушением упорядоченной мезопористой структуры композита. В метаноле наряду с удовлетворительной (хотя меньшей, чем в толуоле) степенью прививки модификация протекает предположительно с сохранением структуры материала. Степень прививки по OH-группам составляет 0.043–0.170 моль модификатора, приходящиеся на 1 моль OH-групп исходного МСМ-41. В работе [27] было показано, что при применении модификатора, содержащего три метоксигруппы, закрепление происходит по 3<sup>м</sup> OH-группам, в связи с чем в реакции модификации участвуют 13–51 % OH-групп. С учетом этого схема реакции поверхностной модификации, включающая одну стадию, приведена на схеме 4.

Таким образом, в настоящей работе при синтезе композитных материалов в метанольной среде достигается удовлетворительная степень покрытия органическим слоем [15], предположительно при сохранении упорядоченной структуры мезопористого материала.



**РИСУНОК 6** | TGA-данные, полученные в атмосфере кислорода, для образцов МСМ-41: МСМ-41 (1); MNM2 (2); MNM1 (3); MNT (4)

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

Синтезированы органо-неорганические гибридные материалы путем химической модификации мезопористого материала типа MCM-41 четвертичным аминопропилсиланом. По изотермам сорбции/десорбции азота выявлены структурные изменения упорядоченной гексагональной структуры образцов в толуольной и водной средах, в то время как в метаноле этого явления не происходит. Методом ИК-спектроскопии подтверждена модификация образцов и показаны структурные изменения композитов при ступенчатом изменении температуры в условиях *in situ* нагревания образца. При непрерывном контроле термостабильности композита методом TGA/DTA было установлено, что полученные материалы являются стабильными до температуры  $\approx 170\text{--}180\text{ }^\circ\text{C}$ , что совпадает с термостабильностью синтетических анионообменных смол и согласуется с данными ИК-спектроскопии. Показано, что наибольшая степень прививки модификатора реализуется при проведении реакции в толуоле, чем в мета-

ноле. Количество модификатора, приходящееся на 1 моль ОН-групп составляет 0.043–0.170 моль, что соответствует степени прививки 13.0–51.0 %.

*Авторы выражают благодарность коллеге кафедры промышленной химии Карл фон Оссиетски Университета Ф. Адриану за помощь в исследованиях по изотермам сорбции/десорбции азота и ИК-спектроскопии. Мы также благодарим сотрудника кафедры теоретической и прикладной химии Карл фон Оссиетски Университета М. Алерс за проведение термогравиметрического анализа.*

*Работа поддержана Министерством образования и науки РФ и Германским обществом академических обменов (DAAD) в рамках программы «Михаил Ломоносов 2008/2009». Работа выполнена в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» Министерства образования и науки (ГК 02.552.11.7091).*

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Walcarius A., Ganesan V. // Ion-exchange properties and electrochemical characterization of quaternary ammonium-functionalized silica microspheres obtained by the surfactant template route. *Langmuir*. 2006. V. 22. P. 496–477.
2. Etienne M., Bessiere J., Walcarius A. // Voltammetric detection of copper (II) at a carbon paste electrode containing an organically modified silica. *Sensors and Actuators B*. 2001. V. 76. P. 531–538.
3. Walcarius A., Luethi N., Blin J.-L., Su B.-L., Lamberts L. // Electrochemical evaluation of polysiloxane-immobilized amine ligands for the accumulation of copper (II) species. *Electrochimica Acta*. 1999. V. 44. P. 4601–4610.
4. Sayen S., Walcarius A. // Electrochemical modulation of ligand properties of organically modified mesoporous silica. *Journal of electroanalytical chemistry*. 2005. V. 581. P. 70–78.
5. Antochshuk V., Jaroniec M. // Adsorption, Thermogravimetric, and NMR Studies of FSM-16 Material Functionalized with Alkylmonochlorosilanes. *Journal of Physical Chemistry*. 1999. V. 103. P. 6252–6261.
6. Q. Gao, Xu W., Xu Y., Wu D., Sun Y., Deng F., Shen W. // Amino Acid Adsorption on Mesoporous Materials: Influence of Types of Amino Acids, Modification of Mesoporous Materials, and Solution Conditions. *Journal of Physical Chemistry B*. 2008. V. 112. P. 2261 – 2267.
7. A. J. O'Connor, Hokura A., Kisler J. M., Shimazu S., Stevens G. W., Komatsu Y. // Amino acid adsorption onto mesoporous silica molecular sieves. *Separation and Purification Technology*. 2006. V. 48. P. 197–201.
8. Etienne M., Walcarius A. // Analytical investigation of the reactivity and stability of amino-grafted silica in aqueous medium. *Talanta*. 2003. V. 59. P. 1173–1188.
9. Ganesan V., Walcarius A. // Ion exchange and ion exchange voltammetry with functionalized mesoporous silica materials. *Materials science and engineering B*. 2008. V. 149. P. 123–132.
10. Beck J. S., Vartuli J. C., Roth W. J., Leonowicz M. E., Kresge T., Schmitt K. D., Chu C. T.-W., Olson D. H., Sheppard E. W., McCullen S. B., Higgins J. B., Schlenker J. L. // A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates. *J. Am. Chem. Soc.* 1992. V. 114. P. 10834–10843.
11. Patent RF №93032352/13(031326) 21.06.1993. The way of the getting of nucleic acids and amino acids from the autolysates of baker's yeast. Selemenev V.F., Oros G.Y., Stukalov O.I., Tsurupa M.P., Davankov V.A.
12. Patent RF № 2186056 27.07.2002. The way of the separation of the mixture of tryptophan and phenylalanine. Kaznacheev A.V., Khokhlov V.Y., Selemenev V.F.
13. Семенов В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В., Аристов И.В., Котова Д.Л. Физико-химические основы сорбционно-мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Изд-во ВГУ. 2002.
14. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. М: Издательство иностранной литературы. 1962.
15. Рудаков О.Б. Растворитель как средство управления процессом в жидкостной хроматографии. Воронеж: ВГУ. 2003.
16. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Свойства и применение в неорганической химии. М: Мир. 1985.
17. Xiao H., Cezar N. // Organo-modified cationic silica nanoparticles/ anionic polymer as flocculants. *Journal of colloid and interface science*. 2003. V. 267. P. 343–351.
18. Patent USA № 4, 430, 496 07.02.1984. Strong anion exchange composition and methods. Abbot S.R.
19. Patent USA № 4, 322, 542 30.03.1982. Strong anion exchange composition. Abbot S.R.
20. Vrancken K.C., Coster L.D., Voort P.V.D., Grobet P.J., Vansant E.F. // The role of silanols in the modification of silica gel with aminosilanes. *Journal of colloid and interface science*. 1995. V. 170. P. 71–77.
21. Vrancken K.C., Possemiers K., Voort P.V.D., Vansant E.F. // Surface modification of silica gel with aminosilanes. *Colloid and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1995. V. 98. P. 235–241.
22. Vrancken K.C., Voort P.V.D., Possemiers K., Vansant E.F. // Surface and structural properties of silica gel in the modification with  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane. *Journal of colloid and interface science*. 1995. V. 174. P. 86–91.
23. Barrett E.P., Joyner L.G. and Halenda P.P.J. // The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.* 1951. V. 73. P. 373.
24. Thommes M., Koehn R., Froeba M. // Sorption and Pore Condensation Behavior of Nitrogen, Argon, and Krypton in Mesoporous MCM-48 Silica Materials. *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 7932.
25. Koodyanska D., Riczkowski J., Hubicki Z. // FT-IR/PAS studies of chelates adsorption on anion exchangers. *The European Physical Journal. Special Topics*. 2008. V. 154. P. 339–343.
26. Miyayama S., Nishijima K., Kamai T., Chiyoya T., Tsubota T., Ohno T. // Photocatalytic selective oxidation of anionic compounds on TiO<sub>2</sub> photocatalysts modified with quaternary ammonium base groups. *Separation and purification technology*. 2007. V. 58. P. 206–210.
27. Химия привитых поверхностных соединений; под ред. Лисичкина Г.В. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003. 592 с.
28. Котова Д.Л., Семенов В.Ф. Термический анализ ионообменных материалов. М: Наука. 2002.
29. Zhao X.S., Lu G.Q., Whittaker A.K., Millar G.J., Zhu H. Y. // Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using <sup>29</sup>Si CP/MAS NMR, FTIR, Pyridine-TPD and TGA. *J. Phys. Chem.* 1997. V. 101. P. 6525–6531.