

Федеральное государственное автономное учреждение высшего образования
«Уральский Федеральный Университет имени первого президента России Б.Н. Ельцина»
Химико-технологический институт

На правах рукописи

КОВАЛЕВА ЕЛЕНА ГЕРМАНОВНА

**МЕТОД СПИНОВЫХ ЗОНДОВ И МЕТОК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
ГИДРАТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ И НАНОРАЗМЕРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:

д.х.н., проф. Молочников Л.С.

Екатеринбург – 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	7
ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	18
1.1 Негидратированные и гидратированные поверхности твердофазных материалов, их особенности и характерные свойства	18
1.1.1 Поверхности и межфазные границы.....	18
1.1.2 Типы поверхностных функциональных групп и их свойства.....	20
1.1.3 Поверхностные центры кислотного и основного видов.....	22
1.1.4 Вода вблизи поверхности.....	24
1.2 Традиционные методики исследования поверхности твердофазных материалов	25
1.2.1 Методы исследования негидратированных материалов	25
1.2.2 Электрокинетические методы исследования гидратированных поверхностей	28
1.2.3 Традиционные методы определения электростатических и кислотно-основных свойств оксидных и ионитных материалов.....	34
1.3 Молекулярные зонды и метки для проведения локальных измерений рН и исследования электростатических характеристик	45
1.4 Ионы парамагнитных металлов как спиновые зонды для исследования структурных особенностей, процессов сорбции и комплексообразования в твердофазных оксидных и ионитных материалах	66
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	76
2.1 Получение и краткая характеристика объектов исследования	76
2.1.1 Мезопористые молекулярные сита (ММС).....	76
2.1.2 Материалы на основе оксидов кремния, алюминия, титана и циркония	78
2.1.3 Ионообменные смолы и пленки	87
2.1.4 Получение металлсодержащих полимерных и оксидных материалов	90
2.1.5 Сорбция борной кислоты N(O)- (2,3-дигидроксипропил) хитозаном (ГПХТ)	93

2.1.6	Реакции спинмечения наноструктурированного SiO ₂ и нанопористой мембраны на основе анодного оксида алюминия (ААО)	94
2.2	Подготовка образцов к исследованию к ЭПР исследованию в водных средах и в фазе материалов.....	97
2.3	Регистрация спектров ЭПР НР и парамагнитных ионов в водных растворах и в фазе материалов	101
2.4.	Состояние рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) в водных растворах	102
2.5	Анализ спектров ЭПР с помощью многокомпонентного моделирования и определение <i>pK_a</i>	105
2.6	Определение количества парамагнитных центров (ионов Cu ²⁺) (спинов) (N) в ионитах и оксидных системах методом ЭПР	111
2.7	Установление влияния ионной силы раствора (<i>I</i>) на кажущиеся <i>pK_a</i> функциональных групп НР	114
2.8	Статистическая обработка экспериментальных данных	115
2.9	Методика экспериментов по удерживанию НР в каналах ММС в ходе вымывания их водными растворами	118
2.10	Методики каталитических исследований.....	119
2.10.1	Методика каталитического окисления L-цистеина молекулярным кислородом в присутствии Cu ²⁺ -содержащих ионитов КБ-2×4 с содержанием Na ⁺ -формы 40 и 60 % от ПОЕ	119
2.10.2	Каталитические исследования гетерогенного каталитического разложения H ₂ O ₂ и окисления 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона (ТМГХ) в присутствии КМ на основе TiO ₂ , SiO ₂ и ZrO ₂ и ПЦ	120
2.10.3	Методика проведения трансформации октена-1 в этанол в присутствии кобальтсодержащих гибридных систем в качестве катализаторов	121
ГЛАВА 3 ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ (ММС) ПО ДАННЫМ СПИНОВЫХ рН ЗОНДОВ.....		122
3.1	Состояние рН-чувствительных НР в гидратированных ММС	123
3.2	Электрический потенциал вблизи гидратированной поверхности ММС по данным спиновых рН-зондов	134

3.2.1	Кривые ЭПР титрования НР, испытывающих медленное движение	135
3.2.2	Методика определения ΔpK_a^{el} из кривых ЭПР титрования медленно движущихся НР	140
3.2.3	Электроповерхностные свойства ММС по данным титрования различных рН-чувствительных НР	141
3.3	Активность ионов водорода и усредненный электрический потенциал внутри наноканалов ММС по данным быстро движущихся НР	143
3.3.1	Анализ кривых титрования быстро движущихся молекул НР	144
3.3.2.	Определение значений pH^{loc} в зависимости от размера каналов и pK_a функциональных групп	149
3.3.3	Применение уравнения Пуассона-Больцмана для бесконечно протяженных цилиндрических капилляров для описания изменения электрического потенциала поверхности (ϕ) потенциала вдоль поперечного сечения наноканала ММС	154
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ГЕТЕРОАТОМАМИ Al И В НА ИХ КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ		169
4.1.	Кривые ЭПР титрования НР в ММС, допированных гетероатомами алюминия	170
4.1.1	Анализ кривых титрования быстро движущихся молекул НР в Al-содержащих ММС	178
4.1.2	Анализ кривых титрования медленно движущихся молекул НР в Al-содержащих ММС	180
4.2	Анализ кривых титрования НР в ММС C ₁₆ MCM-41, допированном атомами В.....	187
4.3	Методика расчета потенциала Штерна и кислотности внутри каналов ..	191
ГЛАВА 5 СПИНОВЫЕ ЗОНДЫ И МЕТКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРАТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ.....		199
5.1	Кислотно-основные равновесия, заряд и потенциал вблизи поверхности оксидов алюминия, кремния, титана и циркония и систем на их основе	202
5.1.1	Немодифицированные оксидные материалы.....	202

5.1.2	Органо-неорганические системы на основе оксидов элементов с порошковой целлюлозой.....	216
5.2	Кислотно-основные и электроповерхностные свойства композиционных и гибридных материалов на основе диоксидов элементов	220
5.2.1	Композиционные материалы (КМ) на основе ксерогелей диоксидов кремния, титана и циркония с порошковой целлюлозой (ПЦ) (исходные и с Cu^{2+}).....	221
5.2.2	Гибридные органо-неорганические системы на основе оксидов элементов, хитозана и целлюлозы в отсутствие и присутствии ионов Co^{2+}	230
5.3	Электроповерхностные свойства наноразмерных и нанопористых оксидных материалов по данным спиновых рН меток.....	240
ГЛАВА 6 СПИНОВЫЕ рН ЗОНДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ФАЗЕ СШИТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ		261
6.1	Характеристика ЭПР спектров НР в порах ионообменных смол	262
6.2	Титрование рН-чувствительных нитроксильных радикалов в фазе ионообменных смол.....	267
6.3	Кислотно-основные свойства ионитов по данным потенциометрического титрования и спиновых рН зондов.....	269
6.4	Возможности (особенности) метода спиновых рН зондов для исследования сшитых полиэлектролитов	280
ГЛАВА 7 ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ, СОРБЦИОННЫХ, КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ.....		287
7.1	Влияние электроповерхностных характеристик пористых оксидных и полимерных материалов на их адсорбционные и комплексообразующие свойства.....	287
7.1.1	Исследование процессов сорбции и комплексообразования ионов металлов на органических и неорганических твердофазных материалах в условиях контроля pH^{loc}	287
7.1.2	Исследование процесса сорбции борной кислоты N(O)-(2,3-дигидроксипропил) хитозаном (ГПХ)	301
7.2	Активность металлсодержащих твердофазных катализаторов в реакциях окисления различных соединений в зависимости от	

строения, количественного соотношения различных комплексов и электроповерхностных характеристик материалов	304
7.2.1 ЭПР исследование ионитных Cu^{2+} -содержащих катализаторов в реакциях жидкофазного окисления L-цистеина молекулярным кислородом в условиях контроля pH внутри зерна ионита	305
7.2.2 Взаимосвязь каталитической активности КМ на основе TiO_2 , SiO_2 и ZrO_2 и ПЦ в реакциях гетерогенного каталитического разложения H_2O_2 и окисления ТМГХ с заряденностью поверхности и характером организации медных структур	311
7.2.3 Каталитические свойства гибридных систем МКЦ- Хитозан- Co^{2+} , Al_2O_3 -Хитозан- Co^{2+} и SiO_2 -Хитозан- Co^{2+} в зависимости от кислотности реакционной смеси	323
7.3 Интерпретация ранее опубликованных данных адсорбционных и каталитических процессов с участием мезопористых молекулярных сит (ММС) с точки зрения изменения их электроповерхностных свойств по данным спиновых pH зондов (главы 3 и 4)	326
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	336
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ	341
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	344
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	347

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

Различные твердофазные материалы и системы функционального назначения широко востребованы современной наукой и техникой. Среди них можно выделить пористые и наноразмерные материалы и системы. Они широко применяются в качестве гетерогенных катализаторов различных реакций, могут служить подходящими носителями для каталитически-активных органических и биоорганических групп и ферментов, а также быть адсорбентами ионов, крупных и мелких молекул.

Значительная часть применений вышеупомянутых материалов связана с использованием водных растворов. На свойства поверхности твердофазных материалов оказывают влияние как химическая природа раствора, так и специфические условия, возникающие в порах и на поверхности этих материалов.

Существует достаточное количество методов исследования негидратированных поверхностей, такие как сканирующая, трансмиссионная и атомно-силовая микроскопии для исследования микроструктуры поверхности материалов, а также рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопии для определения электронной структуры поверхностных слоев, заряженности поверхности.

Применяемые в настоящее время электрокинетические методы определения заряженности или электрического потенциала поверхности гидратированных пористых и наноразмерных материалов ограничены проведением измерений в диффузной части двойного электрического слоя и измерением так называемого дзета-потенциала (ζ -потенциал), достаточно далеко от самой поверхности. В то же время, каталитическое превращение и процесс адсорбции происходят на внешней границе адсорбционного слоя, называемого слоем Штерна, поэтому столь важно иметь подход, позволяющий осуществлять измерения в этом слое.

Возможность прямого измерения потенциала Штерна, φ_s , гидратированной поверхности пористых и наноразмерных материалов, а также других их электроповерхностных характеристик, таких как заряженность поверхности, локальная кислотность во внутренней фазе материалов, истинные константы ионизации их

поверхностных функциональных групп, появилась, когда был осуществлен синтез и исследованы свойства стабильных нитроксильных радикалов (НР), которые в связи с участием в реакциях протонного обмена чувствительны к изменениям кислотности среды и могут быть использованы в качестве спиновых рН зондов и меток. В качестве спиновых зондов могут также использоваться парамагнитные ионы металлов, вводимые в изначально непарамагнитные системы, которые дают дополнительную информацию о свойствах поверхности при протекании сорбционных и каталитических процессов. Поэтому применение рН-чувствительных НР и парамагнитных ионов металлов в качестве спиновых зондов и меток для исследования закономерностей поведения гидратированной поверхности пористых и наноразмерных материалов в различных процессах является исключительно актуальным.

Степень разработанности темы исследования

НР являются самым распространенным и развитым в синтетическом плане классом стабильных органических радикалов, поэтому они нашли разнообразные применения в различных областях науки и техники. рН-чувствительные НР были впервые синтезированы в лаборатории азотных соединений Института органической химии СО АН СССР (ныне Новосибирский Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова) в начале 80-х годов и в настоящее время широко используются для определения межклеточной кислотности, электростатических потенциалов поверхностей и процессов переноса протонов, ответственных за энергетику клетки, в различных биологических объектах, включая протеины, фосфолипиды, хлоропласты, зародыши зерновых культур, и даже для мониторинга изменений *pH* в тканях живых организмов *in vivo* и *ex vivo*, в частности, в сердечной мышце в условиях ишемии-реперфузии и в раковых опухолях.

Данная диссертационная работа посвящена всестороннему применению рН-чувствительных НР как спиновых зондов и меток для исследования гидратированной поверхности различных неорганических и органических материалов и систем, содержащих и не содержащих парамагнитные ионы металлов для оптимизации их (материалов) использования в качестве эффективных сорбентов и гетерогенных катализаторов, которые ранее не были использованы для исследования данного вида объектов. В работе впервые разработан подход к определению локальной кислотности

(внутри пор/каналов) и электрического потенциала гидратированной поверхности твердофазных пористых и наноразмерных материалов с использованием метода ЭПР рН-чувствительных НР и установлены закономерности влияния природы материала, способа синтеза, состава, размеров частиц, пор и каналов на электроповерхностные свойства пористых и наноразмерных материалов.

Представленная работа является обобщением результатов исследований, выполненных автором в лаборатории органического синтеза Научно-образовательного и инновационного центра химико-фармацевтических технологий и на кафедре технологии органического синтеза Уральского Федерального университета (УрФУ, Екатеринбург). Исследования, представленные в работе, в разные годы финансировались Международным научным фондом (гранты NMP000 и NMP300 (1994-1995), Международной программой образования в области точных наук (именные гранты а96-2282 и а97-891) (1996-1997), фирмой «Хальдор Топсе А/О» (Дания) (1997), программой «Михаил Ломоносов» совместно с DAAD (Германия, 2004), Министерством образования Российской Федерации (2007-2011 гг., тема 1.1.07 ЕЗН, госзадание Министерства образования РФ на 2014-2016 г.г., проектная часть, № 4.1626.2014/К, госзадание Министерства образования и науки РФ на 2017-2019 г.г., базовая часть, № 4.9514.2017/8.9) и Российским Фондом Фундаментальных Исследований (проекты РФФИ 14-03-00898 (2014-2016) и 18-29-12129 мк (2018-2021)).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и Высшего образования РФ (мегагрант в рамках 220 Постановления Правительства РФ), соглашение № 075-15-2022-1118 от 29.06.2022.

Объект исследования: различные твердофазные материалы, включая ионообменные смолы и пленки с различными функциональными группами, продукты полимераналогичных превращений на основе хитозана, пористые и наноразмерные оксиды кремния, алюминия, титана и циркония, мезопористые молекулярные сита (ММС), проницаемые мембраны на основе анодного оксида алюминия, композиционные материалы на основе порошковой целлюлозы и оксидов IV группы Периодической системы, гибридные материалы, представляющие собой оксиды кремния, алюминия или

порошковую (микрористаллическую) целлюлозу с нанесенными на них хитозаном и введенными ионами Co^{2+} и Cu^{2+} .

Предмет исследования: электроповерхностные и кислотно-основные свойства гидратированной поверхности широкого круга пористых и наноразмерных материалов по данным ЭПР спектроскопии спиновых зондов и меток и закономерности их влияния на процессы адсорбции, комплексообразования и катализа с участием этих материалов и формулировку основных обобщений, положенных в основу теории растворов в замкнутых пространствах твердого тела и вблизи его поверхности.

Цель работы: Разработка метода исследования гидратированной поверхности пористых и наноразмерных материалов и родственных им систем на основе ЭПР спектроскопии рН-чувствительных НР и парамагнитных ионов металлов как спиновых зондов и меток для установления закономерностей влияния ее (поверхности) кислотно-основных и электроповерхностных свойств на процессы адсорбции, комплексообразования и катализа с участием этих материалов и формулирования обобщений, связанных с поведением растворов в замкнутых пространствах твердого тела и вблизи его поверхности.

Основные задачи:

- Разработка универсального подхода для определения локальной кислотности среды (pH^{loc}) в твердофазных пористых и наноразмерных материалах, констант ионизации их функциональных групп (pK), электрического потенциала (φ) и заряда гидратированной поверхности.
- Определение характера распределения электрического потенциала внутри наноразмерных пор-каналов мезопористых оксидных материалов с различным диаметром пор и закономерностей влияния размерного фактора и введения различного количества гетероатомов на толщину двойного электрического слоя (ДЭС) и степень разрушения структуры воды в замкнутом пространстве нанопоры и вблизи поверхности.
- Установление влияния природы их матрицы, типа функциональных групп, размера пор, наличия и концентрации введенных ионов элементов, композиционных

включений и pH внешнего раствора (pH^{ext}) на кислотно-основные равновесия в порах/ каналах/ вблизи поверхности исследуемых материалов.

- Установление взаимосвязи локальных pH среды (pH^{loc}) и электрического потенциала гидратированной поверхности материалов (ϕ) на их комплексообразующие, адсорбционные и каталитические свойства.
- Разработка комплексного подхода позволяющего предсказывать и оптимизировать адсорбционную и каталитическую активность исследуемых пористых и наноразмерных материалов посредством измерения величины электрического потенциала вблизи их гидратированной поверхности (ϕ) и локальных значений pH (pH^{loc}) методами спинового pH зонда и метки.
- Формулировка обобщений поведения растворов в замкнутых пространствах твердого тела и химии поверхности гидратированных функциональных материалов, связанных с разрушением структуры воды, изменением активности ионов водорода и констант ионизации их функциональных групп по сравнению с таковыми для свободных растворов, сделанные на основе полученных экспериментальных данных ЭПР спектроскопии pH -чувствительных НР и парамагнитных ионов металлов.

Научная новизна:

- разработан универсальный подход к определению локальной кислотности и электрического потенциала внутри пор/каналов/вблизи гидратированной поверхности твердофазных пористых и наноразмерных материалов;
- установлены закономерности влияния природы материала, способа синтеза, состава, размеров частиц, пор и каналов на электроповерхностные свойства пористых и наноразмерных материалов;
- найдены значения pH внутри пор исследованных материалов (pH^{loc}) и показано существенное отличие pH^{loc} от pH внешнего омывающего раствора pH^{ext} ;
- установлено влияние диаметра наноканалов мезопористых молекулярных сит и мембран на основе анодного оксида алюминия на pH^{loc} внутри каналов;

- определена толщина слоя Штерна в ММС, оценено влияние диаметра наноканалов на формирование ДЭС;
- определены значения электрического потенциала, создаваемого, заряженной гидратированной поверхностью каналов ММС на внешней поверхности слоя Штерна и характер его распределения внутри наноканала цилиндрической формы;
- установлены истинные значения pK_a функциональных групп исследованных материалов и проведен критический анализ ранее установленных закономерностей их адсорбционного поведения в растворах;
- на примерах показана непосредственная взаимосвязь между величиной электрического потенциала вблизи гидратированной поверхности материала, локальными значениями кислотности среды и его сорбционными, комплексообразующими и каталитическими свойствами.

Теоретическая значимость

Вклад работы в различные разделы физической химии:

- с применением ЭПР и рН-чувствительных стабильных НР разработан универсальный метод определения pH^{loc} и электрического потенциала внутри пор/каналов/ вблизи гидратированной поверхности твердофазных пористых и наноразмерных материалов;
- измерены значения электрического потенциала на внешней поверхности слоя Штерна и pH^{loc} для большого числа полимерных органических и неорганических оксидных наноразмерных материалов, включая ММС, мембраны, нанопорошки и композиты на их основе;
- проведенные измерения с использованием ЭПР спектроскопии рН-чувствительных НР и парамагнитных ионов металлов положены в основу для формулирования обобщений о поведении растворов в нанопорах материалов, связанных с разрушением структуры воды, изменением активности ионов водорода и констант ионизации их функциональных групп по сравнению с таковыми для свободных растворов, и для критической оценки сложившихся к настоящему времени

представлений в этой области. , сделанные на основе полученных экспериментальных данных;

- результаты, полученные в ходе исследования структуры воды в порах и кислотно-основных характеристик органических и неорганических пористых материалов и композитов на их основе дали возможность объяснить ряд опубликованных ранее данных о сорбционных и каталитических свойствах исследованных материалов.

Практическая значимость

Установленные с помощью разработанного метода закономерности имеют непосредственное практическое значение для оптимизации условий проведения многих рН-зависимых сорбционных, каталитических процессов и процессов комплексообразования посредством выбора твердофазного материала в качестве катализатора или адсорбента с определенными pH^{loc} и величиной электрического потенциала поверхности, и прогнозирования протекания вышеупомянутых процессов при изменении pH^{ext} в диапазоне чувствительности НР.

Положения диссертации, выносимые на защиту:

- использование рН-чувствительных нитроксильных радикалов в качестве спиновых зондов и меток для исследования органических и неорганических пористых и наноразмерных материалов;
- методики прямого определения (pH^{loc}) и pK_a поверхностных функциональных групп на поверхности различных пористых и наноразмерных материалов и систем на их основе;
- методики и результаты измерений толщины слоя Штерна (слоев) определения электростатического потенциала поверхности для пористых и наноразмерных материалов;
- метод исследования кислотно-основных равновесий в функциональных полимерах (сшитых полиэлектролитах), основанный на определении pH^{loc} в фазе ионитов, pK_a функциональных групп и буферной емкости материалов);
- закономерности влияния электрического потенциала, заряженности поверхности и локальных кислотно-основных характеристик гидратированной поверхности на

сорбционные, комплексообразующие и каталитические свойства исследуемых материалов.

Методология и методы диссертационного исследования

В диссертационной работе рН-чувствительные нитроксильные радикалы и парамагнитные ионы металлов вводились в изначально непарамагнитные системы для исследования их электроповерхностных и комплексообразующих свойств, поэтому основным методом исследования являлся метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с регистрацией, анализом и симуляцией как динамических спектров вращения НР, так и ЭПР спектров комплексов металлов с функциональными группами исследованных пористых и наноразмерных материалов. На основании определения специфических параметров спектров ЭПР НР и парамагнитных ионов металлов, таких как времена корреляции вращения НР (τ_c), g -факторы и константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) парамагнитных частиц и доля протонированной (непротонированной) формы спектра ЭПР НР, проводился всесторонний и глубокий анализ, устанавливались закономерности и формулировались соответствующие подходы для изучения электроповерхностных и комплексообразующих свойств гидратированных пористых и наноразмерных материалов.

В работе также использованы методы потенциометрического и ЭПР титрования твердофазных пористых объектов, золь-гель метод синтеза неорганических оксидов, методы подготовки сшитых полиэлектролитов с использованием ионообменных колонок, сорбции ионов металлов в фазе исследуемых материалов из соответствующих растворов их солей, методы исследования структурных характеристик и фазового и химического состава материалов, такие как сканирующая электронная и атомно-силовая микроскопии, рентгеноэлектронный и рентгенофазовый анализы, атомно-абсорбционная спектроскопия (AAS), измерение изотерм сорбции и десорбции азота на Quantachrome Autosorb 1 сорбционном анализаторе и др.

Степень достоверности результатов

Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованием современных ЭПР СВ спектрометров X диапазона длин волн ADANI PS-100.X (Advanced Analytical Instruments Inc., Minsk, Belarus), Bruker EleXSys CW EPR E-500 и Bruker EleXSys

FT EPR E-580 (Germany), аттестованных приборов физико-химического анализа и изучения структуры и фазового состава объектов исследования, а также применением специально разработанного и общепризнанного программного обеспечения для обработки результатов измерений, включая статистический анализ. Полученные результаты находятся в согласии с современными концепциями физической химии.

Апробация результатов работы

Основные результаты диссертационной работы были представлены на международных и российских конференциях, симпозиумах, конгрессах и совещаниях: на International Conference «Modern Development of Magnetic Resonance» (Kazan, 2020, 2018, 2013), 6th International Congress on Microscopy and Spectroscopy INTERM 2019 (Oludeniz, Turkey, 2019), 4th International Conference on Physical and Theoretical Chemistry (Dublin, Ireland, 2017), Southeastern Magnetic Resonance Conference-2016 (Atlanta, USA, 2016 г., XX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016), 1st European Young Chemists Meeting, (Guimaraes, Portugal, 2016), International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, Dec. 15-20, 2015, Honolulu, Hawaii, USA, International symposium on Zeolite and Microporous Crystals (ZMPC 2015) (Sapporo, 2015), International conferences on nitroxides (Kaiserslautern, 2001, Novosibirsk, 2005, Ancona, 2008, Marseille, 2011, Kaliningrad, 2014), 8th International Conference «Chemical Sciences for Development» (Mombasa, 2009), International Conference «Magnetic resonance for the future «EUROMAR 2008» (St. Petersburg, 2008), International Conference «Theoretical Aspects of Using Sorption and Chromatographic Processes in Metallurgy and Chemical Technology», UGTU-UPI (Yekaterinburg, 2006), 1-st International School-Conference on Catalysis for Young Scientists (Novosibirsk, 2002), 3rd Seminar on catalysis and surface science, «Haldor Topsoe A/I» (Denmark) (Moscow, 1998), VII International Symposium on Macromolecular Metal Complexes (MMC-7) (Ноордвийкерхаут (Netherlands, 1997 г.), на VIII Всероссийской конференции «Физико-химические основы и практическое использование ионообменных процессов» (Воронеж, 1996 г.), 208th and 2014th sessions of the American Chemical Society (Polymeric materials in Science and Technology), (Las Vegas, 1997, Washington, 1994), VI International conference on polymer-supported reactions in organic chemistry (Venice, 1994).

Личный вклад соискателя

В диссертации представлены результаты исследований, выполненные самим автором, в сотрудничестве с другими авторами или под его непосредственным руководством. Личный вклад автора состоит в формулировке научной проблемы, разработке экспериментальных и теоретических методов решения, в обработке, анализе, обобщении полученных результатов и формулировке выводов.

Автор глубоко благодарен своему безвременно ушедшему научному консультанту Л.С. Молочникову (проф., д.х.н., УГЛТУ, Екатеринбург) за плодотворное сотрудничество на протяжении 30 лет совместной научной и образовательной деятельности, за ценные советы, которые были даны при постановке научной проблемы, формулировке основных положений диссертации, определении ее структуры и в ходе ее написания.

Автор выражает искреннюю признательность И.А. Григорьеву (проф., д.х.н., г.н.с. лаб. азотных соединений) и И.А. Кирилюку (зав. лаб. азотных соединений, к.х.н.) (Институт органической химии СО РАН, Новосибирск) за синтез нитроксильных радикалов, Пестову А.В. (с.н.с., к.х.н., зав. лаб. органических материалов), Осиповой В.А. (м.н.с., лаб. органических материалов), Шишмакову А.Б. (н.с., к.х.н.), Микушиной Ю.В. (м.н.с.) (Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург), А.М. Володину (в.н.с., д.х.н.) (Институт катализа СО РАН, Новосибирск) за синтез некоторых оксидов и систем на их основе, Головкиной Е.Л. (вед. спец., к.х.н.), Паршиной Е.В. (к.х.н.) за проведение ЭПР, сорбционных и каталитических экспериментов с ММС и композиционными материалами на основе ксерогелей диоксидов элементов IV группы Периодической системы и порошковой целлюлозы, а также Антонову Д.О. (к.х.н.) за обработку некоторых экспериментальных данных и ценные замечания по диссертационной работе.

Автор выражает искреннюю благодарность проф. М. Хартману и проф. Алексу Смирнову за техническое обеспечение и консультационное сопровождение экспериментальных исследований в ходе краткосрочных стажировок в Технический Университет Кайзерслаутерна в октябре-декабре 2004 г., (Кайзерслаутерн, Германия) и в Университет Северной Каролины (Рали, США, август-сентябрь 2014 г.), соответственно.

Особую благодарность автор выражает коллективам кафедр физико-химической технологии защиты биосферы (ФХТЗБ) УГЛТУ, технологии органического синтеза (ТОС) и Научно-образовательного и Инновационного Центра Химико-технологического института (ХТИ) УрФУ.

Публикации

Результаты диссертационной работы Ковалевой Елены Германовны представлены в 28 научных статьях в журналах, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, 1 главе в коллективной монографии издательства In Tech. Publishing (Хорватия), доложены и обсуждены на многочисленных российских и международных конференциях, симпозиумах, конгрессах и совещаниях, отражены в тезисах и материалах международных конференций.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературы, 7 глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 390 страниц компьютерного текста. Работа включает 101 рисунок и 23 таблицы. Библиография содержит 423 наименований источников.

ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В данной главе приведены сведения о негидратированной и гидратированной поверхностях твердофазных материалов и межфазных границах твердое-жидкое, поверхностных центрах кислотного и основного типа, о состоянии воды вблизи поверхности, представляющие интерес настоящего исследования. Нами дан подробный обзор традиционных методик исследования негидратируемых и гидратируемых поверхностей различных твердофазных материалов особое внимание уделив электрокинетическим и потенциометрическим методам. На большом количестве примеров нами показана важность и широкое применение различных молекулярных зондов и меток для гидратированных материалов, включая *pH* чувствительные молекулы и радикалы для проведения локальных измерений *pH*, измерения электростатических характеристик, для исследования их структуры и состава, а также процессов сорбции и комплексообразования. Отмечены основные преимущества спиновых pH-чувствительных зондов и меток и парамагнитных ионов металлов для исследования пористых и наноразмерных органических и неорганических материалов.

1.1 Негидратированные и гидратированные поверхности твердофазных материалов, их особенности и характерные свойства

1.1.1 Поверхности и межфазные границы

В последние годы поверхность твердого тела привлекает к себе все возрастающее внимание физико-химиков, так как имеет прямое отношение к протеканию межфазных, адсорбционных, каталитических процессов и процессов комплексообразования. Научиться управлять свойствами поверхности является одной из первоочередных задач химии, физической химии и химической технологии.

Согласно Дж. А. Парксу [1], «поверхность – это внешняя граница конденсированной фазы, находящейся в вакууме или в газовой среде. Межфазная граница представляет собой границу между двумя конденсированными фазами». Существуют

несколько видов двойных межфазных границ: газ-жидкость, газ-твердое тело, жидкость-жидкость, жидкость – твердое тело и граница между твердыми телами.

В данной работе нами исследуются пористые и наноразмерные материалы и системы, которые широко применяются в качестве гетерогенных катализаторов различных реакций, могут служить подходящими носителями для каталитически-активных органических и биоорганических групп и ферментов, а также быть адсорбентами ионов, крупных и мелких молекул [2,3]. Множество применений вышеупомянутых материалов связана с использованием их в гидратированном состоянии при проведении каталитических реакций и адсорбционных процессов в водных средах. Поэтому для нас представляли интерес межфазные границы между твердой и жидкой фазами.

Термин «поверхность» может использоваться в макроскопическом смысле, т.е. под ним подразумевается обычная поверхность, которая может существовать в нормальных внешних условиях. Одновременно поверхность рассматривается как переходная область от объема к окружающей среде, т. е. подразумевается, что поверхность находится в контакте с атмосферой, так что возможно образование оксидных слоев, а также осаждение на поверхность или проникновение внутрь паров воды, атомов углерода и других химических элементов. Поверхность в микроскопическом смысле слова можно представить себе как резкий переход от объема кристалла к идеальному вакууму. На атомарном уровне граница между двумя объемными фазами не может быть описана просто как двумерная математическая модель, не имеющая поперечных размеров. Более корректно рассматривать поверхность как область определенной толщины, зависящей от радиуса действия межатомных или межмолекулярных сил. В эту область входят, как минимум, атомы или молекулы из самого верхнего граничного слоя соответствующей конденсированной фазы.

Поверхность может рассматриваться как особое состояние вещества со своей химией. По своим структурным свойствам и реакционной способности поверхности в определенной мере сходны с объемными кристаллами, отдельными молекулами в газовой фазе или их различными агрегатами в растворах. Отличия поверхностей от этих систем состоят в расположении атомов и ионов кристаллов; в положении, числе и характере

дефектов и дислокаций; в ионной подвижности частиц на поверхности; в наличии на ней поверхностных групп разного химического состава; в способности поверхности к адсорбционному концентрированию вещества из примыкающих объемных фаз; в более широком наборе возможных структур, отвечающим поверхностям твердых тел, чем в объеме соответствующего материала. Поверхность может выступать как место, где реализуются единственные или редко встречающиеся типы химической связи [4].

Чтобы процесс шел самопроизвольно, изменение энергии Гиббса (ΔG) в его результате должно быть отрицательным (система самопроизвольно переходит в состояние с наименьшей свободной энергией). При образовании поверхности изменяется энергия системы. Чтобы граница между двумя фазами была стабильной, свободная энергия образования поверхности раздела (ΔG_f) быть положительной, иначе межфазная граница будет стремиться к постоянному увеличению, что в итоге приведет к ее полному исчезновению [5].

1.1.2 Типы поверхностных функциональных групп и их свойства

Химические свойства твердофазных функциональных материалов определяются свойствами поверхностных функциональных групп. На атомарном или молекулярном уровне на поверхности, например, оксидных минералов (например, оксида железа, титана, циркония или алюминия), обнаружены разнообразные поверхностные центры: $>M - OH$, $>M - O^-$, $>M - OH_2^+$ и т.п. (M означает атом металла, а символ $>$ показывает, что атом находится на поверхности) [5]. На поверхности каналов мезопористых молекулярных сит (ММС) и силикагелей, например, присутствуют три типа функциональных групп, свойственных для поверхности кремнеземов, а именно, силандиольные, силанольные и силоксановые (см. рисунок 1.1). Из всех групп наибольшую химическую активность проявляют силанольные, в том числе потому, что их существенно больше, чем силандиольных [6, 7].

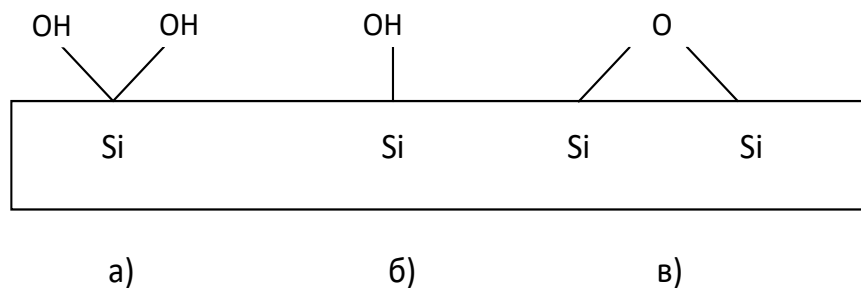
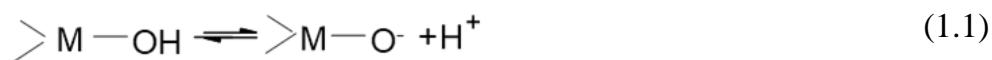


Рисунок 1.1 – Основные типы функциональных групп поверхности кремнезема: а) силандиольные, б) силанольные, в) силоксановые.

На свойства модифицированных материалов начинают оказывать влияние количество и вид введенных элементов или соединений. Силанольные группы химически реакционноспособны: ион водорода относительно легко передвигается и может заменяться другими соединениями.

В случае гидратированной поверхности оксидных минералов связи, изначально существовавшие у металлических центров в структуре минерала, оказываются нарушенными, и для их заполнения к поверхности присоединяются различные типы протонированных и непротонированных гидроксильных групп, соотношение между которыми зависит от pH .



Поверхностный центр, который может и протонироваться, и депротонироваться, т.е. обладает и кислотными, и щелочными свойствами, называется амфотерным.

Выражение для константы равновесия реакции по уравнению (1.1) записывается следующим образом

$$\frac{[>M-O^-] \times [H^+]}{[>M-OH]} = K_1 e^{-\frac{\Delta ZF\psi}{RT}}, \quad (1.3)$$

а по уравнению (1.2) –

$$\frac{[>M-OH] \times [H^+]}{[>M-OH_2^+]} = K_2 e^{-\frac{\Delta Z F \Psi}{RT}} \quad (1.4)$$

Здесь K_1 и K_2 – константы равновесия; F – постоянная Фарадея; Ψ – электрический потенциал поверхности; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура, К; ΔZ – изменение заряда частиц на поверхности.

Величины K для различных поверхностных центров можно определить потенциометрическим титрованием суспензий частиц исследуемого материала с последующей обработкой данных с помощью компьютерной программы, например, описанной в работе [8].

1.1.3 Поверхностные центры кислотного и основного видов

На поверхности твердого тела могут существовать два вида кислотных и основных центров – центров Льюиса и центров Бренстеда. Наличие кислотных и основных центров (а также воды) на поверхности будет определяет химическую активность твердого тела как катализатора, в процессах адсорбции, в электрохимических процессах, включая процессы переноса электрона на поверхности, в фотоэлектро- и фотохимических процессах и т.д.

Аналогично молекулярной кислоте Льюиса *кислотный поверхностный центр Льюиса* (L_s^+) представляет собой такой центр на поверхности, который имеет свободную орбиталь с высокой энергией сродства к паре электронов, т.е. является акцептором электронной пары. Поэтому, когда адсорбируемая основная молекула (например, NH_3) делится с центром своей электронной парой, происходит значительное уменьшение энергии.

На поверхности могут возникать также *основные центры Льюиса (L-OH)*. Эти центры имеют электронные пары на орбиталях с высокой энергией, т.е. являются донорами электронной пары. При распределении электронной пары между поверхностным центром и адсорбируемым акцептором происходит значительное уменьшение энергии.

Кислотные центры Бренстеда (H_s^+) имеют тенденцию отдавать протон, а *основные центры Бренстеда* выступают в качестве акцепторов протона.

В присутствии воды кислотные центры Льюиса могут переходить в кислотные центры Бренстеда и наоборот:



Вступая в качестве катиона в реакцию на поверхности центр Льюиса (L^+) делит электронную пару с ионом гидроксила OH^- , а остающийся свободным и адсорбируемый на поверхности протон H_s^+ легко может вступать в химические реакции. Таким образом, активность по Льюису может переходить в активность по Бренстеду.

Необходимо отметить, что твердое тело, например, оксид должен обладать двумя типами центров даже в случае однородной поверхности. На поверхности оксида незаполненные орбитали катионов будут действовать как акцепторные поверхностные состояния или кислотные центры Льюиса, а орбитали ионов кислорода будут представлять собой донорные поверхностные состояния или основные центры Льюиса.

В результате адсорбции воды на поверхности оксида также образуются два класса центров, но теперь это центры по Бренстеду. Ион OH^- , прочно соединяясь с катионом, становится основным центром по Бренстеду, а остающийся протон на решеточном ионе кислорода становится кислотным центром по Бренстеду. Соединенные с катионами группы OH^- могут проявлять и слабые кислотные свойства, при этом также может быть отдан протон. Поэтому центры такого типа могут проявлять себя и как слабокислотные центры в присутствии достаточно сильного основания. Следует ожидать, что кислотность находящихся на катионах групп OH^- будет всегда слабее, чем кислотность ионов H^+ , адсорбированных на решеточных ионах кислорода.

При адсорбции воды на поверхности ионных твердых тел, наряду со связыванием на центрах Льюиса, может происходить поляризация молекул H_2O в электрическом поле поверхности твердого тела (например, в кристаллическом поле иона переходного металла) с последующим связыванием. Возможно также образование «водородной связи», когда один из ионов водорода осуществляет связывание между ионом кислорода воды и анионом твердого тела [4].

1.1.4 Вода вблизи поверхности

Поверхность минерала или любого другого твердофазного материала может изменять свойства раствора на поверхности и вблизи нее. Твердая поверхность может влиять на диэлектрическую проницаемость воды [9]. В большом количестве исследований показано, что структура воды рядом с твердой поверхностью, в том числе и во внутренних слоях оксидных материалов, например, глин, может отличаться от структуры «объемной» воды [10, 11]. В работе [10] отмечено, что структура воды в объеме «определяется тонким балансом упорядочивающего действия водородных связей и разупорядочивающего влияния теплового движения». Соседство с поверхностью нарушает существующую в объеме воды сеть водородных связей.

Структура воды на поверхности (100) кристалла MgO и вблизи нее изучалась несколькими методами. В работе А. Мармьера и соавт. [12] для исследования структуры монослоя воды на MgO использовалось моделирование методами молекулярной динамики совместно со спектроскопическими измерениями. Авторы обнаружили, что монослой воды в значительной степени структурирован катионами Mg^{2+} поверхности MgO, при этом над каждым поверхностным ионом магния плашмя расположена одна молекула H_2O , а между молекулами возникают водородные связи. При выполнении расчета по модели при увеличенном количестве молекул воды, то монослой ориентированных в его плоскости молекул сохранится, но появится область вторичного упорядочения, простирающаяся на 10-15 Å от твердой поверхности и при 150 К имеющая структуру, подобную структуре льда. При увеличении температуры до 300 К толщина слоя вторичного упорядочения уменьшается, а его структура приближается к структуре жидкости.

Что касается поверхностей минералов, представляющих интерес для исследований окружающей среды — каолинита, монтморрилонита, кварца, гиббсита и кальцита, — то их присутствие оказывает влияние максимум на 2-4 слоя молекул воды, т. е. сказывается на расстоянии до 10-15 Å [10]. Такое изменение структуры воды в ближней приповерхностной области влияет, во-первых, на плоскость сдвига, возникающего при измерении электрофоретической подвижности, во-вторых, на результаты измерения

энтальпии адсорбции, поскольку при таких измерениях преобладающее влияние оказывает смещение молекул воды адсорбатом — адсорбируемым ионом или молекулой.

1.2 Традиционные методики исследования поверхности твердофазных материалов

В современной науке о материалах и технике широко востребованы пористые и наноразмерные материалы и системы, благодаря наличию развитых пор и каналов различного размера, высокоразвитой поверхности, малому размеру частиц наличию кислотных и основных центров и специфических функциональных ионообменных групп. Они уже получили признание в качестве гетерогенных катализаторов различных реакций, подходящих носителей для каталитически-активных органических и биоорганических групп и ферментов, а также адсорбентов крупных и мелких молекул. Они для нас представляют большой интерес в связи с образованием гидратированных поверхностей при взаимодействии с водой. Нами они будут использоваться в качестве модельных объектов для разработки методологии гидратированной поверхности твердофазных материалов и систем с помощью рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) и парамагнитных ионов металлов как спиновых зондов и меток.

1.2.1 Методы исследования негидратированных материалов

В настоящее время существует достаточное количество методов исследования негидратированных поверхностей, такие, например, как сканирующая растровая микроскопия (SEM), сканирующая туннельная микроскопия (STM) сканирующая трансмиссионная спектроскопия (STEM), с атомно-силовая микроскопия (AFM), просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) для исследования микроструктуры поверхности материалов, а также рентгеновская фотоэлектронная (XPS) и рентгеновская абсорбционная (XAS) спектроскопии для определения электронной структуры поверхностных слоев и заряженности поверхности [5]. Методом термопрограммируемой десорбции (TPD) изучаются предварительно активированные твердые образцы, которые

после подготовки насыщаются исследуемым реакционным газом (например аммиаком) в изотермических условиях. Во время анализа образец постепенно нагревают с постоянной скоростью и продувают инертным газом (гелием, аргоном или азотом). Газ, который был первоначально хемосорбирован на поверхности образца, начинает десорбироваться и термокондуктометрический детектор (TCD) отслеживает этот процесс. Данный метод позволяет количественно характеризовать кислотно-основные центры различной природы на поверхности твердых веществ, на которой предварительно осуществляется адсорбция зондовых молекул [13,14]. Для определения удельной поверхности материалов, размера и распределения их пор широко применяется метод БЭТ, названный так по первым буквам фамилий его авторов: Стивена Брунауэра, Пола Хью Эммета и Эдварда Теллера [15]. В методе используются изучение адсорбции и десорбции газа и расчет удельной поверхности по теоретически обоснованной формуле.

С помощью атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии с индукционно-связанной плазмой (AES-ICP и MS-ICP), а также, используя атомно-абсорбционную спектроскопию (AAS) можно измерить концентрации элементов на поверхности оксидных и полимерных материалов, предварительно подвергшихся лазерному распылению (абляции). Для анализа C, N, O, S и H как на поверхности, так и в фазе материалов широко используют элементный анализ. В зависимости от конструкции оборудования и используемой методики могут измеряться концентрации либо растворенных, либо взвешенных элементов [5]. С помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии получают данные о происходящих межмолекулярных взаимодействиях, например, между органическими молекулами и поверхностью. Рамановская спектроскопия основана на применении неупругого рассеяния света и применима для исследования и идентификации органических и неорганических молекул, не обладающих постоянным магнитным моментом, которые не дают ИК-спектров. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) основана на анизотропных спиновых взаимодействиях, например, магнитном диполь-дипольном, наличии химического сдвига и ядерного квадрупольного магнитного момента. Метод применяется для исследования поверхностей и межфазных границ. Например, магниторезонансная спектроскопия ядер ^1H используется для определения природы и распределения поверхностных

гидроксильных групп, а также для исследования состояния воды на поверхности (в случае гидратированных поверхностей, см. ниже п.1.3). ЯМР спектроскопия ядер ^{29}Si и ^{27}Al нашла применение в исследовании поверхностных центров на оксидах алюминия и кремния [16]. Спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), позволяющая исследовать парамагнитные частицы с одним или несколькими неспаренными электронами. С помощью ЭПР спектроскопии можно получать информацию о ближайшем окружении частицы, в частности, определять некоторые состояния окисления парамагнитных систем [17]. В мёссбауэровской спектроскопии поглощения образец твердого материала подвергается воздействию гамма-излучения и исследуются различные минералогические формы элементов на поверхности минералов. Оже-спектроскопия представляет метод количественного анализа нескольких атомных слоев поверхности. Обладая высоким поперечным разрешением, он дает возможность отображать распределение состава по площади поверхности [18]. Рентгено-дифракционные методы позволяют установить сложную структуру материалов, они также используются для изучения изменений межслойных расстояний в материалах при протекании различных процессов, например, при адсорбции органических веществ [19]. Дифракция медленных электронов, осуществляемая в сверхвысоком вакууме, представляет собой метод исследования структуры поверхности, в котором для формирования дифракционной картины только атомами поверхности вместо рентгеновских лучей используются электроны низких энергий. Поверхностная чувствительность возникает благодаря малой длине свободного пробега медленных электронов в веществе [20]. В масс-спектрометрии вторичных ионов исследуемая поверхность бомбардируется сфокусированным пучком первичных электронов, и в результате распыления поверхности образуются частицы, некоторые из которых ионизованы. Анализ этих вторичных ионов масс-спектрометром позволяет количественно определять элементный. Изотопный или молекулярный состав распыляемой зоны. Метод может применяться для построения профилей распределения состава по глубине [21].

1.2.2 Электрокинетические методы исследования гидратированных поверхностей

Для исследования электростатических свойств дисперсных систем, к которым относятся гидратированные поверхности наноразмерных материалов, а в пористых системах - поверхности пор, заполненных электролитом, в настоящее время широко применяются *электрокинетические методы* определения заряженности или электрического потенциала их поверхности. Все они основаны на определении так называемого *дзета-потенциала (ζ -потенциала)* двойного электрического слоя (*ДЭС*).

1.2.2.1 Теория двойного электрического слоя

Современная теория двойного электрического слоя основана на представлениях немецко-американского физика Отто Штерна, который развил в 1924 г. уже существовавшие теории Гельмгольца-Перрена (1879 г.) и Гуи-Чепмена (1910-1913) [5, 22, 23].

В представлении Гельмгольца и Перрена двойной электрический слой подобен плоскому конденсатору, внутренняя обкладка которого находится в твердой фазе, а внешняя – в жидкости параллельно поверхности ядра на расстоянии порядка диаметра иона. Потенциал электрического поля внутри *ДЭС* φ в этом случае линейно уменьшается с увеличением расстояния от поверхности r (см. рисунок 1.2А). Гуи и Чепмен предложили другую модель, согласно которой противоионы, благодаря тепловому движению, образуют вблизи твердой поверхности ядра диффузную *ионную атмосферу*. Уменьшение электрического потенциала *ДЭС* φ с увеличением расстояния r в этом случае происходит нелинейно (см. рисунок 1.2Б).

Штерном были внесены в теорию *ДЭС* два новых представления: о конечных размерах ионов и о специфической адсорбции ионов. Он предложил считать слой противоионов состоящим из двух частей: внутренней (плотный адсорбционный слой противоионов, слой Гельмгольца) и внешней (диффузный слой, так называемый слой Гуи)

[5, 22, 23] (см. рисунок 1.3). В адсорбционном слое часть противоионов находится на расстояниях порядка диаметра иона от поверхности ядра.

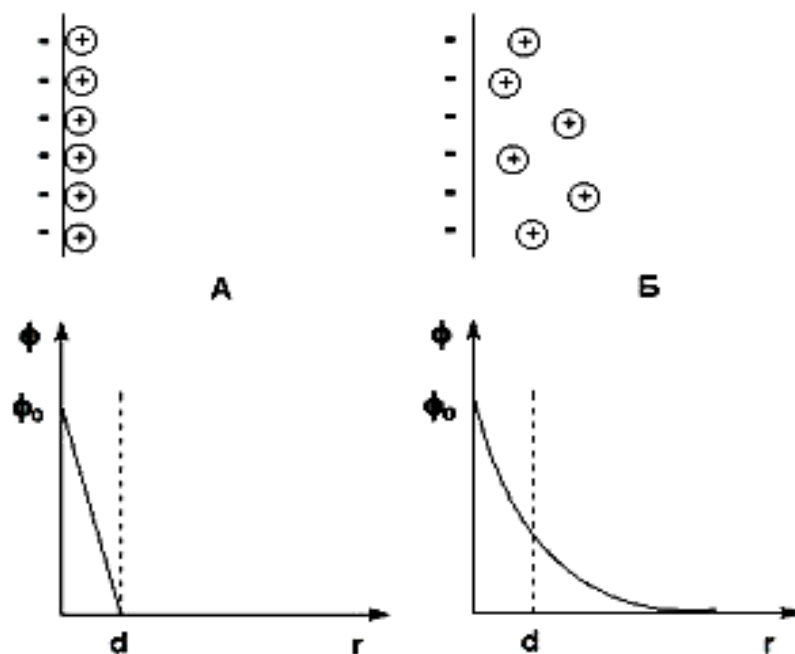


Рисунок 1.2 – Строение ДЭС: А – по Гельмгольцу, Б – по Гуи и Чепмену. Вверху – схема расположения противоионов, внизу – зависимость потенциала от расстояния.

Теория Штерна учитывает специфическую (химическую) составляющую адсорбции ионов на поверхности раздела фаз, которая оказывает существенное влияние на изменение потенциала. Потенциал диффузной части двойного электрического слоя как раз и называют электрокинетическим потенциалом или ζ (*дзета*) потенциалом. Теория Штерна распространяется не только на твердые частицы с четко выраженной границей раздела фаз, но и на системы, в которых граница раздела фаз размыта, например, на волокна, набухшие в водных растворах, или даже при отсутствии поверхности раздела, что характерно для растворов белков и полиэлектролитов. Также вместе с противоионами в диффузной части ДЭС могут находиться ионы одного знака с противоионами, которые называют коионами. Толщина диффузного слоя ДЭС в зависимости от свойств и состава системы может составлять от нескольких нанометров до сотен микрометров.

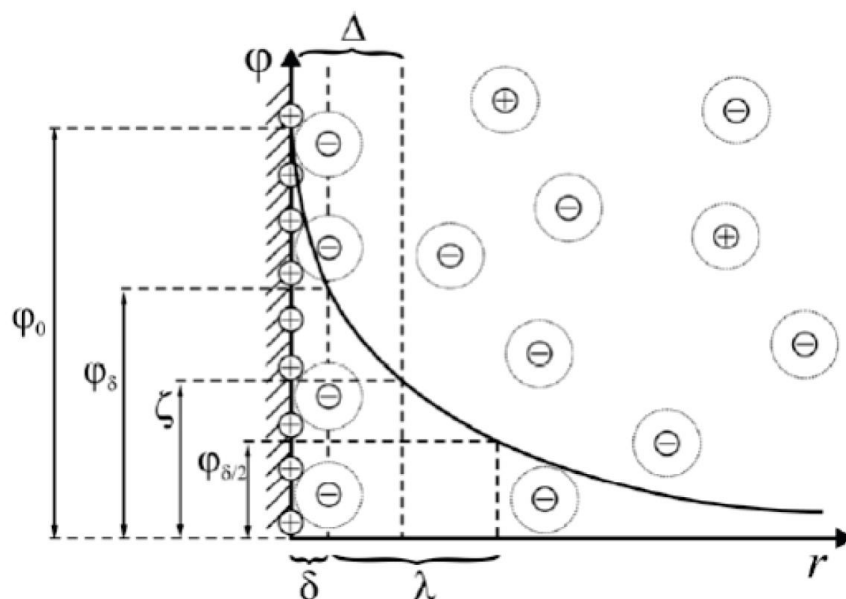


Рисунок 1.3 – Структура ДЭС и изменение потенциала в зависимости от расстояния от поверхности [23].

В случае решеток силикатного типа двойной электрический слой формируется за счет поверхностной диссоциации вещества твердой фазы [23]. На поверхности силикатов возникает двойной электрический слой с внутренней обкладкой, состоящей из $\equiv\text{SiO}^-$. Потенциалопределяющими в этом случае будут ионы, влияющие на степень диссоциации SiOH -групп, а именно: H^+ и OH^- . Так как оксид и гидроксид кремния обладают ярко выраженными кислотными свойствами, при pH выше *изоэлектрической точки* (pH *изоэлектрической точки* (pH_{iso}) – это то значение pH , при котором данное вещество не диссоциирует: $\text{pH}_{iso} \text{SiO}_2 = 2$, его поверхность заряжена отрицательно. *Изоэлектрической точкой (ИЭТ)* называют состояние системы с нулевым ζ – потенциалом.

В анодных же оксидах алюминия и пористых оксидах циркония специфическая адсорбция ионов электролита на поверхности стенок пор при нейтральных и низких pH , которая не сопровождается выделением в раствор эквивалентного числа других ионов того же знака, приводит к тому, что твердая фаза приобретает положительный электрический заряд. В результате вблизи поверхности под действием сил электростатического притяжения группируется эквивалентное число ионов с противоположным зарядом, т.е. образуется двойной электрический слой [24].

Для амфотерных оксидов и гидроксидов, например для гидроксида алюминия, значительно влияние pH среды на изменение и знака заряда поверхности: так, в кислой и нейтральной средах гидроксид алюминия ($pH_{iso} = 7,6 \div 8,2$) имеет положительно заряженную поверхность, а в щелочной среде (при $pH > pH_{iso}$) она приобретает отрицательный заряд.

1.2.2.2 Потенциалы ДЭС

В пределах ДЭС существует электрическое поле, интенсивность которого характеризуется определенным значением потенциала. На рисунке 1.4 приведены следующие потенциалы в пределах ДЭС:

- термодинамический потенциал поверхности φ_0 – это полный скачок потенциала между серединой твердой фазы и точкой в глубине раствора. Он характеризует скачок потенциала на поверхности раздела фаз.
- потенциал адсорбционного слоя φ_δ -потенциал, возникающий на границе адсорбционного слоя с диффузионным слоем (т.н. потенциал Штерна).

В основном два параметра количественно определяют строение ДЭС: *электрический потенциал поверхности φ_0* , определяемый поверхностной плотностью заряда s , и *эффективная толщина δ* , определяемая расстоянием от поверхности, на котором существует влияние ДЭС. Поскольку поверхность частицы реально находится в области с резко изменяющимся ионным составом, определение (не говоря уже об измерении) поверхностного потенциала чрезвычайно затруднено. Однако частный случай определения потенциала в приповерхностном слое (так называемого электрокинетического потенциала или ζ - потенциала) часто используется в исследованиях устойчивости коллоидных систем.

ζ - (*дзета*) потенциал возникает на границе скольжения, вызванной смещением фаз относительно друг друга на границе скольжения под влиянием электрического поля. Он характеризует падение потенциала в диффузной части двойного слоя, где уже потеряна прочная связь между поверхностью и ионами. Граница скольжения не всегда совпадает с

плоскостью максимального приближения и может быть расположена на большем, чем δ , расстоянии Δ от поверхности. В общем случае ζ - (*дзета*) потенциал составляет часть φ_0 -потенциала и всегда меньше потенциала адсорбционного слоя φ_δ . Разница между ζ - и φ_0 -потенциалами тем больше, чем меньше протяженность диффузной части *ДЭС*. Таким образом, все факторы, влияющие на толщину *ДЭС*, изменяют значение ζ - потенциала, знак которого определяется знаком заряда противоионов, а значение которого зависит от числа некомпенсированных на поверхности скольжения зарядов адсорбционного слоя. Если все противоионы *ДЭС* окажутся в адсорбционном слое, то произойдет полная компенсация слоя противоионов (суммарный электрический заряд на поверхности станет равным нулю) и ζ - потенциал станет равным нулю (*ИЭТ*). Важно отметить, что ζ - потенциал - величина менее определенная, чем φ_δ , но в отличие от него она является измеряемой с помощью электрокинетических явлений, используя специальные приборы, например, ZetaPlus – анализатор дзета-потенциала частиц в водной среде.

Увеличение концентрации электролитов, как правило, сопровождается уменьшением абсолютной величины электрокинетического потенциала, при этом воздействие электролитов выражено более резко, тогда, когда выше заряд противоионов [22]. На дзета-потенциал влияют и другие факторы, такие как *pH*, ионный заряд, вязкость и другие. ζ - потенциал как мера электрокинетического потенциала коллоидных частиц не измеряется напрямую, а вычисляется путем моделирования из экспериментальных данных и рассчитывается из результатов электрокинетических измерений, которые осуществляются при электрофорезе – исследовании движения заряженных частиц в электрическом поле [25].

Величина ζ - потенциала может быть вычислена по уравнению Гельмгольца-Смолуховского [23], измеряя скорость электрофоретического переноса:

$$\zeta = \frac{\eta \times U_0}{\varepsilon \times \varepsilon_0 \times E} \quad (1.6)$$

где η – вязкость жидкости, U_0 – линейная скорость движения частиц, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная), ε – диэлектрическая проницаемость среды, E – напряженность внешнего электрического поля.

Методика определения электрофоретической скорости сводится либо к непосредственной регистрации скорости движения частицы в электрическом поле в плоской камере под микроскопом, либо скорости перемещения границы золя с «боковой жидкостью» в градуированной U-образной трубке [23].

ζ - потенциал характеризует величину электрического потенциала, создаваемого поверхностью твердого тела на границе диффузного слоя. ζ - потенциал, отражая свойства ДЭС, характеризует природу фаз и межфазного взаимодействия. Определяемые с помощью электрокинетических явлений (электрофореза и электроосмоса) знак и значение ζ - потенциала широко используются для характеристики электрических свойств поверхности.

Часто полагают, что плоскость скольжения совпадает с границей, разделяющей слой Гельмгольца и диффузный слой. При этом считают, что ζ - потенциал равен, так называемому, Штерновскому потенциалу φ_d (потенциале в адсорбционном слое (слое Штерна)). В качестве примера может быть определение изоэлектрической точки ($pH_{изт}$) при нулевом значении ζ - потенциала. Однако в более общем случае можно представить, что плоскость скольжения проходит в диффузном слое достаточно далеко от поверхности, где и проводятся все измерения.

что в настоящее время в современной науке о материалах и технике широко востребованы пористые и наноразмерные материалы и системы, благодаря наличию развитых пор и каналов различного размера, высокоразвитой поверхности, малому размеру частиц наличию кислотных и основных центров и специфических функциональных ионообменных групп. Они уже получили признание в качестве гетерогенных катализаторов различных реакций, подходящих носителей для каталитически-активных органических и биоорганических групп и ферментов, а также адсорбентов крупных и мелких молекул.

В настоящее время общепринятых и легко осуществимых методик измерения потенциала Штерна для пористых и наноразмерных систем не существует, поэтому любая возможность экспериментального определения этой величины рассматривается исследователями с большим интересом.

1.2.3 Традиционные методы определения электростатических и кислотно-основных свойств оксидных и ионитных материалов

Важными электроповерхностными характеристиками неорганических оксидов на границе с жидкой фазой являются константы поверхностных реакций, адсорбционные потенциалы потенциалопределяющих ионов (H^+ и OH^-) и ионов фонового электролита, величины электрических зарядов и поверхностная проводимость. Основными методами определения являются адсорбция потенциалопределяющих ионов методом динамического потенциометрического титрования [26, 27] и адсорбция красителей [28]. Электрокинетический потенциал исходных и модифицированных красителем частиц принято определять методом ультрамикрорефореза в двух вариантах: измеряя ζ -потенциал с помощью «Zetasizer» и измеряя электрофоретическую подвижность частиц в модифицированной ячейке Абрамсона [23].

Кроме *ИЭТ* для оксидной поверхности большое значение имеет *точка нулевого заряда (ТНЗ)* – значение *pH*, при котором суммарный поверхностный заряд равен нулю, что соответствует равенству величин адсорбции ионов H^+ и OH^- . Определение величин *pH_{ТНЗ}* и *pH_{ИЭТ}*, а также их зависимости (или независимости) от концентрации и вида электролита имеет важное значение, так как позволяет судить не только о состоянии поверхности оксида (например, о присутствии поверхностных примесей), но и о характере взаимодействия ионов фонового электролита с поверхностью, то есть об их специфичности. Электролит называется индифферентным для которого *pH_{ТНЗ} = pH_{ИЭТ}* и не зависит от концентрации фонового раствора [22, 23].

В рамках современных представлений о процессе зарядки оксидной поверхности в растворах электролитов эта ситуация может наблюдаться в том случае, когда специфической адсорбции ионов фонового раствора не происходит [29], или когда адсорбционные потенциалы катионов и анионов фонового электролита равны между собой [30-32]. Бóльший адсорбционный потенциал катиона ($|\Phi^+|$), по сравнению с анионом ($|\Phi^-|$), вызовет смещение *ТНЗ* в кислую, а *ИЭТ* – в щелочную область, при $|\Phi^-| > |\Phi^+|$ *ТНЗ* сместится в щелочную область, а *ИЭТ* – в кислую (по сравнению с

индифферентным электролитом) [31-33]. Величина смещения *ТНЗ* и *ИЭТ* возрастает с увеличением концентрации специфически сорбирующегося иона.

Существует большое количество работ, посвященных изучению границы раздела оксид – раствор электролита, в том числе и для исследованных нами оксидов кремния, титана, алюминия и циркония [26, 28, 29, 31, 32, 34]. Оказалось, что для частиц аэросила (SiO_2) изоэлектрическая точка (*ИЭТ*) $pH_{ИЭТ} = 3,5$ на фоне 10^{-3} и 10^{-2} М растворов NaCl и смещается до $pH_{ИЭТ} = 4,3$ на фоне 10^{-1} М раствора NaCl , по-видимому, вследствие специфической адсорбции ионов Na^+ в плотном слое. Это согласуется с ненулевым значением адсорбционного потенциала Na^+ , полученным из адсорбционных измерений. Для оксида титана на фоне 10^{-3} и 10^{-2} М растворов NaCl $pH_{ИЭТ} = 6,5 \pm 0,1$, а на фоне 10^{-1} М раствора NaCl $pH_{ИЭТ}$ находится в интервале $6,8 \div 7,0$. Полученные для частиц TiO_2 результаты подтверждают выдвинутое при исследовании адсорбции потенциалопределяющих ионов предположение о наличии на поверхности частиц катионных примесей. Сопоставление полученных результатов показывает также, что наблюдаются обычные для оксидных поверхностей закономерности: значения $|Z^S|$ растут по мере смещения от *ИЭТ* [26]. Модификация поверхности аэросила и TiO_2 красителем оксазином-1 в равновесном растворе оксазин-1 + 10^{-2} М NaCl приводит, в соответствии с теоретическими представлениями, к смещению положения *ИЭТ* в щелочную область за счет специфической адсорбции органического катиона. Отметим, что значение pH равновесной суспензии частиц SiO_2 составляло 5,65, а для суспензии TiO_2 – 6,33. Для поверхности SiO_2 , в соответствии с результатами измерений адсорбции красителя, это смещение больше и составляет 1,5 единицы pH , тогда как для поверхности TiO_2 , для которой величина адсорбции на порядок меньше, смещение *ИЭТ* составляет 0.6 единиц pH .

В [28] с целью изучения электроповерхностных и кислотно-основных свойств гидратированных оксидов циркония и алюминия были использованы метод потенциометрического титрования и спектрофотометрического определения поглощения индикаторов Гаммета. Исследовано влияние состава сорбента на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия с разными соотношениями исходных солей на характер и интенсивность специфической сорбции. Установлено, что все образцы, кроме сорбента на

основе исходного гидратированного оксида алюминия, характеризуются специфической сорбцией, о чем свидетельствует сдвиг точки нулевого заряда ($TНЗ$) в область значений поверхностного заряда $\sigma \neq 0$, вызванный наличием примесей ионов аммония и хлора. Методами фотометрии и потенциометрического титрования установлено, что сорбенты на основе гидратированного оксида циркония проявляют амфотерные свойства и могут в широком диапазоне pH поглощать как катионы, так и анионы, показывая близкие значения точки нулевого заряда вблизи $pH = 7$ и обладая широким спектром кислотно-основных центров. Вместе с тем точка нулевого заряда сорбента на основе гидратированного оксида алюминия существенно отличается от других образцов ($pH_{TНЗ} = 3,6$), что свидетельствует о преимущественной сорбции катионов в широком спектре pH . Установлено, что изменение состава сорбентов на основе смеси гидратированных оксидов циркония и алюминия незначительно влияет на положение $TНЗ$, однако влияет на протекание специфической сорбции на поверхности образцов.

Ионообменные смолы (иониты) в полярных растворителях способны к диссоциации. При этом катиониты ионизируют с образованием низкомолекулярных катионов, а аниониты - с образованием подвижных низкомолекулярных анионов. Хотя ионит остается нерастворимым, тем не менее он находится в равновесии с раствором. Иониты обладают многими свойствами, аналогичными свойствам растворимых полимерных кислот и оснований [35-38]. В частности, они могут титроваться обычными основаниями и кислотами, на что впервые указал Гриссбах [39]. На этом свойстве основан метод потенциометрического титрования ионитов, дающий наиболее полную характеристику ионогенных групп и являющийся в настоящее время основным и общепризнанным методом определения констант ионизации функциональных групп [35, 38]. Кривые титрования, выражающие зависимость величины pH раствора от количества добавленной щелочи или кислоты, позволяют определить максимальную обменную емкость ионита и сделать качественные заключения о значении константы ионизации K (показателя константы ионизации pK) активных групп. Полифункциональный ионит, также как и полифункциональный растворимый полиэлектролит, можно легко отличить от монофункционального по нескольким скачкам на кривых титрования и установить долю групп с различными значениями pK в общей обменной емкости ионита.

Б.П. Никольский в [40] предложил следующую классификацию ионитов по значению pK их ионогенных групп в водородной (катиониты) или гидроксильной (аниониты) формах и, следовательно, по степени диссоциации функциональных групп:

- 1) иониты (катиониты и аниониты), проявляющие свойства сильных кислот и оснований, - сильнокислотные катиониты ($pK_a < 2$) и сильноосновные аниониты ($pK_b < 1$);
- 2) иониты (катиониты и аниониты), проявляющие свойства слабых кислот и оснований, - слабокислотные катиониты ($pK_a \geq 4$) и слабоосновные аниониты ($pK_b \geq 4$);
- 3) иониты смешанного типа, проявляющие одновременно свойства и сильной слабой кислот или сильного и слабого основания;
- 4) иониты, обменная емкость которых непрерывно возрастает по мере повышения pH (для катионитов) и pOH (для анионитов) в широком интервале значений.

Многие авторы, например Н.Г. Полянский [36], называют величину K (pK) надежной количественной характеристикой кислотно-основных свойств слабокислотных катионитов и слабоосновных анионитов. Для сильнокислотных катионитов и сильноосновных анионитов можно оценить только верхнюю границу значения K (pK) [38].

Кривые потенциометрического титрования катионитов и анионитов напоминают по форме кривые титрования растворимых кислот и оснований. Однако имеются и существенные отличия, обусловленные тем, что противоионы ионитов, реагирующие с титрантом, находятся в твердой фазе, а не в растворимом полимерном клубке [36].

Во-первых, начальное значение pH при титровании катионитов выше и при том тем выше, чем слабее кислота. Соответственно, начальное значение pH при титровании анионитов тем ниже, чем слабее титруемое основание. Это связано с тем, что ионы $H^+(OH^-)$ в этих случаях почти исключительно находятся в катионите (анионите).

Во-вторых, кривые потенциометрического титрования ионитов в водных растворах идут гораздо более полого, а скачки pH вблизи точки эквивалентности обозначаются менее четко, чем при титровании растворимых кислот и оснований. Добавки нейтральной

соли, например, NaCl или KCl, выправляют этот дефект, снижая к тому же потери титранта за счет доннановского распределения [41].

В-третьих, в отличие от растворимых кислот и оснований, свойства ионита существенно изменяются в результате повышения суммарного заряда фиксированных ионов и изменения набухаемости при добавлении каждой порции титранта. В результате отрыв следующих противоионов затрудняется и кислотно-основные свойства ионитов по мере увеличения нейтрализации ослабевают. По этой причине константа ионизации слабоосновных анионитов и слабокислотных катионитов не является постоянной величиной, как в случае мономерных кислот и оснований, и зависит от степени диссоциации функциональных групп.

Ф. Гельферих в своей монографии [38] отмечает, что кривые титрования не позволяют количественно определять значения pK активных групп.

Для количественных расчетов этой величины при титровании ионитов многие авторы применяют уравнение

$$pK = pH_i \pm \lg[(1-\alpha)/\alpha], \quad (1.7)$$

где pH_i – показатель кислотности в фазе ионита, α – соответствует степени нейтрализации ионита для слабокислотных катионитов и слабоосновных анионитов, т.е. доле активных нейтральных групп на разных стадиях титрования, знак «+» относится к катионитам, а знак «-» – к анионитам [36]. Применительно к обычным мономерным кислотам и основаниям оно называется уравнением Гендерсона-Хассельбаха.

Нахождение pK из уравнения (1.7) требует знания величины pH в ионите как функции состояния насыщения и количества сорбированных катионов Ca^{2+} индифферентной соли (катионитом) и анионов Ap^- (анионитом). В [42] было установлено, что pH в ионите не совпадает со значением этой величины в растворе. Для определения величины pK обычно используется уравнение, которое, например, для слабокислотных катионитов выглядит так [43]:

$$pK_a = pH \pm \lg [(1-\alpha)/\alpha] + \lg[a_{Ca^{2+}}/a_{Ca^{2+}}], \quad (1.8)$$

где pK_a - константа ионизации слабокислотного катионита; pH - показатель кислотности равновесного раствора; $a_{Cat^{2+}}$, $a_{Cat^{2+}}$ - активности катионов соли в фазе ионита и в равновесном растворе, соответственно.

Оно было выведено, предполагая, что отношение $[Cat^+] / [H^+]$ в растворе и в ионите одинаково, и применяя условие доннановского равновесия к диализуемым ионам системы, состоящей из катионита и добавленной к нему перед титрованием индифферентной соли Cat^+An^- .

Для приближенных практических расчетов обычно ограничиваются так называемой кажущейся константой ионизации K_k (показателем кажущейся константы ионизации pK_k)

$$pK_k = pH \pm \lg [(1-\alpha)/\alpha], \quad (1.9)$$

которую нетрудно найти по легко определяемому pH внешнего раствора и степени нейтрализации ионита α .

В большинстве же случаев значения pK_k ионитов определяют из уравнения

$$pK_k = pH \pm n \times \lg [(1-\alpha)/\alpha], \quad (1.10)$$

где n – константа.

Если $n = 1$, а pH относится к фазе ионита, то уравнение (1.10) превращается в уравнение (1.7). Исследование зависимостей pH от величины $\lg [(1-\alpha)/\alpha]$ для поликислот показало, что между этими величинами существует линейная зависимость, но тангенс угла наклона n отличается от 1. Формула (1.10) рассматривалась Керном [44] как эмпирическое уравнение. В работе Качальского и Спитник [45] была подтверждена применимость этого уравнения для описания кривых потенциометрического титрования поликислот в водных и диоксан-водных средах, смесей моно- и поликислот, а также полиосновных кислот (на примере полиаллил ацетатомалеиновой кислоты), а само оно было названо обобщенным уравнением Гендерсона-Гассельбаха. В работе [45] это уравнение впервые было применено к анионообменникам, содержащим группы четвертично аммониевого основания $\equiv N^+$ в гидроксоформе. Их полистиролдивинилбензолные матрицы содержали 6 % ДВБ в качестве сшивающего

агента. В более поздней работе [46] Грегор подтвердил применимость уравнения (1.10) к определению pK_k ионообменных смол на основе метакриловой кислоты. Позже это уравнение стали называть либо модифицированным уравнением Гендерсона-Хассельбаха, либо просто уравнением Гендерсона-Хассельбаха [47].

Величину pK_k кроме показателя кажущейся константы ионизации также называют показателем усредненной константы диссоциации и константы диссоциации при половинной диссоциации ионита [48]. Четкой связи этой величины с другими физически определенными величинами не установлено. Тем не менее ее применяют в качестве меры кислотности (основности) ионитов, подразумевая, что эта величина должна иметь нечто общее с показателем константы диссоциации(ионизации) pK . Что касается величины n , то ее физический смысл многократно обсуждался в литературе по ионному обмену [48]. Так, Грегором в [46] было отмечено, что n зависит от строения полимерной матрицы и природы противоиона. Он выдвинул модель, в рамках которой этот параметр интерпретировался как мера отклонения системы от идеальности при ионизации поликислоты (за идеальную принята ионизация мономерных кислот, для которых $n=1$). С другой стороны, электростатические модели рассматривают параметр n как меру дополнительной свободной энергии, которую нужно подвести к макромолекуле для выполнения работы по отрыву протона от отрицательно заряженного полииона [49]. Более конкретной связи этого параметра с физически понятными величинами также установлено не было.

Величина pK кроме степени ионизации функциональных групп (α) зависит также от многих других факторов, например, от природы функциональной группы, строения матрицы и степени сшивания ионитов с одготипными активными группировками, диэлектрической проницаемости внешнего раствора, природы титранта, температуры, концентрации индифферентного электролита и закомплексованности ионами переходных металлов [36]. Так, с увеличением содержания кросс-агента набухаемость ионита уменьшается. Соответственно понижается и диэлектрическая проницаемость ионита, вызывая ослабление диссоциации и катионитов (уменьшение K_a (увеличение pK_a)), и анионитов (уменьшение K_b (увеличение pK_b)) [46,50]. Влияние комплексообразования некоторых ионов переходных металлов с функциональными группами катионитов на величину их pK_a было показано в работах [51,52]. Связывание в комплексе

ионизированных функциональных групп катионитов из-за отрицательного индуктивного эффекта, вызванного присоединением катионов металла-комплексообразователя, уменьшает энергию связи водорода с кислородами карбоксильных и фосфоновых групп. В результате, энергия, затрачиваемая на разрыв связи анкерных ионов с водородом уменьшается, кислотность протонированных групп возрастает (pK_a уменьшается) [53]. При увеличении концентрации индифферентного электролита (например, какой-нибудь соли) во внешнем растворе в 10 раз значение pK ряда исследуемых ионитов [54, 55] снижается примерно на 1.

Ограничения эмпирически полученного уравнения (1.10) заключаются в том, что оно содержит 2 параметра с неясным физическим смыслом pK_k и n , зависящие не только от природы полимеров, но и от условий титрования. Отсюда следует, что сравнительное изучение различных ионитов необходимо осуществлять при постоянной (и не изменяющейся в процессе титрования) ионной силе внешнего раствора с использованием одного и того же титранта. В уравнении (1.10) также остаются неучтенными специфические силы взаимодействия участвующих компонентов и влияние электрического потенциала фиксированных ионов [38].

Многих исследователей не удовлетворяло использование кажущихся констант ионизации (K_k) в качестве кислотно-основных характеристик ионитов. Они стремились определять истинные (термодинамические) константы ионизации. Интересны два подхода [36]. Один из них, основанный на применении теории сильных электролитов к нейтрализации линейных [45] и трехмерных [56] полиэлектролитов, дает при разных концентрациях электролитов близкие значения констант ионизации, но не учитывает специфики ионитов, связанной с особенностями строения пространственной сетки. Более глубоким является второй подход, учитывающий влияние не только доннановского распределения, но и изменения энергии системы за счет электростатического взаимодействия фиксированных ионов и вызываемого им изменения конфигурации цепей полимера. Первоначально этот подход был применен Михаэли и Качальским [56] к сильнонабухшим гелям, т.е. к слабосшитым полимерам. Впоследствии он был распространен Густафсоном [57] и Чаттерджи [58] на катиониты со средним содержанием кросс-агента. Одним из объектов исследования служили смолы Амберлит IRC-50

(сополимеры метакриловой кислоты и ДВБ) с 1 и 5 % ДВБ. В основу теории Качальского положена модель матрицы, состоящей из переплетающихся цепей, каждая из которых содержит n стержнеобразных мономерных звеньев и присоединенных к ним n активных групп. Фиксированные ионы этих групп интенсивно притягивают противоионы и их активность уменьшается. Соседние фиксированные ионы отталкиваются друг от друга, что приводит к выпрямлению цепей, т.е. к увеличению набухаемости геля [59]. Эти факты учитываются введением в уравнение зависимости pH внешнего раствора от степени нейтрализации специального поправочного, так называемого электростатического члена, рассчитываемого с помощью статистической термодинамики. В окончательном виде уравнение Качальского, содержащее «идеальный», электростатический и «доннановский» члены, имеет вид [43]:

$$pH = pK_0 - \lg [(1-\alpha)/\alpha] + 0.4343/RT(\delta F_e/\delta\alpha)_{nH^+,h} + \lg(a_{Na^+} / a_{Na^+}), \quad (1.11)$$

где pK_0 - показатель истинной константы ионизации; R - универсальная газовая постоянная; T - абсолютная температура; $(\delta F_e / \delta\alpha)_{nH^+,h}$ - член, характеризующий изменение электростатической свободной энергии; a_{Na^+} , a_{Na^+} - активности катионов Na^+ в фазе ионита и в равновесном растворе соответственно.

Как показано в [57], вычисленные значения истинной константы ионизации (K_0), почти не зависят от степени нейтрализации ионита, содержания кросс-агента в нем и ионной силы раствора. В этом обычно усматривали доказательство правомерности теории Качальского и его последователей. Однако, она опирается на ряд произвольных предположений [43], к тому же ее использование связано с очень трудоемкими и не всегда достаточно точными определениями количества необменного электролита, длины полимерной цепочки и набухаемости полимера. В силу присущих ей ограничений теория Качальского неприменима к ионитам со значительным содержанием кросс-агента.

В серии своих работ [60-62] В.С. Солдатов ставит под сомнение применимость величин pK (у Солдатова - pK_d) и pK_k в качестве критериев кислотности ионита. Он считает, что рассчитать эту величину из прямых экспериментальных данных нельзя, так как ни pH , ни степень диссоциации функциональных групп в фазе ионита (α) недоступны экспериментальному определению, а в формальном расчете $K(K_d)$ по уравнению (1.9) и K_k по эмпирическому уравнению (1.10) вместо степени диссоциации α , применяется

эквивалентная доля противоиона, замещающего ион $H^+(OH^-)$ в процессе нейтрализации ионита x_i , равная степени его нейтрализации, вместо активности H^+ ионов в фазе ионита используется его активность в фазе раствора. В качестве критерия кислотности он предлагает использовать показатель кажущейся константы равновесия одного из процессов с участием $H^+(OH^-)$ ионов ($pK_{(exp)}$) - величину, рассчитанную из прямых экспериментальных данных и отражающую изменения кислотной силы ионита в зависимости от степени нейтрализации [60].

В работе [60] выведены уравнения связи констант модифицированного уравнения Гендерсона-Хассельбаха (1.10) pK_k и n с константами равновесия ионного обмена и, тем самым, раскрыт их физический смысл. Это стало возможным в рамках модели ионообменных равновесий, объясняющей зависимость свойств ионообменных систем (в частности, кажущихся констант равновесия обмена K) от ионного состава ионита наличием в ионите обменных мест, различающихся числом ближайших соседей и локальным составом их ближайшего окружения [63, 64]. В частности, в случае линейности зависимости $lgK_{(exp)} = F(\alpha)$ при регулярном обмене, уравнение связи pK_k с $pK_{(exp)}$ выглядит так:

$$pK_k = 1/2 (pK_{0(exp)} + pK_{1(exp)}), \quad (1.12)$$

где $pK_{0(exp)}$, $pK_{1(exp)}$ - показатели кажущихся констант равновесия обмена при условии $\alpha \rightarrow 0$ и $\alpha \rightarrow 1$, соответственно. В этих условиях pK_k модифицированного уравнения Гендерсона-Хассельбаха (1.10) равен среднему арифметическому из показателей кажущихся констант равновесия.

Вторая константа в уравнении (1.10) n была найдена в [61]. Он полностью определяется константами обмена элементарных равновесий $pK_{(exp)}(i-j, j)$ и оказывается зависимой от того, насколько меняется кажущаяся константа обмена при изменении диссоциации ионита от нулевой до полной ($\Delta pK_{(exp)} = pK_{1(exp)} - pK_{0(exp)}$). Как отмечает автор, константа n является мерой отклонения системы от идеальности: $n = 1$ соответствует идеальному процессу, $n > 1$ - неидеальному; чем больше n , тем больше отклонения от идеальности. Этот вывод согласуется с трактовкой физического смысла константы n , предложенной Грегором в [46].

Используя новый подход к описанию процесса нейтрализации ионита как равновесный обмен иона водорода (гидроксила) на противоион, и новые параметры кислотной силы ионитов, в работах [62, 64] получено уравнение зависимости pH раствора от степени нейтрализации ионита и концентрации фонового электролита. Совместно с условием массобаланса, оно использовано для более точного расчета кривой потенциометрического титрования катионита КБ-2. Неизбежным недостатком критерия, по мнению автора, является его зависимость, кроме степени нейтрализации ионита и температуры, также и от природы контр- и коионов раствора и их суммарной концентрации. Поэтому необходимо стандартизовать условия определения этого параметра (выбрать конкретный фоновый электролит, его концентрацию и температуру). В большинстве случаев выбираются стандартные условия определения критерия кислотности 1 М раствор NaCl при 25°C. Вторым недостатком $pK_{(exp)}$ как критерия кислотности является неопределенность вида ее зависимости от степени нейтрализации x_i (α). Поэтому дополнительно нужно выбирать вид функции, аппроксимирующей зависимость $pK_{(exp)}=F(x_i)$. Среди достоинств можно назвать применимость предложенных параметров кислотной силы и к сильно (полностью) диссоциирующим ионитам.

Резюмируя вышесказанное, можно отметить, что:

1. Традиционные методики определения кислотно-основных характеристик ионитов основаны на фиксации изменений в растворе, контактирующем с ионитом.
2. В основе уравнений для их определения лежит ряд произвольных допущений, основным из которых является предположение о равенстве концентраций растворимых компонентов в фазе ионита и в равновесном растворе.
3. Предложенные характеристики кислотной силы ионитов либо имеют неясный физический смысл и проявляют зависимость от различных факторов (например, pK_k и n), либо являются физически понятными величинами и более правильно описывают кислотно-основные свойства ионитов, но их расчет сложен и трудоемок (в случае $pK_{0(exp)}$, $pK_{(exp)}$).

1.3 Молекулярные зонды и метки для проведения локальных измерений pH и исследования электростатических характеристик

Измерение концентрации протонов, обозначаемое как pH , имеет фундаментальное значение для многих химических и биохимических процессов – от неорганического катализа, процессов комплексообразования и адсорбции больших и малых молекул до биохимии живых систем, включая жизнедеятельность клеток и клеточных органелл и *in vivo* исследования лабораторных животных [65, 66].

Экспериментально наиболее распространенный аналитический подход к измерениям pH основан на применении электрохимических электродов [67,68]. Хотя электрометрические методы считаются «золотым стандартом» в измерении pH , особенно с широким применением микроэлектродов [69,70] их главным недостатком являются большие размеры электродов и невозможность введения их в мелкие структуры, такие как клеточные органеллы, модельные мембранные и структуры, поры неорганических материалов, зерна и мембраны полиэлектролитов и т.д. для измерения локальных значений pH . Эти и другие проблемы могут быть решены с помощью молекулярных зондов и меток, которые чувствительны к изменениям pH в месте их локализации.

Идея введения молекулярного зонда и «пришивания» молекулярной метки, например, к биологической системе была четко сформулирована в предложенном Барром и Кошландом методе «репортерных групп» [71]. По их мнению, такие группы должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Они должны представлять собой частицы, чувствительные к ближайшему окружению. При введении их в определенные участки исследуемой системы, они сообщают об изменениях их ближайшего окружения через соответствующий детектор.
2. Физические свойства, которые позволяют наблюдать за репортерными группами, должны быть уникальными или резко отличаться от свойств исследуемой системы.
3. Дополнительным требованием к любой репортерной группе является то обстоятельство, что при введении зонда исследуемая система должна испытывать лишь небольшое возмущение или не испытывать его вообще.

Межфазные явления и локальные эффекты протонирования играют большую роль в химии гетерогенных систем. Эти факторы становятся еще более важными для реакционной способности химических соединений в нанометровом диапазоне. Например, считается, что состояние поверхности в сочетании с исключительно большой площадью поверхности существенно влияют на исключительную каталитическую активность наночастиц и других наноструктурированных материалов. Другим примером является влияние наноразмерности материалов на локальную концентрацию протонов в воде, находящейся в порах таких важных катализаторов, как цеолиты и внутри инверсных мицелл и липосом. Последние структуры в настоящее время широко используются в биотехнологии, а также в медицине как носители лекарственных средств. Дальнейшая разработка таких систем требует систематического понимания явлений, происходящих на границе раздела фаз, и разработки эффективных методов измерения локальных значений pH .

В настоящее время для измерения величин pH внутри гетерогенных объектов широко распространены различные pH -чувствительные зонды и метки или просто pH зонды и метки. На их применении основаны метод флуоресцирующих индикаторов [72-79], ЯМР метод [80-84] и метод спиновых зондов и меток [85-96]. В их основе лежит влияние pH изучаемой среды на специфические характеристики спектров подобных индикаторов, такие как интенсивность флуоресценции, химический сдвиг в ЯМР спектрах и характерные параметры спектров ЭПР.

Измерение pH внутри клеток и биологических мембран с помощью молекулярных pH зондов и меток во многих работах [72,73,91,92,94] осуществлялось в ходе трансмембранного транспорта протонов, играющего исключительно важную роль в регулировании функций клетки. В этих случаях применение pH индикаторов основано на возможности их введения во внутренний объем липосом и регистрации внутренних значений pH (pH_{int}) после создания трансмембранного pH градиента, при этом можно определять кинетику изменения pH и, таким образом, поток протонов через мембрану. В [72] для измерения pH -градиента (ΔpH) вдоль фосфолипидных клеточных структур использованы такие флуоресцирующие вещества, как хинин, акридин и пиранин (8-гидрокси-1,3,6-пирентрисульфонат). Прямое определение «внутренних» pH с помощью

хинина и акридина осуществлялось как по уменьшению интенсивности щелочного (при 380 нм для хинина, при 430 нм для акридина), так и по увеличению интенсивности кислотного (при 445 нм для хинина, при 480 нм для акридина) пиков флуоресценции. В случае применения пиранина в [73] в качестве рН-чувствительного параметра была использована его интенсивность флуоресценции при 510 нм. В предложенном в [72] методе измерения внутриклеточных **pH** анализировался положительный сигнал (увеличение флуоресценции, а не тушение). При этом значения **pH** определялись измерения объема пространства, занимаемого H^+ ионами и при низких концентрациях индикатора. Флуоресцентные метки также были применены для исследования твердофазных неорганических материалов [76, 77]. Так в работах Сумоллона [76] и Торна [77] они были введены в материалы на основе диоксида кремния. Сумиллон с соавторами ковалентно присоединили рН-чувствительный антраценовый флуорофор к поверхности силикагеля [76], а Торн с соавторами осуществили иммобилизацию рН-зонда SNARF1, ковалентно «пришитого» к белкам, на мезопористых частицах кремнезема [77]. Авторы работ [78] и [79] ковалентно иммобилизовали флуоресцентные изоцианат и комплексы рутения, соответственно, к золь-гель-стеклянным пленкам для флуорометрических измерений и контроля **pH**.

В другой серии работ значения рН, например, внутри АТФ в гранулах adrenergic Chromaffin [80] и в ходе фотосинтеза внутри одноклеточной цианобактерии *Synechococcus* [81] было предложено определять по химическим сдвигам в ^{31}P -ЯМР спектрах этих объектов. Причем рН-зависимыми в случае суспензий были сдвиги неорганического фосфата P_i и *Sugar-P*, а в случае АТФ - кроме P_i , также сдвиги концевое (крайнего) фосфата (P_γ). Для суспензий в качестве стандартов для определения «внутренних» **pH** использовались химические сдвиги хорошо известных метаболитов как функции **pH**. Если же в объекте исследования изначально отсутствуют соединения, дающие спектр ^{31}P -ЯМР, то они туда вводятся извне, при этом все изменения внутри него отслеживаются по химическим сдвигам этих соединений. Так, например, в работе [82] значения рН и трансмембранного градиента ΔpH в эритроцитах крови человека были определены из калибровочных кривых, полученных в результате рН-зависимого разделения между ЯМР пиками метилфосфоната как молекулярной пробы и неорганического фосфата (P_i).

Определение химических сдвигов метилфосфоната в эритроцитах позволило оценить кажущиеся константы ионизации кислоты и сопряженного основания по модифицированному уравнению Гендерсона-Хассельбаха (1.5) [43]. В работах [83, 84] было обнаружено, что гиперполяризованные комплексы лантаноидов (III) на основе ^{89}Y и ^{19}F являются эффективными и чувствительными ЯМР-датчиками для исследования пористых твердых тел.

Несмотря на неоспоримые достоинства обоих вышеупомянутых методов, имеются и некоторые ограничения их применения. Так, использование флуоресцирующих pH зондов и меток ограничено высокой и часто неидентифицируемой чувствительностью к взаимодействию зонд (метка)-твердофазный материал, к ионной силе и типу применяемого буфера. Также флуоресцентные зонды и метки громоздки и не могут быть использованы в светонепроницаемых и темных материалах. Существенным ограничением ЯМР метода, в свою очередь, является его низкая чувствительность. Поэтому для получения хорошо разрешенных спектров ЯМР в объектах исследования приходится создавать высокие концентрации «сигнализирующего» вещества.

Хорошо известно, что метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) применяется для исследования разнообразных системы, содержащих парамагнитные центры [85, 86]. Парамагнитные центры широко распространены в природе, подавляющее число систем не содержит собственных центров. Этот недостаток не позволяет использовать достаточно информативный метод ЭПР для исследования подобных систем. Поэтому парамагнитные центры стали вводить извне, получив, таким образом, возможность применять метод ЭПР для изучения исходно непарамагнитных систем.

Парамагнитные центры, вводимые в исследуемые системы, стали называть спиновыми зондами и метками, а указанную технику – методом спинового зонда или спиновой метки [87, 97]. Метод впервые предложен Мак-Коннелом для исследования физико-химических свойств и структурно-функциональных характеристик липидных мембран и биологически важных макромолекул в середине 60-х годов. Первоначально метками называли ковалентно связанные с изучаемыми системами парамагнитные ионы или молекулы, а зондами – их же при отсутствии ковалентной связи. Однако позже от этого деления стали отказываться в связи с тем, что в зависимости от расстояния

парамагнитной частицы от изучаемого объекта как зонды, так и метки часто дают одинаковый вид ЭПР спектров (обладают одинаковой подвижностью). В качестве спиновых зондов используют, как правило, стабильные нитроксильные радикалы, форма спектров которых дает информацию об окружающей их среде [87]. Как спиновые зонды могут быть использованы и другие частицы с неспаренным электроном (ионы переходных металлов, комплексы ванадила (II) и т.д.).

Следует заметить, что изучаемые системы не обязательно должны быть оптически прозрачными, хотя чувствительность ЭПР ниже, чем у оптических методов. Одним из основных преимуществ ЭПР является отсутствие нежелательных фоновых сигналов, поэтому резонанс обнаруживается только по спиновой метке/зонду.

Еще одним преимуществом перед флуоресцентными методами является тот факт, что молекулярные размеры спиновых зондов меньше, чем у флуорофоров. И последнее, но не менее важное, ЭПР спиновых зондов и меток позволяет получать различные и, в некоторых случаях, уникальные аналитические данные по сравнению с конкурирующими методами.

Суть метода спиновых зондов (меток) заключается в следующем. В исследуемую систему вводят в качестве спиновых зондов парамагнитные молекулы, которые дают характерные сигналы электронного парамагнитного резонанса. Сигналы ЭПР спиновых зондов (меток) зависят от их молекулярной подвижности и физико-химических свойств ближайшего окружения. Поэтому, наблюдая за сигналами ЭПР молекулярных зондов, можно изучать структурные характеристики исследуемой системы и динамику происходящих в ней молекулярных процессов.

Хотя термины «спиновый зонд» и «спиновая метка» иногда используются взаимозаменяемо, многие исследования показывают различия между этими терминами. Следуя определениям, данным Берлинером [98] и Кеана [89] свободный радикал, присоединенный к другой молекуле сайт-специфическим образом, называется спиновой меткой. Спиновая метка может быть привязана к хвосту молекулы ковалентно или нековалентно за счет специфических взаимодействий. Одним из примеров первого типа взаимодействия является спиновая метка *MTSL* (S-(1-оксил-2,2,5,5-тетраметил-2,5-дигидро-1H-пиррол-3-илметилового эфира) метантио-сульфонової кислоти), который

проявляет высокую специфичность к сульфгидрильным группам и, следовательно, обычно используется для спинмечения доступных для растворителя остатков цистеина в белки. Другим примером является спиновое мечение белков. Оно предполагает замену непарамагнитных и, таким образом, не дающих сигналов ЭПР ионов металлов, таких как Zn^{2+} или Mg^{2+} , на «сигналящие» в ЭПР ионы Mn^{2+} в локальных центрах, связывающих металл или в каталитически-активных центрах. Cu^{2+} и Gd^{3+} также используются для этих целей, но не часто.

Термин «спиновой зонд» обычно относится к стабильной парамагнитной молекуле, которая либо распределена случайным образом в образце и дает информацию об объемных свойствах (например, вязкости, полярности, pH , концентрации кислорода и т. д.) или имеет преимущественную локализацию при фракционном распределении в специфическом компоненте системы. Например, ЭПР небольшого стабильного нитроксильного радикала, ТЕМРО (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил) может быть использован для изучения фазовых свойств липидных бислоев и построение фазовых диаграмм на основе распределения зонда между водной и углеводородной фазами фосфолипидных бислоев, диспергированных в воде. Часто желательно разработать спиновой зонд, который может имитировать «ЭПР-несигналящие» молекулы по размеру, форме и физико-химическим свойствам. Примером могут быть спиновые зонды 3β -доксил- 5α -холестан и 3 -доксил- 17β гидрокси- 5α -андростан, которые имитируют холестерин стероидов и андростан соответственно [90]. Также сообщалось применении ЭПР-активных имитаторов в нескольких смазочных веществах [91]. Иногда спин-меченые молекулы сами по себе могут служить в качестве спиновые зонды при изучении более крупных и/или многокомпонентных систем [92].

Затруднённое движение молекул спиновых зондов в исследуемых системах и иммобилизация спиновых меток на их поверхности приводят к появлению иммобилизованных спектров ЭПР и к изменению магнитно-резонансных параметров самих зондов. Например, в работе Луниной и др. [93] исследовали взаимодействие ряда нитроксильных радикалов с оксидными поверхностями при сорбции их из газовой фазы. Было показано, что взаимодействие молекул зонда с поверхностью зависит как от

структуры молекулы, так и от типа поверхности и изменяет его магнитно-резонансные параметры и вид спектров ЭПР.

Метод спиновых зондов остаётся информативным и в случае иммобилизации молекул зонда, как частичной, так и полной, что продемонстрировано в исследованиях на простых системах. Так, в работе [94] спиновые зонды применялись для исследования поверхностных свойств искусственных фосфолипидных мембран. Было показано, что спектры рН-чувствительного зонда, встроенного в мембрану, соответствуют сильно заторможенным движениям его молекул и изменяются с *pH* среды. Поэтому важным применением метода спинового зонда служит измерение *pH* среды внутри пор материалов.

В настоящее время метод спинового зонда успешно применяется для исследования в различных областях: химии, биологии, медицине, экологии и т.д. [89, 95-97, 99-105]. Метод применяется для исследования свойств и характеристик синтетических полимеров [106-109], водных раствора полимеров [109], ионообменных смол [110, 111], ионных жидкостей [112] силикагеля, окисей алюминия и титана, алюмосиликатов и т.д. [93, 113-118].

Особенно большое применение спиновые зонды метки нашли при исследовании биологических систем на самых разных уровнях их структурной и функциональной организации (белки и сложные белковые комплексы, биомембраны, субклеточные органеллы, клетки, ткани и органы) [104, 105, 119-122].

На рубеже 80-х и 90-х годов прошлого столетия были опубликованы работы [98, 123-127], в которых для изучения транспорта протонов были использованы стабильные рН-чувствительные нитроксильные радикалы (НР) как спиновые зонды и метки. Эти радикалы являются хорошо растворимыми в водных и органических средах с сохранением неспаренного электрона, рН чувствительность которых проявляется в их спектрах ЭПР. Более того, метки ЭПР могут быть включены в монослойные защитные наночастицы, липидные бислои и белки, создавая беспрецедентные возможности для биофизических исследований. Эти и другие исследования были освещены в обзоре [92].

Методика определения *pH* среды с использованием ЭПР нитроксильных радикалов основана на исключительной чувствительности спектров ЭПР некоторых нитроксидов

(см. рисунок 1.4), к обратимому протонированию функциональных групп, соседних с нитроксильной группой [126,127] хотя состояние ионизации более удаленных функциональных групп может также быть обнаруженным с помощью ЭПР [128].

Влияние pH на спектры ЭПР нитроксида связано с протонным обменом между радикалом R^\bullet и его сопряженной кислотой $R^\bullet H^+$ с обоими соединениями, дающими спектры ЭПР:

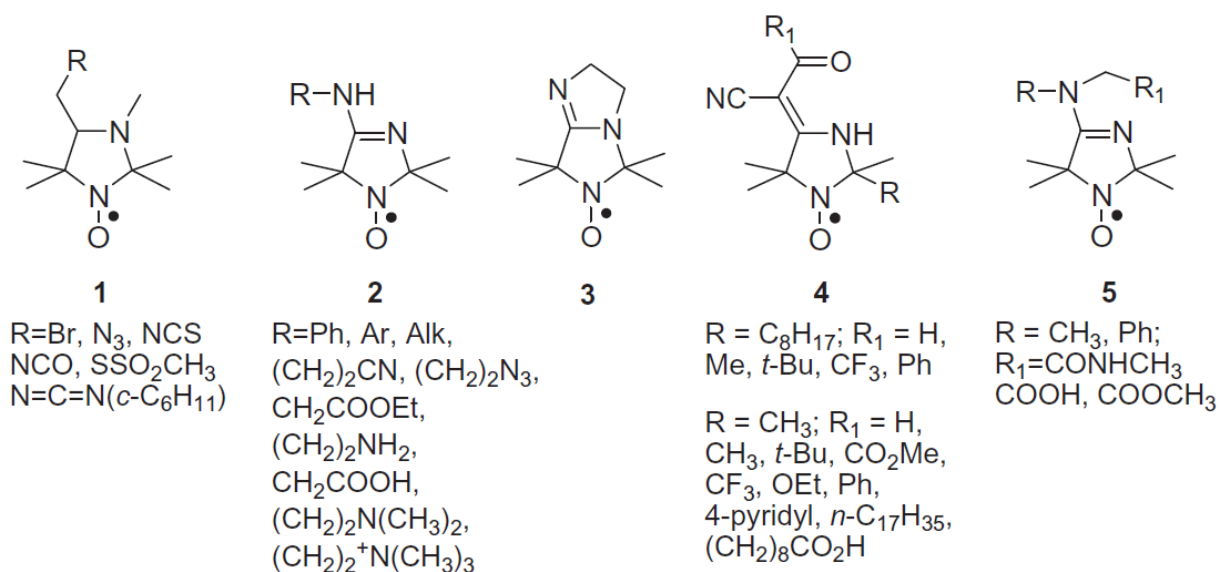


Рисунок 1.4 – Химическая структура некоторых нитроксильных радикалов (НР) с pH-зависимыми спектрами ЭПР [65].

Если протонированная функциональная группа находится рядом с нитроксильным фрагментом в той же молекуле, ожидается, что приобретенный внутренний заряд вызовет перераспределение спиновой плотности между ядрами N и O[•] в нитроксильном фрагменте. В частности, если внутреннее электрическое поле от приобретенного протона имеет составляющую, направленную вдоль связи N- O[•], то p-орбиталь ядра азота будет стабилизирована, а кислорода дестабилизирована по сравнению с p-орбиталью кислорода исходной (ненарушенной) конфигурации. Это приводит к частичному сдвигу спиновой плотности неспаренного электрона от N к O[•], и сопровождается уменьшением изотропной

константы сверхтонкого взаимодействия азота нитроксильного фрагмента (A_{iso}) и увеличением изотропного g_{iso} (изотропного g -фактора), которые можно измерить по ЭПР спектрам.

На основании этих и других практических соображений можно сформулировать следующие общие требования к рН-чувствительным нитроксидным зондам:

1. В молекуле нитроксильного радикала должна присутствовать функциональная группа, способная к обратимому протонированию (или, в более общем случае, к обратной ионизации).
2. pK_a функциональной ионизируемой группы в молекуле нитроксильного радикала должно находиться в диапазоне pH , подходящего для практического применения метода.
3. Зонд должен быть химически стабильным и давать спектр ЭПР с высокоинтенсивными сигналами, подходящий для прямого анализа эффектов, вызванных изменением pH .

Эффекты изменения спектров ЭПР НР, связанные с изменением рН можно разделить на следующие три группы:

- а) изменение магнитных параметров нитроксильного радикала в результате изменения состояния ионизации зонда;
- б) изменение условий спинового обмена между приобретающим электрический заряд молекулярным зондом и заряженным парамагнитным релаксирующим агентом;
или
- в) изменения в динамике зонда, наблюдаемые при обратимом протонировании [128].

Очевидный успех метода спиновых зондов и меток обусловлен тем, что окружение, в котором находится зонд или метка, способно влиять на форму ЭПР спектра. Поэтому важно найти параметры, которые определяют форму спектра. В случае pH зондов и меток, как было отмечено выше, таковыми являются параметры спектров ЭПР, чувствительные к изменениям pH среды.

Если система, в которую введен НР не создает (или практически не создает) ограничений его вращательной подвижности (случай быстрого вращения НР с временем

корреляции вращения $\tau_c \sim 10^{-10} \div 10^{-11}$ с), то регистрируется изотропный спектр ЭПР, состоящий из трех линий равной (или почти равной) интенсивности [87, 88, 92, 125, 129]. рН-чувствительными спектральными параметрами в этом случае являются константа сверхтонкого взаимодействия (СТВ) a_N , g -фактор и параметр f (относительная пиковая интенсивность сигнала ЭПР протонированной (непротонированной) формы НР) [98].

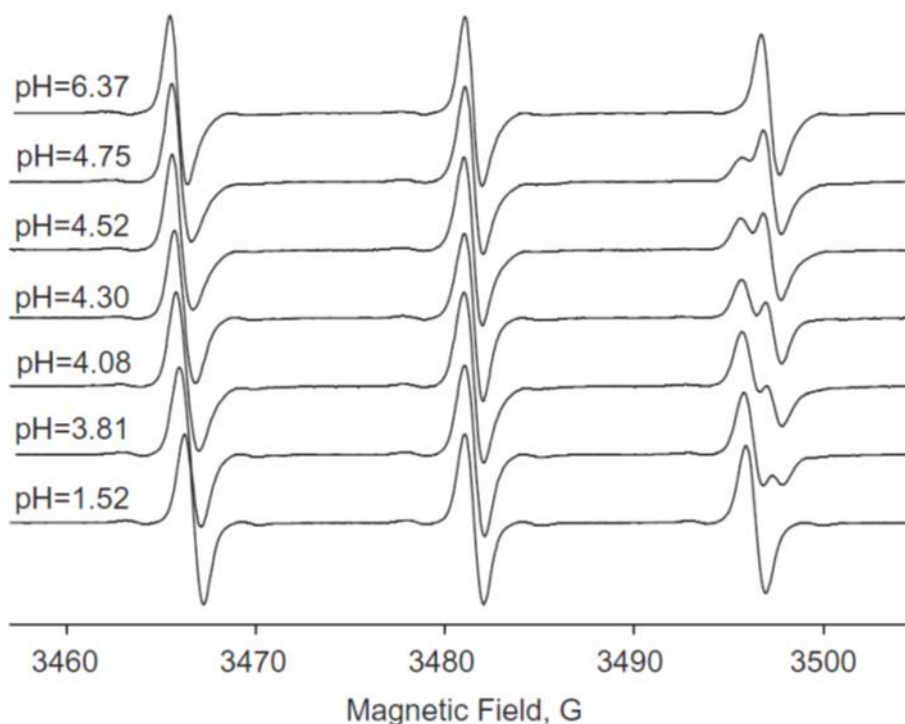


Рисунок 1.5 – Типичные спектры ЭПР 9,5 ГГц (X-диапазон) комнатной температуры аминоксидов 2 (см. рисунок 1.5) ($R=(CH_2)_2NH_2$) в 1,5 мМ буферных растворах при различных значениях pH (концентрация нитроксида около 0,5 мМ) [130].

В работе [86] при титровании спин-меченых производных ангиотензина и модельных соединений ТОАС и ТОАС-Gly в качестве рН-чувствительного параметра изотропных спектров ЭПР, представляющих собой суперпозицию двух форм радикала, в случае медленного обмена (высокопольная компонента не разрешается) предложено использовать отношение интенсивностей линий триплета при $m_I = 0$ и -1 (h_0/h_{-1}). Отмечено, что это отношение является максимальным при рН, равном pK аминоксидной группы, определенном из зависимости a_N (рН). Титрованием спин-меченых производных

пептидного гормона ангиотенсина установлено, что значение pK меньше на 0,3 ед. pH подобного значения, измеренного электрометрически (с помощью pH метра).

Изменения спектров ЭПР спин-меченых трипептид глутатиона (R-Glut) и декстрана (R-Dext), включенных во внутренний объем липосом, позволили в [123] зарегистрировать кинетику изменения внутрилипосомального pH при создании градиента протонов через фосфолипидную мембрану, определить скорости протонного транспорта, а также установить ряд закономерностей, связанных с его механизмом.

В неориентированных средах и поликристаллических объектах НР совершают медленное вращение с $\tau_c > 10^{-9}$ с, их спектры ЭПР приобретают более сложный вид: появляются дополнительные экстремумы, происходит смещение пиков по полю, как в случае замороженных систем (см. рисунок 1.6). При этом вышеупомянутые pH-чувствительные параметры из таких спектров становятся трудно определяемыми. В случае подобного рода спектров используются другие параметры. В [85] отмечена pH-зависимость параметра порядка S_3 анизотропных спектров ЭПР спин-меченых жирных кислот, растворенных в дисперсиях лецитина и лецитин-холестериновых смесях, а в [131] – внешней константы сверхтонкого расщепления A_{max} (определялась из величины $2A_{max}$, измеряемой между низкополювым максимумом и высокополювым минимумом спектров ЭПР неориентированных суспензий) [87] при титровании жирных кислот в бислоях димиристоил фосфатидил глицерина, содержащих различные периферические протеины. Причем в [131] показано, что сверхтонкие расщепления, наблюдавшиеся в ЭПР спектрах спин-меченых жирных кислот, могут быть использованы как для определения pK_a карбоксильных групп жирной кислоты, так и для определения прочности и селективности ее взаимодействия с периферическими протеинами, закрепленными на поверхности мембраны.

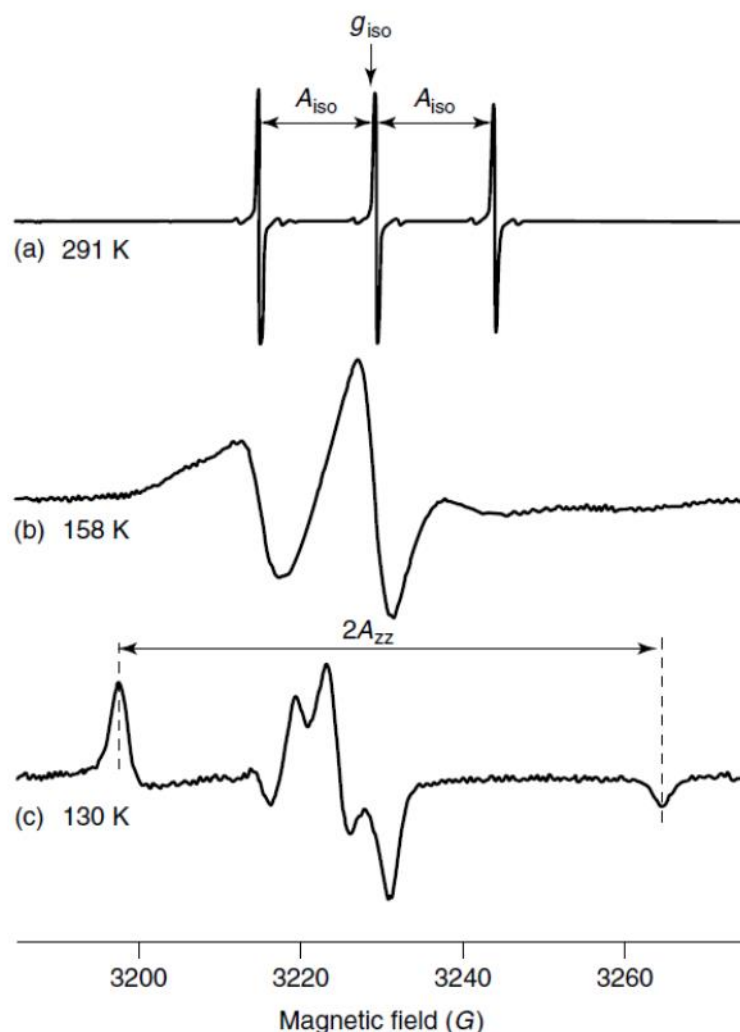


Рисунок 1.6 – Экспериментальные спектры ЭПР в X-диапазоне (9,5 ГГц) при различных температурах 0,05 мМ раствора 4-оксо-2,2,6,6-тетраметилпиперидин-d16-1-оксида (Temron-d16 или PDT) в толуоле-d8 в различных типах вращения НР: (а) быстрое вращение (291 К), (б) суперпозиция быстрого и медленного вращения (158 К) и (в) медленное движение/жесткий предел (130 К). Приблизительное положение изотропного g -фактора g_{iso} , значений константы изотропного сверхтонкого взаимодействия азота A_{iso} (СТВ) и максимального анизотропного расщепления A_{zz} показаны стрелками [130].

Компьютерная обработка и симуляция экспериментальных сложных спектров ЭПР теоретическими позволили предложить новые рН-зависимые параметры. Так, М. Эсманом и Д. Маршем, а вслед за ними В.В. Храмовым с сотрудниками был проведен компьютерный анализ рН-зависимых суперпозиционных ЭПР спектров различных спин-

меченых липидов, включенных в мембраны Na^+ , K^+ -зависимой АТФазы из *Squalus acanthias* [132], и имидазолинового радикала R16, локализованного на поверхности димиристоил фосфатидилхолиновой мембраны липосом [94]. В результате проведенных расчетов в этих работах были определены доли иммобилизованных липидов и протонированной формы радикала R16 как функции pH . Суть подобного анализа заключается в моделировании реальных экспериментальных спектров при различных pH среды суперпозицией модельных спектров ЭПР. В качестве модельных были использованы спектры свободно вращающихся и полностью иммобилизованных зондов и меток, полученных выделением жидкостного компонента системы и ее замораживанием соответственно. В статье [132] также в качестве pH -чувствительного параметра смешанных ЭПР спектров предложено отношение пиковых интенсивностей центральной ($m_I = 0$) и низкополевой ($m_I = +1$) компонент суперпозиционных ЭПР спектров (R) в связи с тем, что использование зависимости $R(pH)$ позволило оценить значение pK^i радикала R16 на поверхности димиристоил фосфатидилхолиновой мембраны, которое совпало с подобным, полученным в результате более прямого компьютерного анализа.

Наряду с монарадикалами, чувствительными к изменению pH среды, известны также би- и три-радикалы, которым присуще то же свойство. ЭПР спектры таких радикалов являются pH -чувствительными благодаря изменениям электронной плотности в пространстве между центрами монарадикалов при протонировании центрального атома азота аминогруппы. Спектры ЭПР бирадикалов, представленных в [133], состояли из 5 линий. При протонировании таких радикалов наблюдается увеличение относительной интенсивности 2-ой и 4-ой компонент квинтета. В качестве pH -чувствительного параметра авторы предлагают использовать отношение интенсивностей 2-ой и 1-ой компонент (I_2/I_1).

В настоящее время для разделения вкладов спектров ЭПР различной подвижности с различными магнитно-резонансными параметрами используется такое программное обеспечение, как, например, EasySpin для Matlab [134], ODFR4 [135], NLSL [136] или MultiComponent [137] которое способно теоретически симулировать сложные спектры, определяя при этом специфические параметры, которые можно сопоставить со структурными, кислотно-основными и электростатическими свойствами исследуемых

материалов. Вышеперечисленные программы разработаны с целью симулирования экспериментальных спектров ЭПР нитроксильных стабильных радикалов, введенных в исследуемые системы, например, в жидкие кристаллы, в виде спинового зонда или метки, применяя для симулирования вычисление стохастического уравнения Лиувилля [138] и различные алгоритмы минимизации отклонений (например, алгоритм Левенберга-Марквардта [138]). Исключением является EasySpin, поскольку данный toolbox был разработан с целью унификации процесса симулирования. То есть с помощью данного toolbox можно проводить симуляцию спектров ЭПР стабильных радикалов с различным парамагнитным центром, которые были введены в любую интересующую среду.

В последнее время биофизические применения рН-чувствительных нитроксильных радикалов были значительно расширены с синтезом первой тиол-специфической метантиосульфонатной спиновой метки IMTSL (метантиосульфокислоты S- (1-оксил-2,2,3,5,5-пентаметилимидазолидин-4-илметил) эфира) (см. рисунок 1.5 (1), R=SSO₂CH₃). Данная спиновая метка обладает высоким химическим сродством к цистеинам и, следовательно, подходит для сайт-направленного включения в белки и олигонуклеотиды. IMTSL и несколько спин-меченых IMTSL пептидов были охарактеризованы с помощью ЭПР в X-диапазоне (9,5 ГГц) и W-диапазоне (95 ГГц). Асимметричный заряд, который при этом приобретает нитроксильный радикал, при протонировании находится, главным образом на атоме N3, существенно влияющем как на A_{iso} , так и на g_{iso} магнитные параметры [138, 139].

Более того, такая асимметрия распределения зарядов в метке может быть использована для дифференциации эффектов протонирования и полярности среды из-за влияния растворителя. В частности, различия ЭПР спектров нитроксильной метки в нейтральной и заряженных формах были использованы в исследовании спин-мечения пептида P11 (Cys-Asp-Pro-Gly-Tyr-Ile-Gly-Ser-Arg) фрагмента цепи ламинина B1. Было показано, что изменения g_{iso} и A_{iso} спин меченого IMTSL P11 связаны с протеканием реакции протонного обмена спиновой метки, а не с изменением локальной полярности [139].

В [140] Мебиус и его сотрудники исследовали использование той же метки IMTSL для определения локального рН внутри протонный канала бактериоходопсина,

управляемый светом протонном насоса из *Halobacterium salinarium* с помощью многочастотной ЭПР.

Электростатические взаимодействия влияют на многочисленные химические, физические и биологические процессы.

Значительный интерес представляет собой использование рН-чувствительных зондов и меток для переноса протонов и других явлений в широком спектре экспериментальных систем, начиная от трансмембранного протонного транспорта в липидных бислоях, для исследования функции ферментов, перекачивающих протоны, и до измерения электрического поверхностного потенциала (Ψ) на границе раздела фаз и полярности мембран и белков.

В настоящее время для этих целей успешно используются флуоресцирующие [74, 75] и спиновые зонды и метки [94]. Они позволяют определять Ψ и оценивать полярность поверхности из сдвигов кажущихся pK (pK_k) относительно таковых в фазе равновесного раствора.

Флуоресцирующие индикаторы для измерения электрического потенциала на поверхности заряженной мицеллы были применены еще в 1940 г. Хартли и Роэ [141]. Они приписывали сдвиг pK_k в мицеллярных растворах изменению локальной протонной активности a_{H^+} на поверхности заряженных мицелл по сравнению с их протонной активностью в фазе равновесного раствора $a_{H^+}^0$. Изменение pH они предлагали определять по формуле:

$$\Delta pH = F \times \Psi / 2,3 R \times T, \quad (1.14)$$

где F - постоянная Фарадея, Кл/моль; R - универсальная газовая постоянная, Дж/(моль×К); T - абсолютная температура, К; Ψ - электрический потенциал поверхности (SEP), мВ.

Спектроскопия ЭПР спиновых меток является одним из подходов, которые могут быть использованы для определения локального электростатического потенциала. Как правило, ЭПР метод основан на анализе изменений молекулярного окружения спиновой метки, имеющей определенную известную локализацию в системе. Электростатический потенциал вблизи метки нарушает локальную концентрацию заряженных частиц по

сравнению с подобной концентрацией удаленных фрагментов исследуемого материала [142, 143].

В работах П. Фромхерца с сотр. [74,75] для измерения Ψ и полярности в нейтральных и заряженных мицеллах были использованы липидные рН-чувствительные флуоресцирующие метки - гидроксикумариновый (кислота) и аминокумариновый (основание) красители. В [94,131] измерение вышеназванных характеристик в фосфолипидных мембранах и белках осуществлялось с помощью спин-меченых нитроксидами жирных кислот и НР, введенных в исследуемую систему как рН зонды. Значение pK_k титруемой группы рН индикатора на поверхности мембраны pK_k^i может отличаться от такового в фазе равновесного раствора pK_k^w на величину сдвига ΔpK_k^i , который зависит в общем случае, как от полярности поверхности, так и от поверхностного потенциала Ψ [74, 75, 144]:

$$pK_k^i = pK_k^w + \Delta pK_k^i, \quad (1.15)$$

$$pK_k^i = \Delta pK_k^{el} + \Delta pK_k^{pol}. \quad (1.16)$$

ΔpK_k^{el} возникает в результате появления электростатического потенциала Ψ на поверхности мембраны:

$$\Delta pK_k^{el} = -F \Psi / 2,3RT. \quad (1.17)$$

Вклад ΔpK_k^{pol} связан с уменьшением полярности на границе мембраны, для рН-зонда, принадлежащего к катионным кислотам A^+ ($A^+ \rightleftharpoons B + H^+$). Он прямо пропорционален диэлектрической проницаемости среды ϵ :

$$\Delta pK_k^{pol} = b (\epsilon - \epsilon_{water}), \quad (1.18)$$

где b - числовой коэффициент. Значения pK_k красителей в мицеллах [75] и НР в мембранах и белках [94] определялись из зависимостей относительной интенсивности флуоресценции и характерных параметров спектров ЭПР соответственно как функции рН.

При титровании рН-чувствительного флуоресцирующего индикатора, связанного с нейтральной поверхностью мембраны, протонная активность равновесного раствора $a_{H^+}^w$

принималась равной активности протонов на мембранной поверхности $a_{H^+}^i$ [74, 75]. Для такой мембраны $\Delta pK_k^{el} = 0$, а ΔpK_k^{pol} положительный, если рН индикатор является кислотой (гидроксикумарин), и отрицательный - в случае основания (аминокумарин, имидазолидиновый НР R16 [74, 75, 94]). Измерения pK_k^i на поверхности нейтральных и заряженных биологических мембран позволили разделить ΔpK_k^{el} и ΔpK_k^{pol} в pK_k^i и определить полярность ($\epsilon = 37$ в случае нейтральной мицеллы поверхности и $\epsilon = 32$ в случае незаряженной димиристоил фосфатидилглицериновой мембраны липосом) и потенциал поверхности.

Эти исследования получили дальнейшее продолжение в работах Воинова с соавторами [145], который синтезировал и исследовал свойства спин-меченых рН-чувствительных фосфолипидов.

рН-чувствительные нитроксильные радикалы ковалентно связывались с полярной головной группой липидов производных 1,2-дипальмитоил-sn-глицеро-3-фосфотиоэтанола (PTE) посредством гибкой связи. Серию модельных соединений использовали для калибровки значений pK_a спин-меченых липидов относительно диэлектрической проницаемости протонных растворителей. Используя калибровочные кривые, была измерена локальная диэлектрическая проницаемость, которую испытывала репортерная нитроксильная группа при включении спин-меченых липидов в неионогенные мицеллы Triton X-100. В частности, ЭПР-титрование таких мицелл при 23°C и 48°C привело к межфазным сдвигам pK_a , которые были индуцированы изменением полярности. Применяя формулу (1.18), были измерены значения эффективных диэлектрических проницаемостей в месте расположения зонда (60 ± 5 и 57 ± 5 , соответственно), при этих двух температурах. В случае заряженных мицелл, например, подобных тем, которые получены из анионного додецилсульфата натрия (SDS), сдвиги pK_a , индуцированные электростатическим электричеством, были измерены путем вычитания вклада pK_a индуцированного изменением полярности из общего сдвига pK_a , а затем значение полученного ΔpK_k^{el} было использовано для расчета электрический потенциал поверхности мицеллы SDS по формуле (1.17). Было найдено, что это значение составляет -121 мВ, что находится в пределах погрешности 15% от значений, измеренных ранее с помощью флуоресцентных липидных индикаторов pH . Данный подход нашел в

настоящее время широкое применение для исследований электростатических свойств липидных бислоев на границе фаз, а также других комплексов амфифильных молекул.

В работе [146] сообщается об использовании нитроксильных радикалов с pH-зависимыми ЭПР спектрами для исследования электростатических свойств слоев, образующихся на границе раздела водорастворимых координационных соединений наночастицы золота (Au). Ряд спин-меченых лигандов (см. рисунок 1.7) были синтезированы для использования дисульфидного фрагмента для «пришивания» как к поверхности наночастиц золота, так и к pH-чувствительному нитроксильному радикалу. Состояние ионизации этих молекулярных зондов (15)–(17) оценивали непосредственно по изменениям спектров ЭПР. Было установлено, что положительно заряженная протонированная амидиновая группа оказывает влияние как на вращательное движение нитроксильного радикала, так и на его магнитные параметры. Лиганды (15)–(17) с прогрессивно увеличивающейся длиной линкера использовали для мониторинга диэлектрической проницаемости в покрытых тиопропином нанокластерах Au в зависимости от расстояния от поверхности наночастицы.

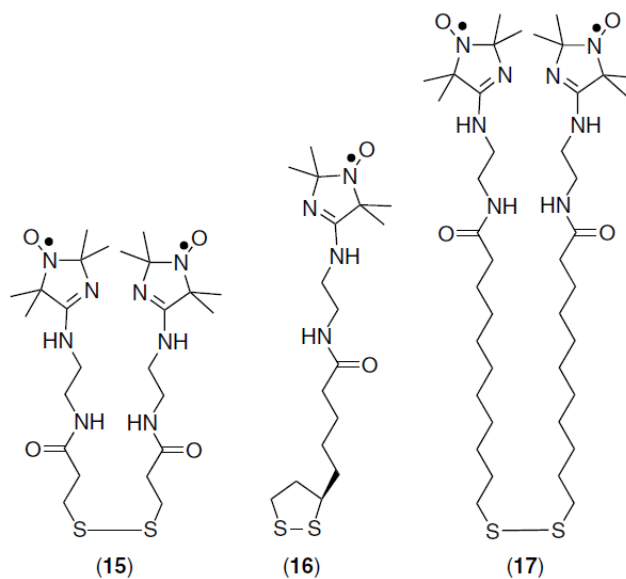


Рисунок 1.7 – Структуры pH-чувствительных спин-меченых дисульфид лигандов, предназначенных для закрепления на поверхности золота. Лиганды (15), (16) и (17) имеют прогрессивно увеличивающуюся длину линкера [146].

Было найдено, что отрицательно заряженная среда в наночастицах Au сдвигает pK_a нитроксильного зонда амидина на приблизительно 1,1 единиц pH . На сдвиг pK_a влияет положение спиновой метки по отношению к полярной поверхности раздела между раствором и наночастицей.

Благодаря последним разработкам низкочастотной и высокочастотной спектроскопии ЭПР и родственных методов, такие как ЭПР визуализация (EPRI), ЭПР, детектируемый в продольном направлении ЭПР (LODEPR) и протонно-электронный двойной резонанс (PEDRI), метод спиновых зондов и меток превратился в мощный инструмент биофизических и биомедицинских исследований [138, 139, 147-150].

Так как метод ЭПР является неинвазивным, т.к. не требует присоединения каких-либо электрических проводов или имплантации специальных устройств в интересующей ткани в отличие от обычного электрохимического подхода, его использование применительно к pH -чувствительным нитроксильным радикалам находит многочисленные применения в биологических и биомедицинских областях, включая фармакологические исследования [151-153], мониторинг pH и визуализацию в исследованиях *in vivo* [154-157].

Один из самых первых примеров использования серии водорастворимых pH -чувствительных нитроксидов для непрерывного и неинвазивного мониторинга pH в живых мышцах с помощью низкочастотного ЭПР был предоставлен Mäder с соавторами [158]. Эти авторы измеряли локальный pH , с помощью используемого в системе доставки лекарств pH -чувствительного нитроксильного радикала, инкапсулированного в поли(D, L-лактид-со-гликолидом) (PLGA) – биоразлагаемый полимерный материал, и высвобождаемого в организм крыс. Спектры ЭПР этого радикала *in vivo* были получены на спектрометре ЭПР, оснащенного низкочастотным микроволновым мостом, работающий на частоте 1,1 ГГц (L-диапазон), и поверхностная катушка, размещенная на ткань с имплантированным полимером.

Еще один пример возможностей этого метода *in vivo* был представлен исследованием pH внутри желудка мышей и эффектами введения антацидных препаратов [159]. Два pH -чувствительных нитроксида, НМІ 9 и 2-(2-карбоксиэтил)-2,4,5,5-тетраметилимидазолин-1-оксил, были использованы в данном исследовании. Нитроксида

вводили перорально и спектр ЭПР регистрировался с помощью поверхностной катушки диаметром 1 см, которая располагалась над желудком мыши. Было обнаружено, что введение антацидов приводит к увеличению pH , зависящему от вводимой дозы. pH оставался постоянным ($pH = 2,5$) в контрольном образце, сразу изменялся до $pH = 5,4$ при введении препарата Madroxs®, и показал начальное увеличение pH до 5,4 с $NaHCO_3$, а затем уменьшался до $pH = 3,7$ в течение 15 мин и остался на этом уровне в течение всего периода исследования. Результаты показывают, что *in vivo* ЭПР может быть ценным аналитическим инструментом для неинвазивной оценки влияния различных обработок на кислотность биологических тканей или органов. Данная методология в дальнейших исследованиях также использовалась для изучения опухолевых процессов различной локализации и их лечения *in vivo* на лабораторных животных, в результате которых составлялась карта значений pH в их органах и тканях по данным как ЭПР, так и ЯМР спектроскопий [160-163]. Например, Бобко и другие использовали трипептид глутатион, меченный рН-чувствительным нитроксидом в качестве молекулярного зонда для мониторинга внеклеточного pH в опухолях грудной железы [160]. Было показано, что средние pH в месте локализации опухоли на 0,5 меньше, чем в здоровых тканях.

В последнее время появилась новая группа стабильных парамагнитных частиц – трифенилметильных (триметильных) радикалов в качестве перспективных зондов ЭПР для мониторинга pH и визуализации изменений pH *in vitro* и *in vivo*. Водорастворимые трифенилметильные радикалы обладают всеми свойствами, необходимыми для биомедицинских и биофизических применений ЭПР, а именно, имеют однолинейный спектр ЭПР с очень узкой шириной всего 20÷54 мГс при удалении кислорода; подходящий диапазон pH и рН-зависимый спектр ЭПР; химическую инертность и биологическую стабильность с периодом полураспада в цельной крови человека при 37 °С, варьирующимся в зависимости от структура радикала от нескольких до более 24 часов [163, 164].

Из вышеизложенного материала следует, что рН-чувствительные зонды и метки с успехом применяются для исследования целого ряда биологических гетерогенных объектов (фосфолипидных мембран, белковых структур, ферментов, тканей и клеток), связанного с определением «внутриклеточных» pH , электростатического потенциала и

полярности поверхности, в разнообразных биомедицинских и биофизических приложениях.

Однако, к началу 1990-х годов, когда появились наши первые работы по разработке методики определения кислотности среды в фазе ионообменных смол и исследования кислотно-основных равновесий в различных их формах были известны лишь два исследования, посвященные их использованию для определения кислотности в твердой фазе [165, 166], хотя, например, спиновые молекулярные зонды к тому времени широко уже использовались для исследования структуры и свойств гетерогенных твердых тел, включая ионообменники [167-171]. Выявленная в [166] неизменность кислотно-основных свойств рН-чувствительных окрашенных соединений в фазе кремнеземов и пенополиуретанов, по сравнению с равновесными растворами позволила целенаправленно перенести известные закономерности протолитических реакций с их участием в растворах на сорбционно-фотометрические варианты определения pH в твердой фазе. Исходя из этого, была разработана программа выбора индикаторов для определения pH в задаваемом диапазоне в твердой матрице по справочным данным о константах их кислотной диссоциации и спектральных характеристиках сопряженных кислотно-основных форм в растворах. В другой работе [165] для определения локальных величин pH в объеме мезопор твердой фазы суспензии силикатов был использован ряд рН-чувствительных ИР с различными pK ; величины pH в микрообъеме суспензий измерялись с помощью рН-метра. Этими двумя способами были получены различающиеся значения pH . Авторы полагают, что наблюдаемые различия обусловлены методическими особенностями проведения измерений каждым из способов. ЭПР спектроскопия позволяет использовать заметно более концентрированные суспензии силикатов. Вследствие этого измеренные значения pH превышали данные рН метра, в особенности, для щелочной системы цеолит ВЕТА.

В целом можно сказать, что до появления наших первых работ не было системных исследований по применению рН-чувствительных нитроксильных радикалов к твердофазным пористым и наноразмерным материалам и не было разработано метода определения локальных pH , заряда и потенциала поверхности, исследования кислотно-основных равновесий в подобных системах.

1.4 Ионы парамагнитных металлов как спиновые зонды для исследования структурных особенностей, процессов сорбции и комплексообразования в твердофазных оксидных и ионитных материалах

Метод ЭПР является очень информативным не только для исследования структуры и свойств изначально непарамагнитных материалов при введении нитроксильных радикалов, но и для изучения механизмов сорбции и комплексообразования парамагнитных ионов металлов, определения количества разнообразных координационных центров, а также структуры и состава их комплексов, поскольку спектры ЭПР чувствительны даже к незначительным изменениям в симметрии ближайшего окружения парамагнитного центра. Это дает возможность изучать состояние ионов металлов в твердофазных материалах в зависимости от химической природы и пространственного распределения ионогенных групп, концентрации парамагнетика, степени гидратации, pH внешнего раствора и pH в порах материала или вблизи его поверхности т.д. [172].

С развитием вычислительной техники и расширении библиотеки программ, чрезвычайно плодотворным становится методика решения эффективного спинового гамильтониана (CG), отвечающего выбранной модели электронного и геометрического строения исследуемой системы.

Исходя из реальных потребностей, наибольшее внимание уделено комплексам со спином $S = 1/2$, к числу которых относятся все моноядерные соединения, имеющие конфигурации d^1 или d^9 , а также низкоспиновые комплексы с конфигурациями d^5 и d^7 .

$Cu(II)$ чрезвычайно удобна для изучения ее соединений методом ЭПР. Хорошо разработанная теория ЭПР и релаксации, достаточная простота обработки спектров ЭПР и их моделирования несомненно способствовали тому, что именно комплексам этого парамагнитного иона уделяется основное внимание исследователей.

Метод ЭПР Cu^{2+} , как и других парамагнитных ионов металлов успешно используется для исследования синтетических ионообменных смол и оксидных систем [172-181]. Электронное строение ионов $Cu(II)$ в комплексах и твердофазных неорганических и органо-неорганических системах, как правило, такое же, как и в

комплексах с низкомолекулярными аналогами функциональных групп этих материалов [182-184]. Полимерная и оксидная структура лиганда не вносит принципиальных изменений в электронное строение иона Cu(II). Можно ожидать, что и стереохимия координационных центров, образующихся в фазе исследуемых материалов, будет сравнительно мало искажена по сравнению с низкомолекулярными комплексами.

Из [185] стереохимия координационных центров, образующихся в фазе этих материалов, сравнительно мало искажена по сравнению с низкомолекулярными комплексами. Состояния, в которых находятся закомплексованные ионы, близки к состояниям стеклообразных систем или порошков, в которых отсутствует усредняющее действие броуновского движения.

Наибольшее количество работ по ЭПР выполнено для тетрагональных комплексов Cu²⁺ с группой симметрии D_{4h} или C_{4v} . В координационных осях, связанных с симметрией системы, спиновый гамильтониан (СГ) таких соединений имеет вид:

$$\hat{H}_{solid} = \beta [g_{\parallel} H_z \hat{S}_z + g_{\perp} (H_x \hat{S}_x + H_y \hat{S}_y)] + A_{\parallel} \hat{I}_z \hat{S}_z + A_{\perp} (\hat{I}_x \hat{S}_x + \hat{I}_y \hat{S}_y), \quad (1.19)$$

где $g_{\parallel} = g_z$; $g_{\perp} = g_x = g_y$; g_x, g_y, g_z – x, y, z - компоненты g -тензора; H_x, H_y, H_z – компоненты магнитного поля вдоль направлений x, y, z , соответственно; $A_{\parallel} = A_z$; $A_{\perp} = A_x = A_y$ – компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ); $\hat{S}_z, \hat{S}_x, \hat{S}_y$ – проекции оператора спина «мономера» на координатные оси, $S = 1/2$, $\hat{I}_z, \hat{I}_x, \hat{I}_y$ – проекции оператора ядерного спина центрального атома мономера на координатные оси, I – спин ядра. Этим СГ описываются все спектры поликристаллических или замороженных образцов комплексов; β – магнетон Бора.

Положение и интенсивность линий ЭПР, принадлежащих данному магнитному комплексу в закомплексованных ионитах, также будет зависеть от углов, образуемых осями симметрии этого комплекса с направлениями внешнего магнитного поля; наблюдаемый суммарный спектр ЭПР представляет собой огибающую всех индивидуальных линий, получаемых от отдельных магнитных комплексов. Параметры СГ (1.19) $g_{\parallel}, g_{\perp}, A_{\parallel}, A_{\perp}$ могут определяться как из экспериментальных спектров ЭПР, так расчетом параметров СГ из уравнения (1.19) многократным построением теоретических спектров при последовательно уточняемых значениях параметров модели до достижения

наилучшего согласия теории с экспериментом. Для Cu (II) с $I = \pm 3/2$ и $m_I = \pm 3/2, \pm 1/2$ спектры должны состоять из двух групп линий по четыре линии в каждой группе. Группа компонент меньшей интенсивности соответствует параллельной, а большей - перпендикулярной ориентации оси магнитного комплекса относительно магнитного поля H. Из-за специфики полимерной матрицы ионитов и структуры SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃ и органо-неорганических систем на их основе спектры ЭПР исследуемых материалов, в большинстве случаев представляют собой анизотропные сигналы с разрешенной структурой а параллельной ориентации [172, 175, 177, 178, 180, 182, 183, 185-187]. По центру тяжести каждой группы линий можно определить значения g_{\parallel} и g_{\perp} , а по расстоянию между ближайшими соседними линиями в группе – значения констант A_{\parallel} и A_{\perp} (см. рисунок 1.8). Спектры ЭПР Cu²⁺ в ионитах и в исследуемых системах на основе неорганических оксидов хорошо описываются гамильтонианом для тетрагонально искаженного октаэдрического кристаллического поля [183], а в карбоксильных катионитах еще и спиновым гамильтонианом двудерных медных комплексов [184]. Общие закономерности, характерные для соединений Cu (II) и ряда других парамагнитных ионов, полученные из анализа данных ЭПР, свидетельствуют, что [172]:

- параметры CG достаточно сильно зависят от природы донорного атома лиганда;
- комплексы с одинаковыми донорными атомами имеют близкие значения параметров CG ;
- величины g_{\parallel} и A_{\parallel} изменяются в зависимости от природы лиганда значительно сильнее, чем g_{\perp} и A_{\perp} , а характер изменений g_{\parallel} и g_{\perp} , A_{\parallel} и A_{\perp} аналогичен;
- упрочнение связей иона-комплексобразователя с аксиальными лигандами приводит к увеличению значений g -фактора при одновременном уменьшении констант CTC , и наоборот, усиление экваториальных связей способствуют уменьшению g -фактора и увеличению постоянной CTC .

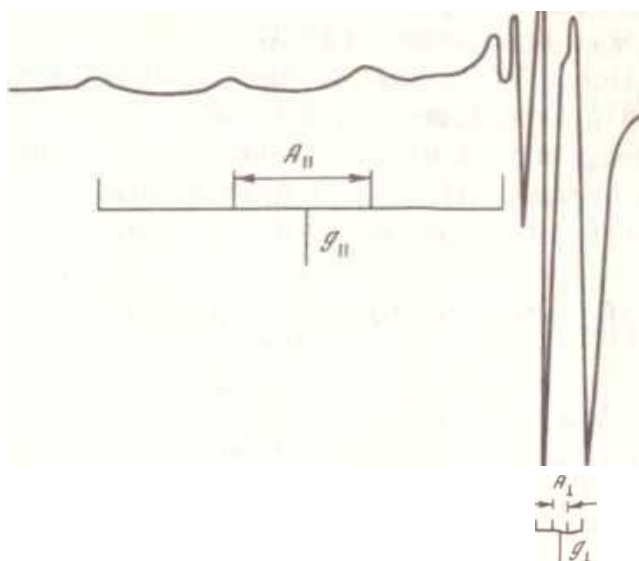


Рисунок 1.8 –Характеристические точки для расчета параметров CG из спектров ЭПР комплексов Cu^{2+} [172].

В ионитах и системах на основе оксидов элементов, помимо металлоцентров различного состава, образуются также и металлоцентры различной природы, например изолированные комплексы, комплексы, связанные диполь-дипольными или обменными взаимодействиями, но сохраняющие свою индивидуальность, а также различные полиядерные соединения. В процессе заполнения материалов сорбированными ионами преобладают центры той или иной природы.

Результаты предыдущих исследований ионитов, приведенные в предыдущих главах, показали, что в большинстве ионитов уже при малых степенях заполнения создаются повышенные локальные концентрации сорбированных ионов, при которых проявляются диполь-дипольные взаимодействия, уширяющие линии ЭПР индивидуальных центров [172]. Из экспериментальных данных возможно определение $C_{лок}$ (локальных концентраций сорбированных ионов) и расстояния r между ионами, которое в случае диполь-дипольных взаимодействий равно 10-20 Å. Затем при степенях заполнения 15-20% от ПОЕ, а в некоторых случаях и начиная с 5% от ПОЕ в большинстве ионитов возникают ассоциированные образования, в которых ионы металлов находятся на расстоянии 7-8,5 Å и связаны между собой обменными взаимодействиями, усредняющими диполь-дипольные и анизотропные сверхтонкие и тонкие взаимодействия

и приводящими в результате к синглетизации анизотропных спектров индивидуальных центров.

Наконец, в ряде ионитов при степенях заполнения до 20% от ПОЕ образуются полиядерные соединения, в которых сильные обменные взаимодействия вызывают спаривание электронных спинов. В таких кластерах лигандные группы, как правило, выступают в качестве мостиков, соединяющих различные ионы металлов. Некоторые из полиядерных соединений, например двуядерные комплексы меди в карбоксильных катионитах, дают наблюдаемые сигналы ЭПР. Большинство же полиядерных соединений наблюдаемого сигнала ЭПР не дают. В этом случае их присутствие может быть обнаружено по несоответствию концентрации сорбированного металла и концентрации, обнаруженной путем измерения интенсивности сигнала ЭПР (конечно, при таких сопоставлениях должна быть уверенность в отсутствии изменения валентности металла), а также с помощью методов статической магнитной восприимчивости. В ксерогелях оксидов SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , исследованных нами ранее, подобное несоответствие наблюдалось при $c_{\text{Cu}^{2+}}$ выше 0,13 ммоль Cu^{2+} / г. SiO_2 геля, 0,05 ммоль Cu^{2+} / г. TiO_2 геля и 0,2 ммоль Cu^{2+} / г. ZrO_2 геля и было объяснено появлением отдельной фазы гидроксида меди (II) [258, 290].

Характер пространственного распределения сорбированных металлов в матрицах вышеупомянутых материалов также различен. Например, для карбоксильных катионитов и ксерогелей наблюдается наиболее сложный тип распределения ионов меди (II), а именно в полимерной матрице присутствуют изолированные моноядерные центры, биядерные комплексы, не дающие спектра ЭПР полиядерные соединения и ассоциаты моноядерных комплексов [176, 188]. В аминокарбоксильных амфолитах при не слишком высоких концентрациях сорбированных ионов меди (до 5% от ПОЕ) образуются только индивидуальные изолированные центры, локальные концентрации которых достаточны для возникновения между ними диполь-дипольных взаимодействий. При достижении концентраций 5, 10, 20% от ПОЕ (в зависимости от марки ионита) наряду с изолированными центрами возникают их ассоциаты и заполнение ионита идет в основном за счет образования последних ([172], разд. 6.6, 6.7). Такая же картина наблюдается в КУ-смолах ([172], разд. 3.2, 3.3), в катионите КФП ([172], разд. 4.9), а также в анионитах АН-

221, АН-511, АН-521, в которых лигандные amino- и иминогруппы расположены в боковых цепочках основной цепи хлорметирированного полистирола ([172], разд. 5.1). В некоторых случаях, как, например, в АНКБ-2, локальные концентрации комплексов меди возрастают очень быстро и постепенно все изолированные комплексы входят в состав ассоциатов ([172], разд. 6.7).

Во всех ионитах при внешних воздействиях (изменение температуры, влажности образца, *pH* среды, исходной формы ионита и т.д.) происходит перестройка одних структурных образований в другие, и эта перестройка легко фиксируется с помощью метода ЭПР. Знание структурной организации металлсодержащего полимера особенно важно при использовании ионитов для удаления вредных микропримесей металлов, концентрирования ценных металлов, при использовании их в качестве катализаторов.

Большое влияние на комплексообразование в ионите оказывает *pH* равновесного раствора, поскольку им определяется концентрация координационно-активных групп в ионите [37]. С точки зрения последующего применения ионитных комплексов меди (II) в катализе важно знать влияние *pH* на характер распределения различных комплексов в ионите. Так в работе [189] методом ЭПР изучено влияние *pH* равновесного раствора на соотношение моно-, дву- и многоядерных соединений меди (II) в воздушно-сухих карбоксильных катионитах КБ-2×7 и КБ-4×2 в исходной водородной форме. Значения *pH* равновесного раствора менялись от 1.5 до 5. Концентрация сорбированных ионов меди (II) не превышала 5% от ПОЕ. Изменение величины *pH* не приводило к изменению вида и параметров спектров ЭПР моноядерных и двуядерных комплексов меди (II), но оказало существенного влияния на интенсивность спектров, т.е. на сорбируемость. Для обоих ионитов была выявлена почти линейная зависимость количества моноядерных комплексов с увеличением *pH* раствора. Образование наибольшего количества двуядерных соединений при уменьшении общего количества моноядерных комплексов происходит в областях *pH*, совпадающих с началом интенсивной диссоциации карбоксильных группировок и увеличением общей сорбируемости меди (II) (*pH* = 3 ÷ 4.5 для КБ-4×2; *pH* = 2.5 ÷ 3 для КБ-2×7). Дальнейшее увеличение *pH* раствора выше 4 приводит к снижению количества как моноядерных, так и двуядерных координационных центров при возрастании содержания Cu^{2+} в ионите. Анализ соотношения интенсивностей

наблюдаемых спектров ЭПР, pH раствора и концентрации сорбированной $Cu(II)$ существование в матрице ионита помимо моноядерных и небольшого количества двуядерных комплексов (4-10 % от количества моноядерных) таких соединений $Cu(II)$, которые не дают сигнала ЭПР и в состав которых входит повышенное количество карбоксильных группировок. Авторы [188] полагают, что такими соединениями являются диамагнитные полиядерные соединения. В пользу этого предположения говорят также и наблюдавшиеся эффекты: относительное увеличение содержания двуядерных комплексов, в образовании каждого из которых участвуют по четыре COO^- группы, в областях pH с усиленной диссоциацией карбоксильных групп и его уменьшение при значениях pH , где диссоциация карбоксильных групп ионита ослабляется.

Введение pH -чувствительных нитроксильных радикалов (НР) в качестве зондов и меток в твердофазные системы с ионами парамагнитных металлов имеет большой потенциал для исследования процессов комплексообразования этих металлов в подобных системах и катализа с их участием при контролируемых pH во внутренней фазе или вблизи их поверхности, которые как раз являются определяющими для вышеупомянутых процессов. Нами установлено, что сигналы ЭПР НР и парамагнитных ионов Cu^{2+} имеют различные g -фактора и ширины, поэтому в суммарном ЭПР спектре они разнесены по значениям внешнего магнитного поля H , что указывает на возможность их интерпретации.

На основании исключительной важности pH среды для процессов комплексообразования, отмеченных выше, в данной диссертационной работе нами будет проведено ЭПР спектроскопические исследования состояния меди(II) в смешанной H^+ - и Na^+ -форме карбоксильного катионита КБ-2×4, в гидратированных ксерогелях SiO_2, TiO_2, ZrO_2 в композиционных материалах с порошковой целлюлозой на их основе в присутствии спиновых pH зондов в зависимости от содержания меди(II), влагосодержания и локальных pH внутри исследуемых материалов.

Заключение к главе 1

В литературном обзоре нами показаны особенности негидратированных и гидратированных поверхностей твердофазных материалов и методов их исследования. В частности, отмечено существование функциональных групп, которые могут иметь функции кислотных и основных центров Льюиса и Бренстеда на поверхности негидратированных твердофазных материалов, изменение свойств воды и других водных растворов на их поверхности и вблизи нее из-за разрушения связей, изначально существовавших у поверхностных центров, и присоединения различных типов протонированных и непротонированных гидроксильных групп в случае образования гидратированных поверхностей. Благодаря наличию развитых пор и каналов различного размера, высокоразвитой поверхности, малому размеру частиц наличию кислотных и основных центров и специфических функциональных ионообменных групп, в качестве модельных материалов для разработки методологии гидратированной поверхности с помощью рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) и парамагнитных ионов металлов как спиновых зондов и меток были выбраны пористые и наноразмерные материалы. В настоящее время они широко применяются в качестве гетерогенных катализаторов различных реакций, подходящих носителей для каталитически-активных органических и биоорганических групп и ферментов, а также адсорбентов крупных и мелких молекул.

Значительная часть применений вышеупомянутых материалов связана с использованием водных растворов. На свойства твердофазных материалов оказывают влияние как химическая природа раствора, так и специфические условия, возникающие в фазе и на поверхности этих материалов.

Существует достаточное количество методов исследования негидратированных поверхностей, такие как сканирующая, трансмиссионная и атомно-силовая микроскопии для исследования микроструктуры поверхности материалов, а также рентгеноэлектронная и фотоэлектронная спектроскопии для определения электронной структуры поверхностных слоев, заряженности поверхности.

Применяемые в настоящее время электрокинетические методы определения заряженности или электрического потенциала поверхности гидратированных пористых и наноструктурированных материалов ограничены проведением измерений в диффузной части двойного электрического слоя и измерением так называемого дзета-потенциала (ζ -потенциал), достаточно далеко от самой поверхности. В то же время, каталитическое превращение происходит на внешней границе адсорбционного слоя, называемого слоем Штерна, поэтому столь важно иметь метод проведения измерений именно на этой поверхности. Свойства синтезированных в начале 1990-х годов стабильных нитроксильных радикалов (НР), которые в связи с участием в реакциях протонного обмена чувствительны к изменениям кислотности среды и могут быть использованы в качестве спиновых рН зондов и меток, в настоящее время повсеместно используются для определения межклеточной кислотности, электростатических потенциалов поверхностей и процессов переноса протонов, ответственных за энергетику клетки, в различных биологических объектах, включая протеины, фосфолипиды, хлоропласты, зародыши зерновых культур, и даже для мониторинга изменений ***pH*** в тканях живых организмов *in vivo* и *ex vivo*, в частности, в сердечной мышце в условиях ишемии-реперфузии и в раковых опухолях.

Преимуществами метода спиновых зондов и меток (нитроксильных радикалов) по сравнению с методами флуоресцентных пробных молекул и твердотельного ЯМР, является меньший размер нитроксильных радикалов по сравнению флуорофорами (5-6 Å), возможность применения в светонепроницаемых и темных материалах, отсутствие нежелательных фоновых сигналов, высокая чувствительность метода, т.е. возможность регистрировать хорошо разрешенные спектры ЭПР нитроксильных радикалов в объектах исследования даже при достаточно низких концентрациях сигналящего вещества (в отличие от твердотельного ЯМР).

С появлением нитроксильных радикалов с чувствительностью в широком диапазоне ***pH***, появилось возможность прямого измерения потенциала Штерна гидратированной поверхности твердофазных материалов, а также других их электроповерхностных характеристик, таких как заряд поверхности, локальная кислотность во внутренней фазе материалов, истинные, а не кажущиеся, константы

ионизации их поверхностных функциональных групп, исследовать процессы сорбции и комплексообразования парамагнитных ионов металлов, устанавливать закономерности растворов в замкнутых пространствах твердого тела и протекания рН- зависимых процессов.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Получение и краткая характеристика объектов исследования

2.1.1 Мезопористые молекулярные сита (ММС)

Исходные мезопористые молекулярные сита (ММС) MCM-41 и SBA-15, материалы со стенками каналов из аморфного SiO₂, и с интеркалированными гетероатомами Al и B, были синтезированы период научной стажировки в Техническом Университете Кайзерслаутерна в группе проф. Мартина Хартманна (2004 г., Кайзерлаутерн, Германия) (см. таблицу 2.1). Как видно из таблицы, SBA-15 отличается бóльшим размером пор, меньшей удельной поверхностью и более низкой механической устойчивостью по сравнению с MCM-41 [187, 190].

Синтез ММС осуществлялся путем самоорганизованной сборки структуры из неорганического компонента на мицелярной поверхности поверхностно-активного вещества (ПАВ). ПАВ, обычно используемые для получения MCM-41, описываются формулой C_nH_{2n+1}N(CH₃)₃Br с $n = 10 \div 18$. Для приготовления образцов C₁₂MCM-41 использовалась соль с $n=12$, для образцов C₁₆MCM-41 - $n=16$.

Синтез SBA-15 выполнялся следующим образом [190-192]: 4 г амфифильного триблоксополимера поли(этилен гликоль)-блок-поли(пропилен гликоль)-блок-поли(этилен гликоль) EO₂₀PO₇₀EO₂₀ растворялся в 30 г дистиллированной воды и 120 г 2М HCl. Эта смесь перемешивалась в течение 5 часов. После этого в гомогенный раствор при перемешивании вводилось 9,5 г тетраэтилортосиликата. Полученный гель выдерживался сутки при 40⁰С, а затем нагревался до 100⁰С и выдерживался при этой температуре еще одни сутки. Приготовленные таким образом гели затем кристаллизовались при различной температуре от 100 до 150⁰С. После синтеза, полученный твердый порошок прокаливался в потоке воздуха при температуре 540⁰С для удаления триблоксополимера.

Типичный синтез C₁₂MCM-41 и C₁₆MCM-41 проводился следующим образом: 34,66 г бромида цетилтриметиламмония – [C_nH_{2n+1}(CH₃)₃N]Br ($n=10 \div 18$)¹ смешивалось со 115 г

¹ для приготовления образцов C₁₂MCM-41 используется соль с $n=12$, для образцов C₁₆MCM-41 - $n=16$

дистиллированной воды и перемешивалось в течение 30 минут. Затем к полученному раствору добавлялся источник кремния – Na_2SiO_3 – «натриевое водное стекло» и полученная смесь перемешивалась в течение 30 минут. После этого приливались 2,4 г концентрированной серной кислоты H_2SO_4 , растворенной в 10 г дистиллированной воды, и опять смесь выдерживалась при перемешивании в течение 30 минут. Полученный гелеобразный материал переносился в сушильный шкаф и выдерживался в течение суток при температуре 100°C . Затем материал отфильтровывался на воронке Бюхнера и сушился на открытом воздухе в помещении лаборатории в течение суток. Полученный порошкообразный материал прокаливался в потоке воздуха при температуре 500°C двое суток [187, 191, 192].

После образования мицелл суфрактаанта совместно с введением источника кремния возможно введение различных замещающих атомов. Типичный синтез образцов с содержанием различных гетероатомов, таких как Al и B, осуществлялся по методике приготовления немодифицированных образцов [193-195]. Отличие состояло лишь в том, что при синтезе материалов вводились различные соли, содержащие вышеупомянутые атомы. Для получения алюминийсодержащих образцов использовался алюминат натрия NaAlO_2 , борсодержащих – тетраборат натрия $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \times 10\text{H}_2\text{O}$ [194-197].

Введение в силикатную матрицу синтезированных образцов различного количества гетероатомов Al и B практически не влияло на средний размер пор и удельную поверхность, но сказывалось на суммарном объеме пор (см. таблицу 2.1).

Рентгеновские спектры порошков регистрировались на дифрактометре Simens B5005 с использованием $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda=0.154$ нм) излучения. Химический состав синтезированных образцов был определен с помощью атомно-адсорбционной спектроскопии (AAS). 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.

Значительное разнообразие возможных модификаций поверхности предполагает широкое применение ММС в области каталитических и адсорбционных процессов.

Таблица 2.1 – Структурные параметры исследуемых ММС (n_{Si} : n_{Al} – мольные соотношения атомов Si и Al и B)

Образец	Соотношение n_{Si} : n_{Al}	Средний диаметр пор (каналов), $d_{пор}$ нм ($\pm 0,1$ нм)	Удельная поверхность (АВЕТ), м ² /г ($\pm 0,1$ м ² /г)	Суммарный объем пор, см ³ /г ($\pm 0,1$ см ³ /г)
SBA-15		8,1	$5,5 \times 10^2$	1,174
AlSBA-15	23	8,1	$5,2 \times 10^2$	1,167
AlSBA-15	46	-	-	-
AlSBA-15	92	-	-	-
C ₁₂ MCM-41		2,3	$12,1 \times 10^2$	0,702
AlC ₁₂ MCM-41	23	2,2	$10,2 \times 10^2$	0,570
C ₁₆ MCM-41		3,2	$10,8 \times 10^2$	0,864
AlC ₁₆ MCM-41	23	3,0	$10,2 \times 10^2$	0,766
AlC ₁₆ MCM-41	46	-	-	-
AlC ₁₆ MCM-41	92	-	-	-
BC ₁₆ MCM-41	23	3,1	$9,1 \times 10^2$	0,700
BC ₁₆ MCM-41	46	-	-	-
BC ₁₆ MCM-41	92	-	-	-

2.1.2 Материалы на основе оксидов кремния, алюминия, титана и циркония

Кремнезем марки БС-50 (дисперсный кремнезем) с размером частиц 50 нм, удельной поверхностью по адсорбции фенола 50 м²/г. ГОСТ 18307-78 и **хитозан производства ОАО «Сонат» (Москва)** [198, 199] использовали для получения хитозансодержащих гибридных органо-неорганических систем. Установлено, что степень деацетилирования хитозана (СД), определенная с помощью спектроскопии ЯМР ¹H, его молекулярная масса, измеренная вискозиметрией, и зольность составили 0,84, 250 кДа и 0,19 % соответственно [200]. Размер частиц 6 нм, площадь поверхности 145,0 м²/г.

Силикагель марки КСКГ с удельной поверхностью 220 м²/г, суммарным объемом пор 1 см³/г и средним их диаметром 15 нм был синтезирован из золя кремниевой кислоты

Si(OH)₄ по стандартной методике [199, 201]. Структурные характеристики матриц определяли по изотермам адсорбции азота при 77 К, полученным на волюметрической установке Micromeritics ASAP 1400 и методом ртутной порометрии на установке Micromeritics Pore Size 9300 в Институте катализа СО РАН.

Наноструктурированный SiO₂ – дисперсный аморфный диоксид кремния SiO₂ фирмы Aldrich в виде белого порошка с размерами частиц 7 нм и площадью поверхности 390 ± 40 м²/г был использован нами для спинмечения с целью исследования электростатического потенциала вблизи поверхности материала (φ).

γ -Al₂O₃ синтезировали путем прокаливания гидроксида алюминия при 600 °С. Кислотно-модифицированные производные **γ -Al₂O₃** модифицировали путем обработки образца кислотами HF и H₂SO₄ с последующим прокаливанием при 600 °С, что приводило к изменению кислотных свойств его поверхности (фазовый состав и удельная площадь поверхности образцов не изменились). **α -Al₂O₃** был получен при длительном нагревании **γ -Al₂O₃** при 1300 °С. **γ -Al₂O₃** и **α -Al₂O₃** (Basic) имели удельные площади поверхности 220 и 145 м² / г, соответственно, а средний диаметр пор составлял 6 нм соответственно. Структурные характеристики матриц определяли из изотерм адсорбции азота при 77 К, измеренных на объемной установке Micromeritics ASAP 1400, и ртутной порозиметрии на установке Micromeritics Pore Size 9300 [201, 202].

Синтез **наноструктурированного TiO₂** проведен С.К.Поздняком и др. [199, 203]. Порошкообразные образцы были получены тепловой обработкой золя в течение 1 часа при температуре 200° С. Полученные образцы промывались дистиллированной водой для удаления остаточных количеств кислоты, использованной для стабилизации золя, и высушивались при комнатной температуре. Были получены образцы с удельной поверхностью 240 м²/г и средним диаметром частиц 4-5 нм.

Синтез **наноструктурированного Al₂O₃** проведен в лаборатории квантовой электроники Институте электрофизики УрО РАН Осиповым В.В. Таблетка, сформированная из оксида соответствующего металла, обрабатывалась лазером. Таким образом происходило испарение вещества и переводение его в газовую фазу. Образовавшиеся наноразмерные частицы улавливались из газовой фазы и формировались

в наноразмерный порошок. Средний диаметр частиц Al_2O_3 ($d_{cp.}$) был 30 нм, а удельная площадь поверхности ($S_{уд.}$) 163 м²/г. Для всех образцов $S_{уд.}$ определяли по измерениям изотерм поглощения азота с помощью анализатора поверхности и пористости по БЭТ Sorbi®-MS (Мета, Новосибирск, Россия).

Гидрогель TiO_2 получен А.Б.Шишмаковым и др. [199, 201, 204] гидролизом метанольного раствора тетрабутоксититана водой при комнатной температуре и интенсивном перемешивании. Выпавший осадок промывался водой, нагретой до 100°C до отсутствия в промывных водах бутилового спирта. Удельная поверхность гидрогеля составляла 260 м²/г. Осадок промывали водой до исчезновения бутанола в промывной воде и нагревали до 100°C. Полученный продукт представлял собой **ксерогель TiO_2** .

Гидрогель SiO_2 синтезировали растворением 10 мл Na_2SiO_3 (ТУ 6-15-433-92) в 30 мл H_2O . Затем проводили гидролиз раствора Na_2SiO_3 в 30 мл 10%-ного раствора HCl при интенсивном перемешивании [199,201]. В ходе реакции конденсации образуется желеобразный гель SiO_2 и NaCl . Осадок отфильтровывали до исчезновения ионов хлора в промывной воде и сушили при 100°C в течение суток до достижения постоянной массы. Полученный продукт представлял собой **ксерогель SiO_2** .

Мембраны из нанопористого анодного оксида алюминия (Anodisc) общим диаметром 13 мм и толщиной 60 мкм (ААО-1) были приобретены у Whatman Ltd. (GE Healthcare, Biosciences). Эти мембраны имеют поры диаметром 200 нм. Объем пор составляет 25-50% мембранной матрицы.

Экспериментальные мембраны ААО (ААО-2, ААО-3, ААО-4 и ААО-5) с различным диаметром пор (от 18 до 58 нм) были изготовлены в лаборатории физической химии департамента химии Университета Северной Каролины, (Рали, США), применяя двухэтапный процесс анодирования, аналогичный описанному Масуда и Фукуда в [205]. Однако для уменьшения стоимости мембран, в качестве сырья для ААО-2-ААО-4 были использованы промышленные алюминиевые прокладки, изготовленные из алюминиевого сплава 1145 с минимальным содержанием алюминия 99,45% марки Н-19) толщиной 0,003 дюйма (ShopAid Inc., Woburn, MA, США) вместо высокочистого алюминия (чистота Al 99,99%), использованного Масудой и Фукудой [205]. Для получения образца ААО-5 со

средним диаметром пор 37 ± 3 нм было использована алюминиевая фольга (99,997%, толщиной 0,127 мм, Strem Chemicals, Inc., Ньюберипорт, Массачусетс, США).

Все образцы ААО были получены с применением двухстадийной технологии анодирования, включая элетрополирование поверхности алюминия, удаление оксидов, первого и второго этапов анодирования, удаления алюминия и, наконец, формирования пор путем травления. Электрополирование проводили при 20 В и 85 °С в течение 2 мин в смеси 95 об. % H_3PO_4 (чистотой 85 %) и 5 об. % H_2SO_4 (чистотой 97%) с добавлением 20 г/л CrO_3 . Оксиды на поверхности были удалены путем погружения алюминиевого листа в водный раствор 3,5 об % H_3PO_4 и 45 г/л CrO_3 при 90°С в течение 10 мин. Продолжительность первого этапа анодирования для всех проб составляла 10 мин, тогда как условия для основного анодирования (второго этапа), включая подбор соотношения кислоты и напряжения, варьировались и выбирались на основе литературных данных [206]. Для получения образца ААО-2 анодирование проводили при напряжении 40 В в 3% $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в течение 47 ч, ААО-3 при 20 В в 10% H_2SO_4 в течение 12 ч, а в случае ААО-3 оно проходило при 15 В в 15% H_2SO_4 в течение 22 ч. Только лицевая сторона алюминиевого листа была анодирована, тогда как обратная сторона была покрыта прозрачным лаком (Electron Microscopy Sciences, Хэтфилд, Пенсильвания, США). После процесса анодирования, лак был удален ацетоном, и оставшийся металлический алюминий растворялся в 10 мас. % раствора CuCl_2 при комнатной температуре в условиях УЗ обработки низкой мощности. Для открытия нанопор, заблокированных барьерным оксидным слоем, образец был флотирован (барьер разрушен) с помощью 10 об. % водного раствора H_3PO_4 до заполнения пор раствором. Рост диаметра пор обеспечивали травлением образцов в 5 об. % H_3PO_4 с увеличением времени. В частности, ААО-2 был протравлен в течение 80 мин.

Все исследованные ААО-мембраны были прокалены до $\sim T = 650$ °С на воздухе для удаления фоновых сигналов ЭПР от дефектов в алюминиевой матрице. Нагревание ААО до этих температур, как известно, приводит к некоторой потере поверхностных –ОН групп без изменения морфологии пор или фазового состояния оксида алюминия, который должен быть аморфным при протекании анодирования фосфорной кислотой [207-209].

SEM анализ ААО мембран. Нанопоры ААО исследовали с помощью либо JEOL 2000FX (JEOL USA, Inc., Пибоди, Массачусетс, США), либо Verios 460L (FEI, Inc., Хиллсборо, Орегон, США) в Университете Северной Каролины, (Рали, США). Для визуализации с помощью SEM небольшие фрагменты ААО (около $3 \times 3 \text{ мм}^2$) были вырезаны из более крупных мембран и закреплены на держателе образца с помощью двусторонней углеродной ленты. Для подавления артефактов зарядки образца либо был напылен тонкий ($\sim 1 \text{ нм}$) проводящий слой Au/Pd на ААО до микроскопирования, либо использовался низкий ускоряющий потенциал ($\sim 1 \text{ кВ}$ для FEI Verios 460L) использовался.

Диаметры пор были проанализированы непосредственно по изображениям SEM с помощью методики, разработанной в лаборатории физической химии в Университете Северной Каролин с использованием набора утилит Matlab (Mathworks, Inc., Натик, Массачусетс, США).

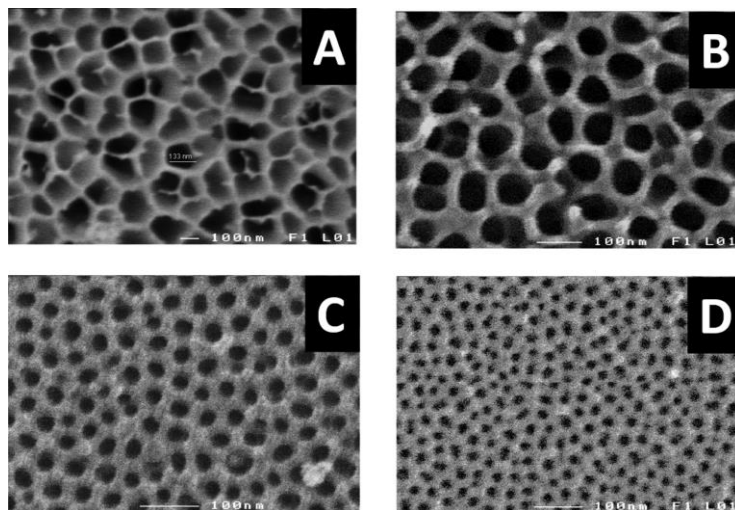


Рисунок 2.1 – SEM-изображения мембран из анодного оксида алюминия (ААО), использованные в данной работе: (А) Мембраны Whatman Anodisc с диаметром пор $d_{nop} = 200 \text{ нм}$, измеренным $d_{nop} = 228 \pm 28 \text{ нм}$ (ААО-1) и ААО собственного производства; (В) $d_{nop} = 58 \pm 9 \text{ нм}$ (ААО-2), (С) $d_{nop} = 29 \pm 3 \text{ нм}$ (ААО-3), (D) $d_{nop} = 18 \pm 3 \text{ нм}$ (ААО-4) [209].

Таблица 2.2 – Параметры мембран на основе нанопористого анодного оксида алюминия (ААО) по данным SEM.

Образец	Источник	Диаметр пор, d , нм	Длина пор, l , мкм	Отношение l/d
ААО-1	Whatman Ltd.	228±28	60±3	263±35
ААО-2	лаборатория	58±9	86±2	1,500±200
ААО-3	лаборатория	29±3	95±2	3,300±300
ААО-4	лаборатория	18±3	92±2	5100±900
ААО-4	лаборатория	18±3	92±2	5,100±900
ААО-5	лаборатория	37±3	127±2	3,432±200

Порошковую целлюлозу (ПЦ) получали гидролизом сульфата целлюлозы (Байкальский целлюлозный завод, ТУ ОП 13-02794 88-08-91) в 2,5 N растворе соляной кислоты при 100°C. Гидролиз проводили в течение 2 часов. Полученный продукт промывали на фильтре дистиллированной водой до нейтрального pH промывной воды и сушили при 100°C [210].

Композиционные материалы (КМ) на основе ксерогелей TiO₂ и **ПЦ** с массовой долей TiO₂ 70, 53 и 43 % получали разбавлением 3 г тетрабутоксититана и 0,5; 1 и 1,5 г ПЦ, соответственно, в 3 мл метанола. Гидролиз проводили в 10 мл воды при 20°C при интенсивном перемешивании, что приводило к конденсации TiO₂ (ПЦ в конденсации не участвовала). Образовавшиеся частицы TiO₂ осаждались на поверхность ПЦ, приобретая удельные емкости, указанные в таблице 2.2 [199, 204, 210].

Композиционные материалы (КМ) на основе ксерогелей SiO₂ и ПЦ с массовой долей SiO₂ 68, 52 и 35%, были получены смешиванием 10, 5, 5 мл Na₂SiO₃ в 30, 15 и 15 мл H₂O, соответственно, которые были модифицированы введением 2, 2, 4 г ПЦ, соответственно. Гидролиз первого раствора проводили в 30 мл 10 % HCl, остальных – в 15 мл 10 % HCl. Полученные КМ промывали горячей водой, фильтровали и сушили при 100°C в течение суток до достижения постоянной массы. Удельную поверхность ($S_{уд}$)

синтезированных образцов измеряли на приборе СОРБИМС (ЗАО «Мета», Новосибирск) и рассчитывали по методике БЭТ (см. таблицу 2.2) [199, 210, 211].

Композиционные материалы (КМ) на основе ксерогелей ZrO_2 и ПК, с массовой долей ZrO_2 82, 60 и 48%

КМ на основе ZrO_2 были получены модификацией геля ZrO_2 путем введения ПЦ на стадии, предшествующей гидролизу раствора хлорида циркониила 8-водного (ХЧ). Для получения КМ следующих составов (в скобках приведено содержания ZrO_2 в образцах в массовых %): $ZrO_2(82\%):ПЦ$, $ZrO_2(60\%):ПЦ$, $ZrO_2(48\%):ПЦ$ в смесь 25 мл воды и 10 г хлорида циркониила 8-водного (ХЧ) вносились 1, 3 и 5 г ПЦ, соответственно. Гидролиз проводился водным раствором КОН концентрации 1,8 моль/л, который в объеме 47,5 мл добавлялся при интенсивном перемешивании к полученной композиции при 20°C. Осадок отделялся на фильтре без предварительной декантации и промывался. По окончании промывания он высушивался при 100°C в сушильном шкафу в течение суток до постоянной массы образцов (см. таблицу 2.2) [211-213].

Таблица 2.3 – Удельная поверхность немодифицированных ксерогелей TiO_2 , SiO_2 , ZrO_2 и КМ с ПЦ с различным массовым соотношением ЭО₂: ПЦ.

TiO_2 : ПЦ					SiO_2 : ПЦ			
%	100/0	70/30	53/47	43/57	100/0	68/32	52/48	35/65
$S_{sp}, м^2/г$	66,2	177,1	226,4	261,9	29,5	145,5	175,1	239,2
ZrO_2 : ПЦ								
%	82/18	60/40	48/52					
$S_{sp}, м^2/г$	125,3	200,0	240,2					

Поскольку удельная поверхность ПЦ не превышала 1 м²/г, увеличение $S_{уд}$ смешанных образцов был обусловлен фрагментацией частиц TiO_2 , SiO_2 и ZrO_2 , осаждавшихся на поверхности ПК при синтезе КМ. Судя по абсолютным значениям $S_{уд}$, способ приготовления КМ позволяет получать диоксиды с высокой степенью дисперсности. Относительная погрешность измерения удельной поверхности не превышала 6%.

Для ксерогелей TiO_2 , SiO_2 и КМ на их основе многократно повторенные синтезы показали, что разброс значений величины удельной поверхности оказывался меньше величины погрешности ее измерения. Для ксерогеля ZrO_2 было обнаружено, что в зависимости от трудно контролируемых изменений в условиях синтеза (скорость перемешивания раствора, время гелеобразования и т.д.) значения удельной поверхности синтезированных образцов менялись в очень широких пределах (от 13 до 163 $\text{м}^2/\text{г}$). Аналогичный разброс значений удельной поверхности наблюдался в [214]. Там же сделана попытка объяснения этого феномена. С другой стороны, для КМ на основе ZrO_2 такой особенности мы не наблюдали. Многократные повторные синтезы образцов КМ на основе ZrO_2 обеспечивали хорошую повторяемость значений удельной поверхности, укладывавшихся, также как и для КМ на основе TiO_2 и SiO_2 , в величину погрешности их измерения. Поэтому в см. таблицу 2.2 для содержащих цирконий образцов представлены только значения для КМ на основе ZrO_2 . Для немодифицированного ксерогеля ZrO_2 в опытах с его использованием после каждого синтеза проводилось измерение удельной поверхности, которое и использовалось в соответствующих расчетах, например, в случае расчета скорости гетерогенной каталитической реакции с его участием.

Целлюлоза микрокристаллическая (МКЦ) производства ОАО «Полиэкс» обладала зольностью 0,16 % и влажностью 1,1 % [198, 215].

Гибридные системы хитозан–(SiO_2 , Al_2O_3 , целлюлоза) получали нанесением хитозана на поверхность соответствующего носителя. 0,3 г (1,8 ммоль) хитозана растворяли в 14,5 мл воды, содержащей 0,22 мл (3,84 ммоль) уксусной кислоты, при постоянном перемешивании. Затем добавляли субстрат в количестве 3 г и раствор и перемешивали еще 30 мин. К суспензии при перемешивании добавляли 1 М раствор NaOH до достижения значения *pH* 13. Осадок отфильтровывали, промывали до значения *pH* 7 и сушили при 60°C до достижения постоянной массы. Анализ CHN проводили на автоматическом анализаторе Perkin Elmer, Inc. Данные приведены в см. таблицу 2.4.

Таблица 2.4 – Состав гибридных систем (%) по данным CHN анализа (в скобках указаны расчетные значения).

Система	С	Н	Н	Cl	Со	Формула
МКЦ-Хитозан	43,08 (43,11)	6,42 (6,35)	0,37 (0,39)	-	-	$10C_6H_{10}O_5 \times 0,5C_6H_{11}NO_4 \times 3H_2O$
Al ₂ O ₃ -Хитозан	4,07 (4,01)	1,04 (0,61)	0,46 (0,78)	-	-	$16Al_2O_3 \times C_6H_{11}NO_4$
SiO ₂ -Хитозан	4,50 (4,49)	0,94 (0,68)	0,51 (0,87)	-	-	$24SiO_2 \times C_6H_{11}NO_4$
МКЦ-Хитозан- Co ²⁺ (I)	43,12 (43,12)	6,15 (6,04)	0,59 (0,40)	1,30 (1,28)	1,38 (1,33)	$10C_6H_{10}O_5 \times 0,5C_6H_{11}NO_4 \times Co_{0,4}(OH)_{0,17}Cl_{0,65}$
Al ₂ O ₃ -Хитозан- Co ²⁺ (II)	3,64 (3,82)	0,79 (0,58)	0,47 (0,74)	2,69 (2,63)	2,18 (2,19)	$16Al_2O_3 \times C_6H_{11}NO_4 \times 0,7CoCl_2$
SiO ₂ -Хитозан- Co ²⁺ (III)	4,02 (4,26)	0,89 (0,65)	0,58 (0,82)	2,03 (2,02)	3,07 (3,07)	$16SiO_2 \times C_6H_{11}NO_4 \times Co_{0,88}Cl_{0,96}$

Площадь поверхности образцов определяли по адсорбции азота по методу БЭТ на приборе TriStar 3000 V.6.03A. Инструментальная погрешность составила 0,1 м²/г. Размер частиц оценивали в предположении, что частицы имеют сферическую форму по формуле:

$$D=3 \times 10^6 / S_{ВЭТ} \times \rho, \quad (2.1)$$

где D – размер частиц, м; $S_{ВЭТ}$ – удельная площадь поверхности, м²/г; ρ – плотность вещества, г/см³.

Площадь поверхности ($S_{уд}$) и диаметр частиц (D) составили 28,9 м²/г и 47 нм; 123,9 м²/г и 7 нм; 2,4 м²/г и 818 нм для гибридных систем хитозан-SiO₂, хитозан-Al₂O₃ и МКЦ-хитозан, соответственно. Элементный состав поверхности гибридных систем определяли на аналитическом комплексе на базе сканирующего электронного микроскопа VEGA II LMN и системы энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY. Погрешность измерений прибора 0,3 [198].

Синтез кобальт-содержащих систем носитель–хитозан. Смесь 0,24 г CoCl₂ × 6H₂O, 2 г гибридной системы хитозан – подложка и 20 мл этанола перемешивали при кипячении с обратным холодильником 24 ч. Осадок отфильтровывали, промывали

этанолом по 15 мл × 3 раза и сушили при комнат- ной температуре до постоянной массы. Данные представлены в см. таблицу 2.5.

Таблица 2.5 – Элементный состав поверхности исследуемых образцов.

Образец	Содержание элементов, % массовых				
	С	О	Э	Cl	Со
хитозан – МКЦ – Co^{2+}	44,9	52,2	–	0,3	2,5
хитозан – Al_2O_3 – Co^{2+}	15,9	48,9	Al–29,5	2,5	2,7
хитозан – SiO_2 – Co^{2+}	9,9	55,9	Si – 28,9	1,3	2,4

Опыт проводили при тех же количествах реагентов, вместо спирта использовали ацетонитрил или триглим. Для проведения реакции в водном этаноле при разных значениях *pH* использовали 1М раствор HCl, добавляемое количество которого определяли путем измерения *pH* водного раствора при том же содержании компонентов [215].

2.1.3 Ионообменные смолы и пленки

Синтез исследованных ионитов - катионитов КБ-2×3,×4,×6,×7П,×20,КУ-2×4, КРФ-2п, анионита АН-31 осуществлялся по известным методикам [216], а тонкие катионообменные плёнки лабораторного изготовления отечественного производства были синтезированы на кафедре химии Воронежского государственного аграрного университета (ВГАУ).

Карбоксильные катиониты КБ-2 были получены омылением сополимеров эфиров акриловой кислоты с дивинилбензолом (ДВБ) с содержанием последнего от 3 до 20 % весовых. Они имели как гелевую (КБ-2×3,×4,×6,×20), так и макропористую структуру (КБ-2×7П). **Фосфорнокислый катионит КРФ-2п** был получен фосфорилированием сополимера стирола с 2% парадивинилбензола (n-ДВБ), а **сульфокатионит КУ-2×4** - сульфированием сополимера стирола с 4% ДВБ.

Низкоосновный анионит АН-31 получен путем поликонденсации полиэтиленполиамиона (ПЭПА) с олигомером, образующимся при взаимодействии эпихлоргидрина (ЭХГ) с аммиаком.

Исследованные плёнки, а именно **исходная полиимидная, не содержащая карбоксильных групп пленка** (пленка 0), и **карбоксилсодержащая полиамидоимидная пленка** (пленка 1) были получены в результате двухступенчатой термообработки раствора полиамидокислоты (ПАК) в формамиде, нанесённого на стеклянную пластину: на первой ступени в течение одного часа при 353 К, а на второй - в течение 30 мин. при конечных температурах 423 К (для плёнки 1) и 573К (для плёнки 0) [217].

Карбоксильные катиониты представляли собой сферические гранулы диаметром 250 мкм, а анионит АН-31 имел блочную структуру. Тонкие пленки были выполнены в форме пластин толщиной 28-30 мкм. Катиониты КБ-2 были исследованы в H^+ - и смешанных H^+-Na^+ , H^+-Zn^{2+} -, H^+-Cd^{2+} - и H^+-Cu^{2+} -формах с различной степенью насыщения ионами металла. Иониты КРФ-2п, КУ-2×4 и АН-31 применялись в H^+ -, H^+-Na^+ и гидратной формах, соответственно. Структурные звенья исследуемых ионитов изображены на рисунке 2.2.

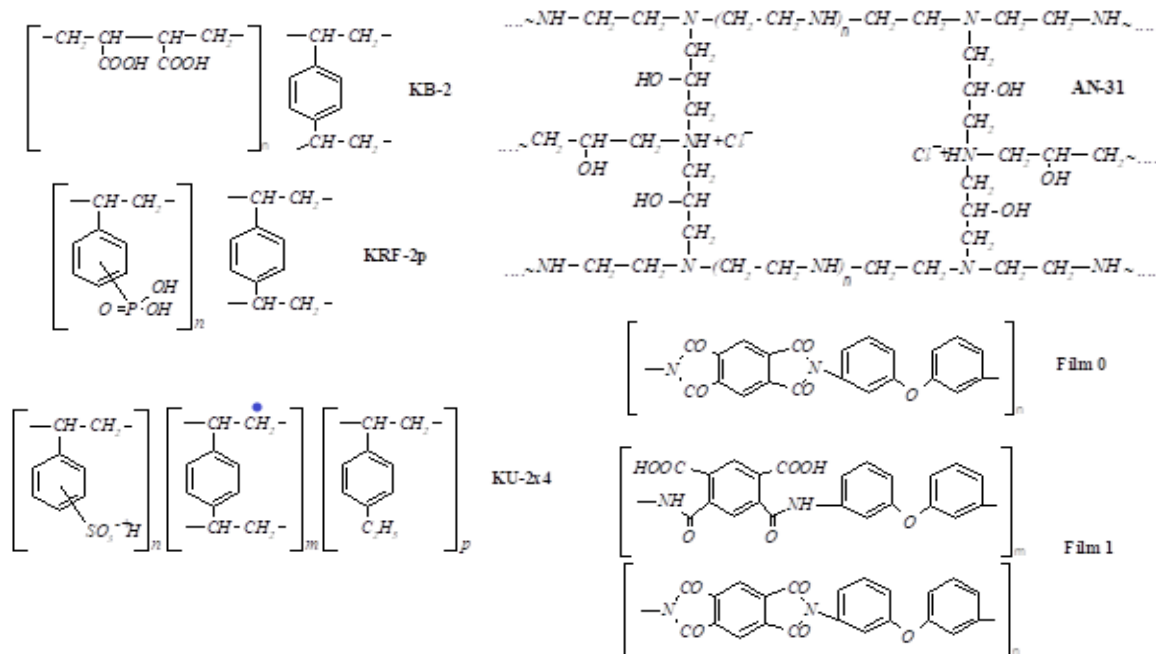


Рисунок 2.2 – Структурные основные звенья исследуемых ионитов [202].

Предподготовка исследуемых ионитов и определение их физико-химических характеристик (ПОЕ, коэффициента влажности (w), набухаемости (W), влагоёмкости (W_{H_2O}), гидратируемости (W_2) и др.) осуществлялись (согласно ГОСТ 10896-72) по известным методикам [36]. Перед началом исследований по определению кислотности внутри твёрдого тела исследуемые катиониты и плёнки предварительно переводились в соответствующие формы.

Образцы смешанной H^+Na^+ - формы катионита *КБ-2×4* с 10, 20, 40 и 60 % от ПОЕ Na^+ -формы были получены в результате замещения части H^+ в *КБ-2×4* в H^+ - форме на Na^+ в результате взаимодействия исходного образца с раствором NaOH.

H^+Zn^{2+} -, H^+Cd^{2+} - содержащие образцы катионита *КБ-2×3* были получены частичным замещением H^+ в H^+ -форме катионитана на получены в результате сорбции ионов Zn^{2+} и Cd^{2+} на образцах (см. выше) проводилась из соответствующих водных растворов солей $Zn(II)$ и $Cd(II)$: из 0,07 М раствора $ZnSO_4 \times 7H_2O$ и 0,05 М раствора $Cd(NO_3)_2 \times 4H_2O$ при $pH = 6$. Условие равномерности распределения ионов металлов в объёме зерна ионита [174, 218], являющееся важным для корректного исследования кислотно-основных свойств функциональных групп с помощью спинового pH зонда, достигалось использованием катионита в исходной H^+ -форме. Необходимая степень насыщения ионита ионами $Zn(II)$ (15 и 35% от ПОЕ) и $Cd(II)$ (32% от ПОЕ) достигалось стимулированием процесса сорбции одновременным титрованием функциональных групп 1М раствором КОН. Количество сорбированных ионов $Zn(II)$ и $Cd(II)$ определялось трилонометрическим методом [219]. После насыщения ионами металлов образцы катионита промывались водой, высушивались до воздушно-сухого состояния и исследовались. Образцы этого катионита отличались различным влагосодержанием: набухшие гидратированные и воздушно-сухие. Воздушно-сухую форму ионитов получали выдерживанием образцов на воздухе до постоянной массы. Гидратированные образцы были получены выдерживанием в дистиллированной воде в течение длительного времени.

2.1.4 Получение металлсодержащих полимерных и оксидных материалов

Cu(II)-содержащие образцы в смешанных H^+ - Na^+ -формах гидратированного карбоксильного катионита КБ-2×4 с 10, 20, 40 и 60 % от ПОВ Na^+ -формы были получены в результате взаимодействия катионита в исходной H^+ - форме с водными растворами $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (ч.д.а.) при комнатной температуре по способу медленной сорбции [220]. Он отличается от традиционного способа быстрой сорбции² введением определенного количества ионов металла в сорбционный раствор над ионитом постепенно, по каплям, с перемешиванием и выдерживанием равновесия. Обнаружено, что в условиях медленной сорбции образуются более упорядоченные медькарбоксилатные структуры, обладающие повышенной стабильностью в окислительных процессах. Согласно этому способу навеску 0,2 г ионита приводили в контакт с 8 мл H_2O , а 16 мл раствора $Cu(NO_3)_2 \times 3H_2O$ определённой концентрации добавляли порциями с помощью дозатора по 5-6 мл в день в течение 3-х дней. Сорбция проводилась при постоянном перемешивании на шейкере ELPAN (Польша, модель 357). После добавления последней порции медного раствора ионит выдерживали во внешнем растворе ещё 2-3 дня, затем отфильтровывали, промывали водой и сушили на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса. Степень разбавления медного раствора $\alpha = (V_{p-pa} + V_{H_2O}) / V_{p-pa}$ поддерживалась равной 2,5 для всех выбранных концентраций меди (II) во всех сериях. Содержание $Cu(II)$ в фазе ионита определяли по убыли её концентрации в растворе трилометрическим методом [219]; точность измерения $\pm 1\%$. Образующиеся комплексы $Cu(II)$ с карбоксильными группами катионита КБ-2 исследовали методом ЭПР.

Cu^{2+} -содержащие образцы наноструктурированного TiO_2 , синтезированного согласно [203], были получены следующим образом. В 200 мг навески добавляли 0,1 М раствор $NaNO_3$ (10 мл) и выдерживали в течение недели при постоянном рН раствора 5,5, поддерживаемом добавлением разбавленных растворов $NaOH$ и HNO_3 . Сорбцию ионов

² Традиционный способ сорбции состоит в погружении навески ионообменника в сорбционный раствор, содержащий необходимое количество соли металла, выдерживании системы при 298 К до достижения равновесия.

Cu^{2+} на наноструктурированном TiO_2 проводили путем выдерживании образцов в растворах $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (10 мл) с концентрацией 10^{-4} , 10^{-3} и 10^{-2} моль/л и ионной силой (I), равной 0,1, которую создавали с помощью NaNO_3 . pH раствора поддерживали равным 4,3 титрованием небольшими объемами растворов NaOH и HNO_3 . После установления равновесия измеряли остаточное количество ионов Cu^{2+} в равновесных растворах для определения количества сорбированных ионов Cu^{2+} колориметрически с помощью колориметра КФК-2МП. Точность определения составляла 0,01 ммоль/мл. Затем TiO_2 отделяли от растворов центрифугированием. Образцы дважды промывались 0,1 М раствором NaNO_3 при pH, равном 4,3 для удаления адсорбированных ионов Cu^{2+} [201].

Cu^{2+} -содержащие образцы гидрогеля TiO_2 , синтезированного согласно [221], получали сорбцией из CuCl_2 и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с последующим его удалением фильтрованием и сушкой при 20°C в течение 3 суток до постоянной массы осадков. Объем раствора и массу гидрогеля изменяли с целью варьирования содержания ионов Cu^{2+} в фазе исследуемого гидрогеля TiO_2 , которое определяли атомно-абсорбционным методом на спектрометре Perkin Elmer 403. Поскольку спектры ЭПР гидратированных гелей, содержащих Cu^{2+} , трудно регистрировать, использовали отфильтрованные и высушенные при комнатной температуре образцы гидрогелей. Были проведены предварительные эксперименты по подбору условий сушки образцов, препятствующих структурным изменениям образующихся комплексов [201].

Cu^{2+} -содержащие композиты на основе ксерогелей SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 и порошковой целлюлозы (*ПЦ*) получали сорбцией ионов Cu^{2+} на гидрогеле из водного раствора $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Исходное и остаточное количество ионов Cu^{2+} в растворе измеряли с помощью колориметра КФК-2МП [210-213].

Для приготовления КМ на основе TiO_2 , сорбировавших Cu^{2+} , использована следующая методика. Например, для получения Cu^{2+} -содержащих КМ $\text{TiO}_2(43\%)$: ПЦ к 15 мл ТБТ добавляли 15 мл метанола и 7,5 г. ПЦ. Полученная смесь была гидролизována 50 мл H_2O . Затем из полученной смеси геля композиции отбирался 1 мл и помещался в тигле в муфельную печь. После высушивания масса пробы оказалась равной 0,105 г. твердой фазы (0,045 г. в пересчете на TiO_2). Эти данные были использованы для расчета объема геля композиции, вносимого в емкости для сорбции Cu (II).

В случае КМ SiO₂(35%): ПЦ после сушки геля в муфельной печи (10 г. геля ≈ 2 часа) оказалось, что 1 г. полученного материала содержит 0,023 г. твердой фазы (SiO₂ + ПЦ) с 0,016 г. SiO₂.

Для приготовления Cu²⁺-содержащих ксерогелей TiO₂ и SiO₂ соответствующих КМ в 10 колб добавляли 0,01 г CuCl₂ × 2H₂O, содержащей 0,059 ммоль ионов Cu²⁺, и 2 мл H₂O. Затем в вышеуказанные колбы добавляли 10 (20), 5 (10), 3 (5), 2 (3) и 1 (2) мл гидрогеля на основе TiO₂(SiO₂), приготовленного, как описано в 2.1.2, соответственно. В результате в этих колбах были достигнуты количества Cu²⁺ во внешних растворах, равные 0,14 (0,15), 0,29 (0,23), 0,44 (0,42), 0,73 (0,96) и 1,4 (1,17) ммоль Cu²⁺/г. TiO₂ (SiO₂), соответственно.

Методика приготовления КМ на основе ZrO₂, сорбиравших Cu²⁺, была аналогична методике насыщения КМ на основе TiO₂. Достигнутые насыщения образцов Cu (II) всех КМ при всех использованных количествах Cu (II) приведены в таблицах 2.6-2.8.

Образцы выдерживали в контакте с Cu²⁺-содержащим раствором около суток до установления равновесия. Затем измеряли остаточные количества ионов Cu²⁺ в равновесных растворах для определения количества сорбированных ионов Cu²⁺.

Таблица 2.6 – Содержание Cu (II) в образцах КМ на основе TiO₂.

ЭО ₂ / КМ	Содержание Cu ²⁺ , ммоль Cu ²⁺ / г. TiO ₂ в образцах				
	1	2	3	4	5
TiO ₂	0,10	0,22	0,33	0,54	1,08
TiO ₂ (70%): ПЦ	0,12	20,24	0,48	0,72	0,96
TiO ₂ (53%): ПЦ	0,19	0,32	0,45	0,76	1,12
TiO ₂ (43%): ПЦ	0,14	0,29	0,44	0,73	1,39

Таблица 2.7 – Содержание меди в образцах КМ на основе SiO₂.

ЭО ₂ / КМ	Содержание Cu ²⁺ , ммоль Cu ²⁺ / г. SiO ₂ в образцах				
	1	2	3	4	5
SiO ₂	0,07	0,16	0,32	0,65	1,27
SiO ₂ (68 %): ПЦ	0,13	0,19	0,39	1,00	1,11

SiO ₂ (58 %): ПЦ	0,13	0,21	0,39	1,02	1,14
SiO ₂ (35 %): ПЦ	0,15	0,23	0,42	0,96	1,17

Таблица 2.8– Содержание меди в образцах КМ на основе ZrO₂.

ЭО ₂ / КМ	Содержание Cu ²⁺ , ммоль Cu ²⁺ / г. ZrO ₂ в образцах				
	1	2	3	4	5
ZrO ₂	0,15	0,29	0,58	0,88	1,17
ZrO ₂ (82 %): ПЦ	0,18	0,30	0,60	0,96	1,23
ZrO ₂ (60 %): ПЦ	0,22	0,41	0,68	1,13	1,28
ZrO ₂ (48 %): ПЦ	0,21	0,43	0,66	1,14	1,28

Cu²⁺-содержащие комплексы в ксерогелях исследовали методом ЭПР-спектроскопии.

2.1.5 Сорбция борной кислоты N(O)- (2,3-дигидроксипропил) хитозаном (ГПХт)

Синтез сорбента модификацией хитозана, проводился в лаборатории органических материалов Института органического синтеза им. Постовского УрО РАН согласно разработанным ранее методикам с исследованием свойств образующегося производного методами титрования (степень функционализации (СФ)), ЯМР и ИК-спектроскопии [222, 223].

В качестве модельной системы, не содержащей аминогрупп, использовали сшитый эпихлоргидрином поливиниловый спирт (ПВС). Сшивку ПВС эпихлоргидрином и очистку полученного полимера осуществлялась согласно описанной ранее методике [224, 225]. Концентрацию борной кислоты в исследуемом растворе определяли титриметрическим методом с точностью $\pm 0,002$ моль \times л⁻¹. Для проведения сорбционных экспериментов сшитые эпихлоргидрином (10%) образцы ПВС предварительно растирали и просеивали через сито с размером ячеек 50 мкм. Методика сорбции состояла в добавлении к навеске измельченного сорбента массой (0,1000 г) 5,0 мл раствора борной

кислоты с известной концентрацией при коррекции рН раствора 40%-ным водными растворами гидроксидов натрия или тетрабутиламмония. В ходе предварительно проведенных исследований кинетики сорбции соединений В (III) на синтезированных дигидроксипропилированных сорбентах было установлено, что скорость извлечения бора невелика. Для сшитого эпихлоргидрином ГПХт выход сорбционной кривой на плато завершается за 1 сутки. По-видимому, это связано с протеканием конформационных изменений сшитых полимерных цепей сорбентов, вызванных комплексообразованием с борат-анионами. По этой причине в данной работе сорбцию проводили в течение 72 ч при 25 °С. Раствор отделяли от сорбента центрифугированием. В надосадочном растворе определяли остаточную концентрацию борной кислоты (в моль \times л $^{-1}$).

2.1.6 Реакции спинмечения наноструктурированного SiO₂ и нанопористой мембраны на основе анодного оксида алюминия (ААО)

Ковалентное связывание НР R4 с наноструктурированным SiO₂ [226, 227]

Синтез осуществляли модификацией наноразмерного силикагеля аминопропилтриэтоксисиланом ((EtO)₃Si(CH₂)₃NH₂) (АПТЭС) золь-гель методом с введением в ходе синтеза рН-чувствительного радикала НР R4 (бромметил-2,2,3,5,5-пентаметиимидазолин-1-оксил) с *pK_a* радикала 3,68 (см. таблицу 2.9), диапазон чувствительности от 2,5 до 5 единиц *pH*.

При синтезе были испробованы различные методы получения образцов. Первый путь (см. рисунок 2.3, схема 1) заключался в гидролизе аминопропилтриэтоксисилана (АПТЭС) водой в ацетонитриле с последующей обработкой гидролизатом наноразмерного силикагеля и обработкой полученного продукта бромпроизводным нитроксильного радикала, тем самым, осуществляя его «прививку» на аминированную поверхность.

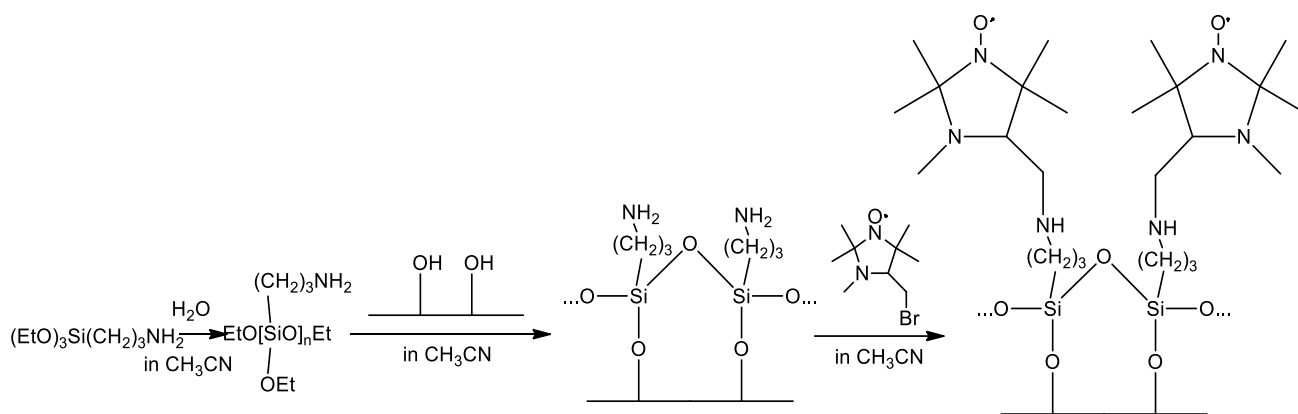


Рисунок 2.3 – Схема 1 ковалентного «пришивания» HP R4 к поверхности наноструктурированного SiO_2 .

Второй путь модификации (см. рисунок 2.4, схема 2) заключался в предварительном взаимодействии радикала с аминопропилтриэтоксисиланом в присутствии триэтиламина, впоследствии замененного на триэтиламин. Далее гидролизированным продуктом взаимодействия обрабатывали SiO_2 .

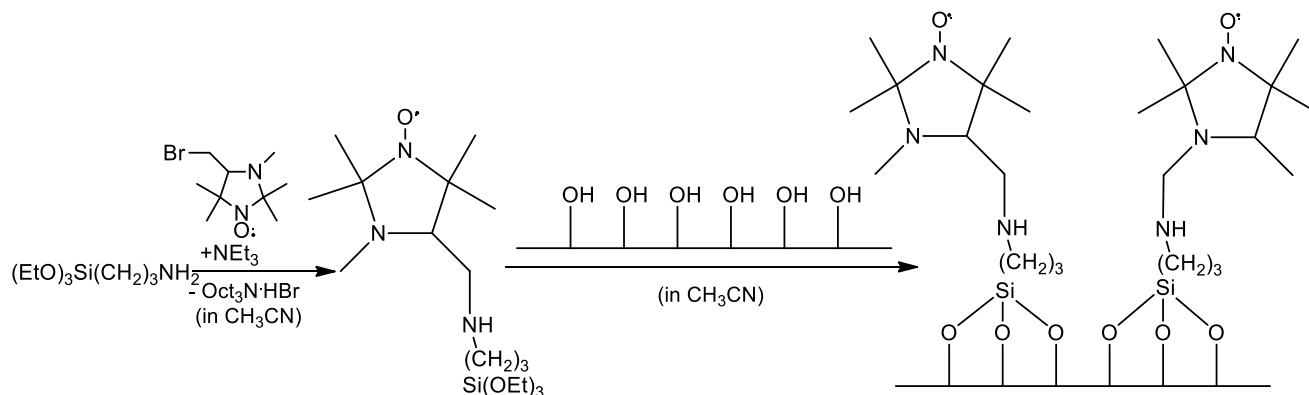


Рисунок 2.4 – Схема 2 ковалентного «пришивания» HP R4 к поверхности наноструктурированного SiO_2 .

Третий способ отличался от второго дополнительной обработкой спин-меченого SiO_2 уксусным ангидридом. Это позволило преобразовать вторичные амины (сильные основания) в третичные амиды (очень слабые основания) (см. рисунок 2.5, схема 3). Такая

обработка была выполнена для устранения буферных свойств наночастиц поверхности, которые появлялись в связи с наличием вторичной аминогруппы в лиганде АПТЭС.

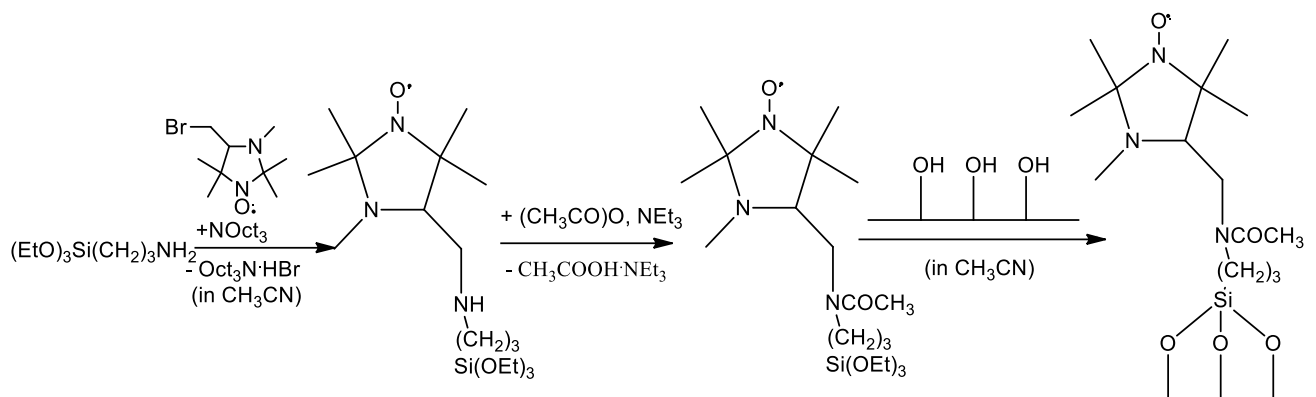


Рисунок 2.5 – Схема 3 ковалентного «пришивания» НР R4 к поверхности наноструктурированного SiO_2 .

Ковалентное связывание НР R5 с нанопористой ААО мембраной [209]

pH-чувствительный нитроксильный радикал (НР R5, 4-диметиламино-5,5-диметил-2-(4-(хлорметил)фенил)-полугидрат-2-этил-2,5-дигидро-1H-имидазол-1-оксилгидрохлорид, таблица 2.9) [202] использовался для его ковалентного «пришивания» к поверхности нанопор ААО γ -мембраны ААО-5. Он сначала взаимодействовал с АПТЭС, а затем ковалентно присоединялся к поверхностным гидроксильным группам поверхности мембраны.

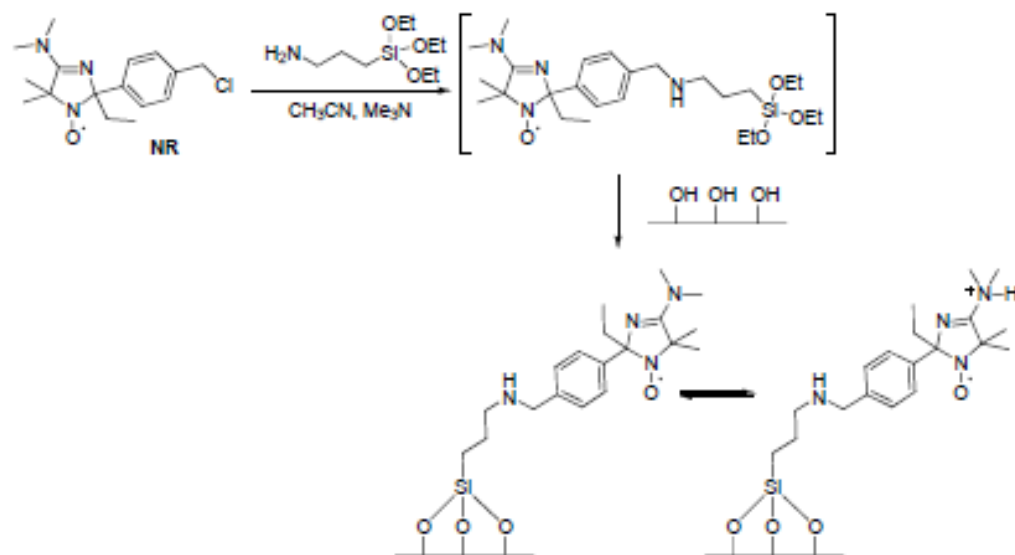


Рисунок 2.6 – Поверхностная модификация нанопор ААО-5 с аддуктом полугидрата гидрохлорида 4-диметиламино-5,5-диметил-2-(4-(хлорметил) фенил)-2-этил-2,5-дигидро-1Н имидазол-1-оксилгидрохлорида (НР R5) и аминопропилэтоксисиланом (АПТЭС).

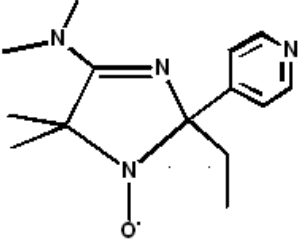
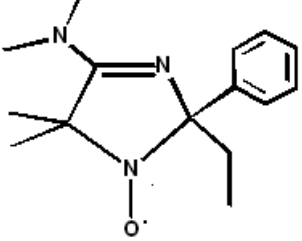
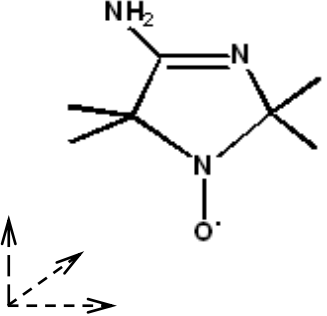
2.2 Подготовка образцов к исследованию к ЭПР исследованию в водных средах и в фазе материалов

pH-чувствительные нитроксильные радикалы, использованные в работе (см. таблицу 2.9), были синтезированы в Институте органической химии СО РАН (Новосибирск) [126, 228, 229]. Потенциометрическое титрование ионитов и ионообменных плёнок [36, 217] и ЭПР спектроскопическое титрование НР во всех исследуемых материалах [191, 192, 201, 202, 208, 209, 220, 230] проводилось методом многих навесок.

Подготовка образцов к исследованию проводилась следующим образом: навеска исследуемого образца заливалась заранее приготовленным раствором нитроксильного радикала (НР) с определенным значением *pH* и ионной силой *I* = 0,1 моль/л, 1,0 или 3,0 М (для ААО мембран) (0,145, 1 и 3,5 моль/л для КБ-2×3 и 0,145 моль/л для КБ-2,×4, ×6, ×7П и ×20, создаваемой с помощью КСl. Соотношение твердая фаза: жидкая фаза было 1:100 г/мл в случае порошкообразных оксидных систем и ионитов, а в экспериментах с

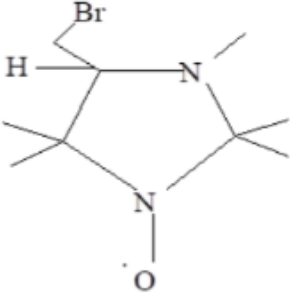
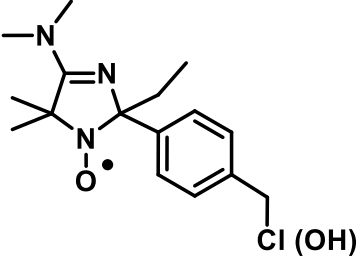
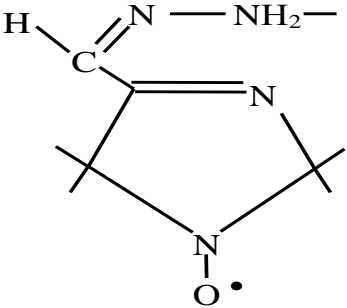
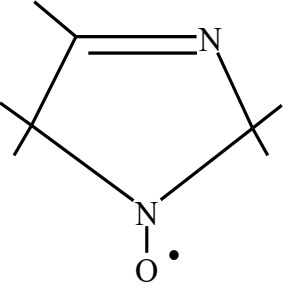
мембранами - 1:250 г/мл. Плёнки для титрования были использованы в виде квадратиков 10 × 10 мм.

Таблица 2.9 – Характеристики нитроксильных радикалов (НР)³, использованных в исследованиях.

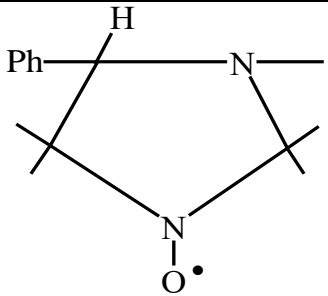
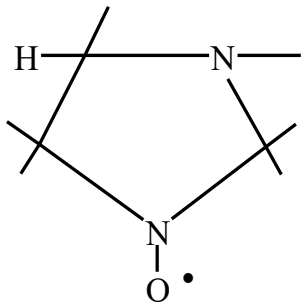
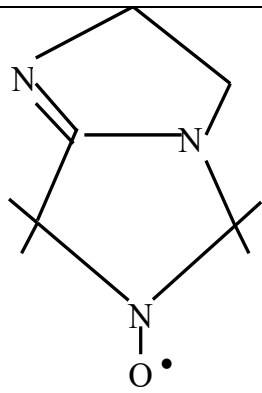
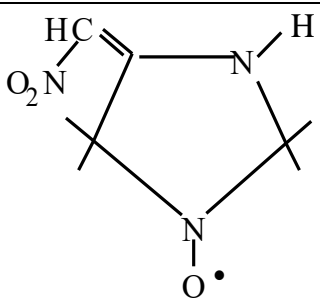
Радикал	Структурная формула	$pK \pm 0,04$	Размеры ⁴ , Å длина × высота × ширина	$a_N \pm 0,05$, Гс	
				RH ⁺	R
R1		$pK_{a1}=2,92$ $pK_{a2}=5,06$	7,1×6,7×7,1	13,94	15,20
R2		5,90	7,1×6,6×7,2	14,62	15,46
R3		6,10	6,2×5,4×4,4	14,96	15,76

³ g-фактора протонированной и непротонированной форм НР в водном растворе не приводятся из-за очень малых, в четвертом знаке после запятой, различий в их значениях.

⁴ Размеры радикальных молекул определяли методом молекулярной механики с использованием программы HyperChem Pro 6.03 (Hypercube Inc., 2000).

Радикал	Структурная формула	$pK_a \pm 0,1$	$g \pm 0,0001$		$a_N \pm 0,06$ Гс	
			RH ⁺	R	RH ⁺	R
R4		3,68	2,0051	2,0049	14,80	15,80
R5		5,90	2,0051	2,0049	14,60	15,40
R6		3,55	2,0086	2,0084	15,18	15,81
R7		1,30	2,0051	2,0049	15,05	1,575

Продолжение таблицы 2.9

Радикал	Структурная формула	$pK_a \pm 0,1$	$g \pm 0,0001$		$a_N \pm 0,06$ Гс	
			RH ⁺	R	RH ⁺	R
R8		3,00	2,0051	2,0048	14,85	16,10
R9		4,70	2,0051	2,0048	1,485	1,590
R10		7,20	2,0051	2,0049	15,32	15,66
R11		7,80	2,0056	2,0055	15,29	15,75

Для исследований использовались растворы радикалов с концентрацией не более 5×10^{-4} моль/л. Такая концентрация радикалов выбрана во избежание уширения линий спектров ЭПР за счет концентрационного эффекта [298]. Титрование проводилось при 293 К растворами кислоты 0,1М HCl и щелочи 0,1М NaOH до достижения необходимого значения pH внешнего раствора (pH^{ext}). Образцы выдерживались в растворе НР определенное время (от нескольких часов до суток) для установления динамического равновесия: внешний раствор – раствор внутри каналов (пор, вблизи поверхности). После установления равновесия pH раствора над полимерным или неорганическим образцом (pH^{ext}) измерялся с помощью pH метра (VWR SympHony Benchtop S20-K (VWR) или FiveEasy Plus pH meter FP20 (Metler Toledo) с комбинированным 3-в-1 pH-электродом) с заданной точностью $\pm 0,02$ и $\pm 0,01$ единицы pH, соответственно.

2.3 Регистрация спектров ЭПР НР и парамагнитных ионов в водных растворах и в фазе материалов

Регистрация спектров ЭПР нитроксильных радикалов (НР) и парамагнитных в растворах и в каналах образцов проводилась на ЭПР-спектрометрах Bruker ElexSys 580 CW Bruker ElexSys 580 Pulsed FT-ESR и ADANI ПС-100.X (Беларусь) в трехсантиметровом диапазоне длин волн при температурах 293 и 77 К. Для регистрации спектров ЭПР были выбраны оптимальные условия СВЧ мощности и амплитуды модуляции магнитного поля. Регистрация спектров ЭПР НР в растворах проводилась в специальной ампуле с капилляром, а внутри гидратированных твердофазных материалов (в порах, каналах, вблизи поверхностей) – либо в незапаянных круглых кварцевых ампулах с внутренним диаметром 4 мм, либо в плоских ячейках размером 30 мм×10 мм. После отделения образца исследуемого ММС от раствора и удаления поверхностной влаги путем промокания образца на фильтровальной бумаге или с помощью центрифугирования проводилась регистрация спектров ЭПР НР в каналах материалов. Регистрация спектров проводилась достаточно быстро, чтобы исключить высыхание образцов в процессе эксперимента.

Для моделирования значений констант сверхтонкой структуры анизотропных сигналов были сняты ЭПР спектры застеклованных растворов радикалов при 77 К. В качестве стеклующего агента использовался глицерин в количестве 20 % объемных.

Для записи первой производной спектров ЭПР НР и Cu^{2+} были выбраны оптимальные величины частоты модуляции и измерения проводились при мощности СВЧ излучения, не вызывающей насыщения образца и амплитудах модуляции, значительно меньших наблюдаемых ширин линий, в соответствии с соотношениями, предложенными в [126, 220, 228].

2.4. Состояние рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) в водных растворах

Известно, что изменение *pH* водных растворов НР имидазолинового (I) и имидазолидинового (II, III) типов (X, X1, X2 и X3 - различные заместители) (см. таблицу 2.9 и рисунок 2.7) приводит к изменениям их ЭПР спектров [126, 228, 229] (см. рисунок 2.8).

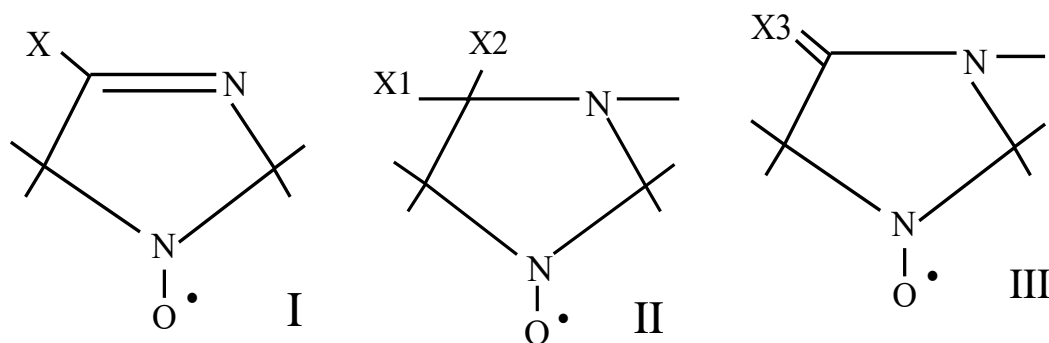


Рисунок 2.7 – Типы используемых рН-чувствительных НР.

Причем при переходе от непротонированной формы радикала (R) к протонированной (RH^+) происходит уменьшение константы СТВ (a_N) на $0,05 \div 0,13$ мТл ($0,5 \div 1,3$ Гс) и увеличение *g*-фактора на $\sim 2 \times 10^{-4}$. Было показано, что характер протонного обмена между формами R и RH^+ (быстрый или медленный обмен в шкале времен ЭПР) связан со значением *pK_a* исследуемых радикалов (см. таблицу 2.8): для радикалов R2 ÷ R6,

R8 ÷ R11 с pK_a в диапазоне от 3 до 11 (для R1 с функциональной группой с $pK_{a2} = 5,06$) - медленный обмен; для R7 с $pK_a < 3$ (для R1 с функциональной группой с $pK_{a1} = 2,92$) - быстрый [126]. Для определения значений pK_a методом ЭПР (для НР с одним pK_a) в [126] предложено использовать два рН-чувствительных спектральных параметра, определенных непосредственно из спектров ЭПР НР, а именно: функцию $f(pH) = I_{RH^+} / (I_{RH^+} + I_R)$, где I_{RH^+} , I_R - пиковые интенсивности сигналов ЭПР RH^+ и R форм НР, соответственно) или(и) зависимость расстояния между первой и второй компонентами триплета a , характеризующего константу СТВ (a_N) от pH раствора (pH^{ext}) (см. рисунок 2.8).

Расщепление на 3 линии возникает за счет сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядерным спином азота ($I_N = 1$) в радикальном фрагменте N-O•. Параметр f удобно определять из спектров ЭПР в случае расщепления высокопольной компоненты триплета на две, соответствующие протонированной и непротонированной формам НР, а параметр a - в случае быстрого обмена и, если расщепление между высокопольными компонентами ЭПР сигналов RH^+ и R форм невелико по сравнению с их шириной. Зависимости параметров f и a от pH^{ext} в дальнейшем будут называться градуировочными зависимостями. Градуировочная (калибровочная) зависимость a от pH внешнего раствора (pH^{ext}) для НР R3 приведена на рисунке 2.9.

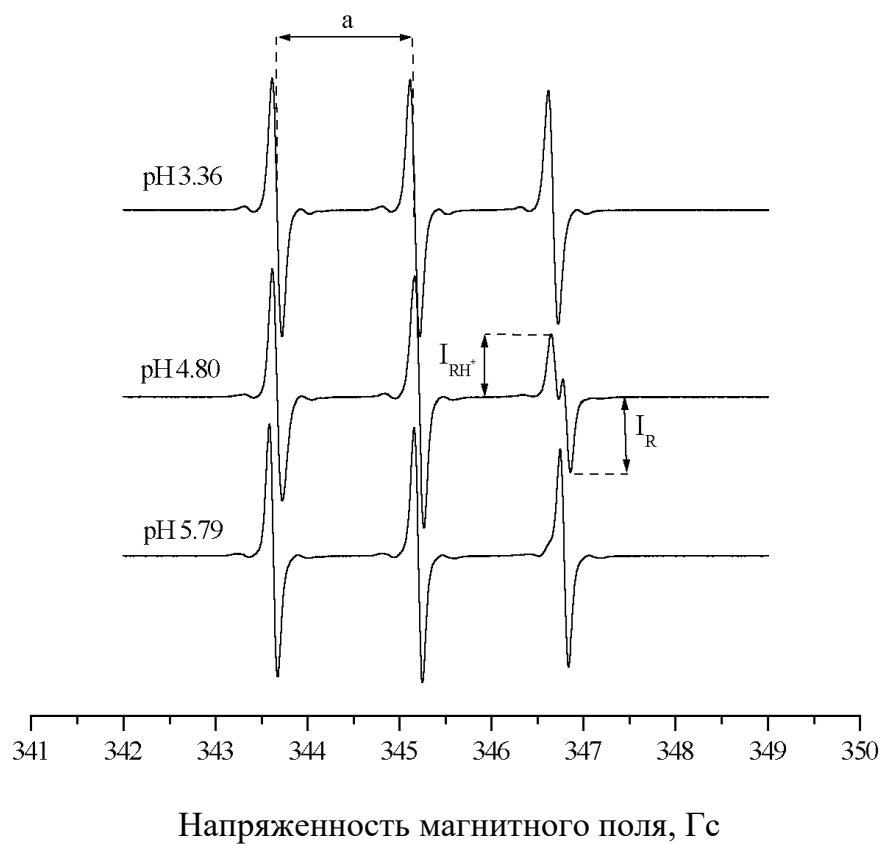


Рисунок 2.8 – ЭПР спектр NP R9 при различных значениях pH водного раствора в X-диапазоне при $T=293$ К.

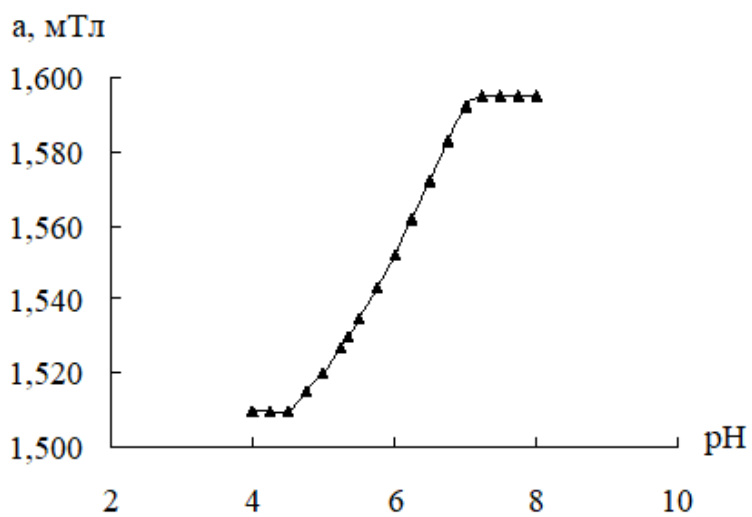


Рисунок 2.9 – Кривая ЭПР титрования NP R3 с $pK_a=6,1$ в водном растворе при $T=293$ К.

Одним из важных параметров НР, характеризующих их подвижность, является параметр τ_c характеризует скорость изменения ориентации сферического радикала в среде вращения. Она связана с частотой вращения ($\nu_{\text{вр}}$) соотношением [231]:

$$\tau_c = \nu_{\text{вр}}^{-1}, \quad (2.2)$$

и оказывает влияние на ширину и вид спектров ЭПР.

В водном растворе наблюдается предельно быстрое вращение радикала с $\tau_c \leq 10^{-11}$ с. При этом спектр ЭПР НР представляет собой триплет узких линий (см. рисунок 2.8). Трёхмерная структура ионита с поперечными связями, поры и каналы твердофазных оксидных материалов препятствует свободному вращению НР. При этом наблюдается уширение линий триплета вплоть до появления анизотропного спектра с $\tau_c > 10^{-8} \div 10^{-9}$ с (см. рисунок 3.1, А-В).

2.5 Анализ спектров ЭПР с помощью многокомпонентного моделирования и определение pK_a

В зависимости от pH^{ext} НР может находиться в протонированной (RH^+), непротонированной (R) (для всех радикалов) и промежуточной (смешанной, для радикалов с двумя pK_a , одна функциональная группа НР протонирована, другая - непротонирована) формах [191].

Все экспериментальные спектры ЭПР были нормированы по интенсивностям компонент от -1 до +1 для более точного определения усредненной константы СТВ (a). с использованием программного обеспечения Microcal Origin 6.0 и 7.0.

Спектральное моделирование проводилось с использованием методов и компьютерного программного обеспечения, разработанного Фридом и его коллегами, в предположении до трех различных компонентов вращательной подвижности нитроксильного радикала [136]. Перед моделированием числовые данные нормированного экспериментального спектра экспортировались в текстовый файл. При моделировании предполагалось, что химический обмен между всеми этими тремя формами нитроксильного радикала происходит медленно в шкале времени ЭПР.

Компоненты медленного движения были отнесены к спиновым зондам, адсорбированным на поверхности пор (каналов) и соответствующим двумя состояниями протонирования, в то время как компонент быстрого вращения появлялся в результате вращения НР, оставшегося в водной фазе и претерпевающего быстрый химический обмен между этими же состояниями. Используемые в данной работе нитроксильные радикалы содержат одну (все НР кроме НР R1, см. таблицу 2.9) или две функциональные группы (только НР R1, см. таблицу 2.9), способные к обратимой ионизации (в частности, к протонированию) в непосредственной близости от ЭПР-активной репортерной группы N–O•.

НР, которые содержат только одну рН-чувствительную функциональную группу, подвергаются обратимому протонированию/депротонированию в доступном диапазоне *pH* [126, 230]:



где R^{\bullet} – непротонированный НР, $R^{\bullet}H^{+}$ - протонированный НР.

НР R1 содержит две функциональные группы, способные к обратимой ионизации с $pK_{a1}=2,92\pm 0,04$ и $pK_{a2}=5,06\pm 0,06$. Можно предположить, что протонирование/депротонирование происходит в виде двух последовательных реакций:



$R^{\bullet}H^{+}H^{+}$ - дважды протонированный НР.

Протонирование функциональной группы в непосредственной близости от ЭПР-активного репортерного фрагмента N–O• создает сильное внутреннее электрическое поле, которое изменяет магнитные параметры (A_{iso} , g_{iso}) НР.15 Последние легко наблюдаются по спектрам ЭПР. Обычно реакции протонирования для нитроксильных спиновых зондов носят диффузионный характер с константой скорости $k_I \approx 10^{10} \text{ M}^{-1}\times\text{c}^{-1}$, а изменения положения линий магнитного поля для свободно движущихся в растворе НР не превышают 1÷1,4 Гс [127]. Ожидается, что в таких условиях спектры ЭПР перейдут в режим быстрого обмена с магнитными параметрами A_{iso} и g_{iso} , непосредственно представляющими средневзвешенную долю непротонированных и протонированных частиц [127, 232]:

$$A_{iso} = f \cdot A_{iso}(R^{\bullet}) + \sum_n f^n \cdot A_{iso}(R^{\bullet}H^n), \quad (2.6)$$

где f и f^n — доли НР в непротонированной и протонированной формах соответственно, а суммирование проводится по всем состояниям протонирования $n=+$ или $n=++$.

Затем, исходя из уравнения (2.3) и предполагая, что реакция протонирования НР (2.4), содержащего одну ионизируемую функциональность (все НР кроме НР R1, см. таблицу 2.9), находится в равновесии, наблюдаемое A_{iso} определяется из модифицированного уравнения Гендерсона-Хассельбаха [233]:

$$A_{iso} = \frac{A_{iso}(R^{\bullet}) \cdot 10^{(pH-pK_a)} + A_{iso}(R^{\bullet}H^+)}{1 + 10^{(pH-pK_a)}} \quad (2.7)$$

Аналогично для НР с двумя ионизируемыми группами, демонстрирующими $pK_{a1} < pK_{a2}$, это уравнение имеет вид:

$$A_{iso} = \frac{A_{iso}(R^{\bullet}) \cdot 10^{(2pH-pK_{a1}-pK_{a2})} + A_{iso}(R^{\bullet}H^+) \cdot 10^{(pH-pK_{a1})} + A_{iso}(R^{\bullet}H^{++})}{1 + 10^{(pH-pK_{a1})} + 10^{(2pH-pK_{a1}-pK_{a2})}} \quad (2.8)$$

Для НР, дающих спектры ЭПР медленного или суперпозиции быстрого и медленного (смешанного) вращения, сдвиг резонансных линий из-за обратимого протонирования обычно превышает несколько Гс, и поэтому ожидается, что такие спектры удовлетворяют условиям медленного обмена. По этой причине такие спектры моделировались отдельными компонентами, соответствующими каждой из протонированных форм НР. Чтобы использовать модифицированные уравнения Гендерсона-Хассельбаха (2.7) и (2.8), полученные в результате моделирования анизотропные сверхтонкие параметры (A_x, A_y, A_z) для каждой из форм НР были усреднены для вычисления $A_{iso} = 1/3 \times (A_x + A_y + A_z)$, а затем вычислялось средневзвешенное значение A_{iso} по формуле (2.6).

Кроме того, чтобы сделать данные ЭПР титрования сопоставимыми для различных НР с отдельными параметрами $A_{iso}(R^{\bullet})$ и $A_{iso}(R^{\bullet}H^n)$ и состояниями протонирования, нормализованный параметр сверхтонкого взаимодействия (СТВ), a , был рассчитан по формуле:

$$a = \frac{A_{iso} - A_{iso}(R^{\bullet}H^n)}{A_{iso}(R^{\bullet}) - A_{iso}(R^{\bullet}H^n)} \times 100\%. \quad (2.9)$$

В случае НР, подвергающихся однократному протонированию (все НР кроме НР **RI**, см. таблицу 2.9), $f^t=1-f$ в уравнении (2.6), а параметры рН-чувствительные параметры a и f формально совпадают [233].

В качестве рН-чувствительного параметра анизотропного спектра ЭПР НР с одним pK_a использовался параметр f , представляющий собой долю непротонированных медленно движущихся молекул НР со временами корреляции вращения, $\tau_c = 8 \times 10^{-9} \text{ с} \div 7 \times 10^{-10} \text{ с}$. Значение параметра f определялось моделированием экспериментальных спектров НР с одним pK_a с помощью программы Дж. Фрида и др. [136] по уравнению 2.10:

$$f = \frac{n_R}{(n_R + n_{RH^+})} \quad (2.10)$$

где f – доля непротонированной формы молекул радикала, испытывающих медленное движение; n_R – доля медленно движущихся молекул радикала, находящихся в непротонированной форме; n_{RH^+} – доля медленно движущихся молекул радикала, находящихся в протонированной форме.

В случае НР с двумя pK_a :

$$f = \frac{n_R}{(n_R + n_{RH^{++}})} \quad (2.11)$$

где f – доля непротонированной формы молекул радикала, испытывающих медленное движение; n_R – доля медленно движущихся молекул радикала, находящихся в непротонированной форме; $n_{RH^{++}}$ – доля медленно движущихся молекул радикала, находящихся в дважды протонированной форме.

Полученные величины (параметры a и f в зависимости от pH^{ext}) необходимы для построения кривых ЭПР титрования, с помощью которых можно определить pK_a функциональных групп пористых и наноструктурированных материалов и pH внутренних растворов в их фазе (pH^{loc}), а также оценить электрический потенциал их поверхности.

S-образная зависимость рН-чувствительного параметра a , определенного из экспериментальных спектров ЭПР НР как в фазе, от pH внешнего раствора (pH^{ext}) (кривая ЭПР титрования НР) определялась и аппроксимировалась методом наименьших квадратов, используя модифицированные уравнения Гендерсона-Хассельбаха (2.7) или (2.8) для НР с одной или двумя ионизируемыми группами, соответственно (см. глава 3, рис.3.7).

Первым шагом процесса моделирования было определение параметров спин-гамильтониана (SG) и характеристик вращения НР в протонированной и непротонированной формах (по одной или двум функциональным группам для НР с одним или двумя pK_a , соответственно) в каналах (порах, вблизи поверхности) в объектах исследования. В этих крайних состояниях спектр ЭПР НР был представлял собой суперпозицию лишь двух сигналов: быстрый и медленный в шкале времен корреляции либо протонированной (RH^+)/дважды протонированной (RH^{++}), либо непротонированной (R) форм НР. Остальные спектры ЭПР НР в объектах исследования представляли собой суперпозиции четырех сигналов НР: быстрый и медленный в шкале времен корреляции RH^+ формы, быстрый и медленный R формы.

Как было показано выше подход к моделированию динамических спектров ЭПР Дж.Фрида [136] позволяет использовать для моделирования экспериментального спектра только три теоретических спектра. Например, полученные в ходе эксперимента при $1,5(3) < pH^{ext} < 9$ спектры ЭПР НР R1 в каналах ММС, моделировались с помощью следующих трех сигналов: сигнала от медленно движущихся молекул НР в протонированной форме, сигнала от медленно движущихся молекул НР в непротонированной форме и усредненного сигнала от быстро движущихся молекул НР.

Конечно, рассчитанные в результате этой процедуры параметры спин-гамильтониана усредненного изотропного сигнала, представляющего собой суперпозицию сигналов быстро движущихся молекул радикала в протонированной и непротонированной формах, не имеют физического смысла. Необходимую информацию о быстро движущихся молекулах НР получали из расчетов рН-чувствительного нормализованного параметра a , характеризующего константу СТВ, используя $A_{iso}(R^*)$ и

$A_{iso}(R \cdot H^n)$, которые могут быть измерены из спектров ЭПР НР и уточнены с помощью магнитно-резонансных параметров программы НР в замороженном состоянии.

На рисунке 2.10 приведен типичный экспериментальный спектр ЭПР НР R1 в каналах ММС SBA-15 при $pH^{ext} = 6,22$ (1) и его теоретический спектр, смоделированный с помощью программы Фрида (2) [136]. Погрешность в определении доли быстро движущихся молекул НР (q , см. главу 3, рис.3.5) и доли непротонированной формы медленнодвижущегося НР (f) с помощью проведенного моделирования не превышала 2-3%.

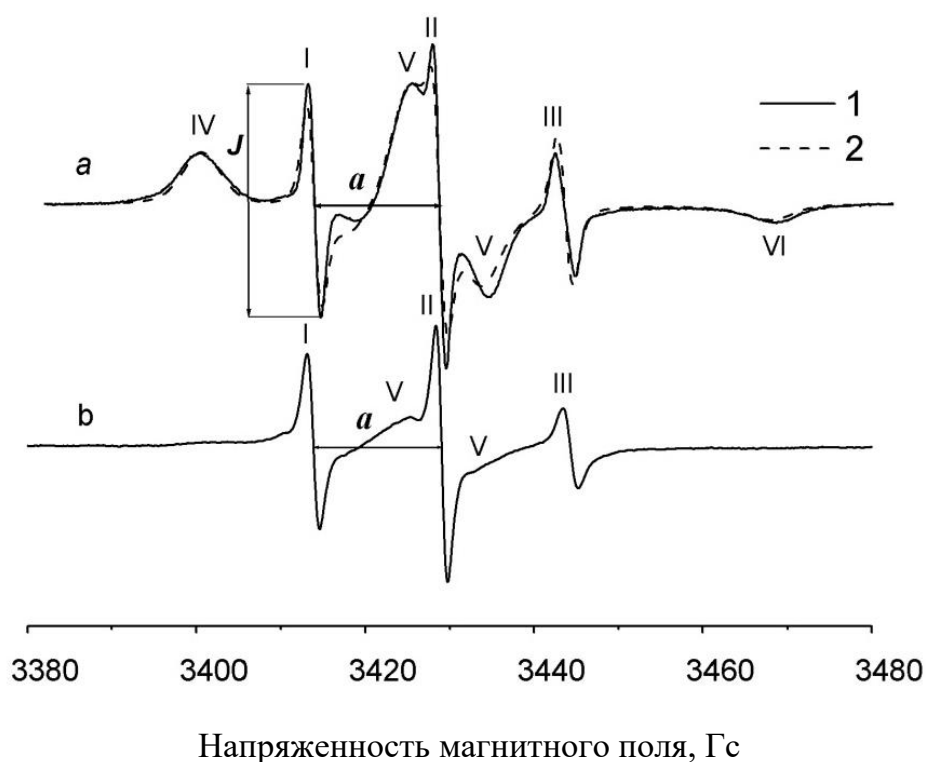


Рисунок 2.10 – Типичные спектры ЭПР НР R1 (а) в каналах SBA-15 и R3 (б) при 293 К и $pH^{ext} = 6,22$: 1 – экспериментальный спектр, 2 – спектр, смоделированный с помощью программы Фрида [136]: I, II – сигналы изотропного спектра; IV, V, VI – сигналы анизотропного спектра [191].

2.6 Определение количества парамагнитных центров (ионов Cu^{2+}) (спинов) (N) в ионитах и оксидных системах методом ЭПР

Метод ЭПР позволяет определять содержание парамагнитных ионов в образце в широком диапазоне концентраций (для жидких систем от 10^{-6} до 1-го и более моль/л). Для идентификации количества парамагнитных центров, которые дают наблюдаемый спектр ЭПР, проводят определение абсолютной интенсивности сигнала исследуемого образца.

Анализ интегральных интенсивностей спектров ЭПР Cu^{2+} в ионитах, ксерогелях и гидрогелях SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 и композиционных материалов на их основе проводился с использованием соответствующих программ обработки спектров ЭПР из данных методик, предложенных в работах [234-236] и программного обеспечения EPR Commander, Version 4.0, Copyright © 2001, Adani Co. (Минск, Беларусь).

Наиболее точно интегральная интенсивность определяется из площади под кривой поглощения, которая пропорциональна количеству парамагнитных центров (спинов) (N) в образце, участвующих в поглощении СВЧ энергии при линейном режиме работы детектора. Обычно спектр ЭПР регистрируется в виде первой производной сигнала поглощения. Поэтому прежде всего необходимо провести двойное интегрирование спектра. Значение N может быть найдено, используя следующее соотношение [237].

$$N = \frac{3k}{\pi\beta S(S+1)h} \times \frac{S(T-\Theta)v}{w_0 g Q_0 (P_0)^{1/2} A \eta} \quad (2.12)$$

где k - постоянная Больцмана, β - магнетон Бора, S - спиновое квантовое число, S - площадь под кривой поглощения, T - абсолютная температура образца, Θ - температура Кюри, v - объем образца, w_0 - резонансная частота поглощения в постоянном магнитном поле H , g - фактор спектроскопического расщепления, Q_0 - добротность резонатора, P_0 - мощность клистрона, A - фактор насыщения, η - коэффициент заполнения резонатора.

Непосредственный расчёт количества парамагнитных частиц по формуле (2.12) затруднён из-за неточности и невозможности определения многих параметров, но современные ЭПР спектрометры, например имеют встроенное программное обеспечение

с утилитами расчета интегральных интенсивностей любых спектров ЭПР и определения концентрации парамагнитных центров без использования эталонных образцов.

Нами же эксперименты по исследованию состояния ионов Cu^{2+} в вышеупомянутых материалах проводились в период с 1992 по 2005 годы, поэтому методика измерений ионов Cu^{2+} была основана на сравнении интенсивностей сигнала ЭПР исследуемого образца и эталона. Основные требования для эталонного и исследуемого образцов заключаются в следующем [172, 235]. В качестве эталонного был взят образец из серии с наименьшим количеством парамагнитных центров ($N_{\text{эт}}$). Для расчётов относительного количества парамагнитных центров ($N_{\text{отн.}}$) в данной работе было использовано соотношение:

$$N_{\text{отн}} = N/N_{\text{эт}} = S h_{\text{см}}^{\text{эм}} / h_{\text{см}} S_{\text{эм}} \quad (2.13)$$

где S , $S_{\text{эм}}$ - площади под кривыми поглощения исследуемого вещества и эталона соответственно; $h_{\text{см}}$, $h_{\text{см}}^{\text{эм}}$ - амплитуды сигнала реперного образца ДФПГ при регистрации спектров исследуемого образца и эталона. Она была получена из формулы (2.12) в результате значительного её упрощения в связи с регистрацией спектров исследуемого вещества в одинаковых условиях с эталоном и применением в качестве стандарта условий регистрации реперного образца - свободного радикала α, α' - дифенил - β -пикрилгидразида (ДФПГ).

Для регистрации спектров ЭПР были выбраны оптимальные условия СВЧ мощности и амплитуды модуляции магнитного поля H_m .

Удельные значения количества парамагнитных центров, содержащихся в моноядерных комплексах $\text{Cu}(\text{II})$ и их ассоциатах ($N_{\text{отн.уд.}}$) получались приведением отношения $N_{\text{отн.}}$ к 1 г меди, сорбированной конкретным образцом. Поскольку в эксперименте регистрировалась первая производная линии поглощения $Y'(H)$, площадь S под кривой поглощения $Y(H)$ определялась двойным численным интегрированием значений $Y'(H)$ по специальной встроенной программе EPR Commander, Version 4.0 (см. выше), позволяющей получать изображение вводимого спектра, интегральной формы линии и численное значение площади. Практика обработки спектров ЭПР различного вида показала, что, если линия представляет собой суперпозицию многих линий, как в

нашем случае, то ее форма близка к гауссовой [234]. Для гауссовой формы линии ошибка в определении площади пренебрежимо мала при выполнении условий:

$$\Delta h / \Delta H_{pp} < 0.4 \text{ и } H_B - H_A / \Delta H_{pp} > 10 \quad (2.14)$$

где $\Delta h = H_B - H_A / n$ является шагом интегрирования спектральной линии при условии линейности развертки магнитного поля, а ΔH_{pp} - ширина линии поглощения между точками максимального наклона [236]. Следование соотношению (2.12) при обработке данных позволяет утверждать, что ошибка в определении площадей экспериментальных сигналов, имеющих форму линии, близкую к гауссовой, не превышает 10%.

Для определения относительной доли сигнала от моноядерных комплексов меди (II) или от их ассоциатов в суммарном спектре ЭПР мономеров и ассоциатов использовали программу симуляции спектров «AXIAL-2» и «LIQUID» из пакета прикладных программ EPR-GUIDE [236, 238], а также специальные утилиты пакета Microcalc Origin 7.5.

Для двуядерных комплексов Cu (II), была применена приближенная формула (2.14), по которой вычислялась относительная интенсивность (J_d) наиболее мощного сигнала при $H \sim 4650$ Э, отвечающего переходам в \perp - ориентации:

$$J_d = J_0 h_{cm}^{3m} / h_{cm} J_{3m} \quad (2.15)$$

где J_0 и J_{3m} - интенсивности сигнала от двуядерных комплексов в исследуемом веществе и эталоне соответственно. Этот сигнал является индикатором изменений интенсивности также двух других сигналов. Эталон служил образец с минимальным содержанием Cu (II) в сериях. Значения J_0 и J_{3m} были рассчитаны по известной формуле [182] для интенсивности сигнала (J_c):

$$J_c \sim Y'_{\text{макс.}} (\Delta H_{\text{макс.}})^2 \quad (2.16)$$

где $Y'_{\text{макс.}}$ - амплитуда первой производной линии поглощения; $\Delta H_{\text{макс.}}$ - расстояние между экстремумами производной линии поглощения. Удельные интенсивности двуядерных сигналов ($J_{\text{дв.}}$) были получены приведением относительных интенсивностей (J_d) к 1 г Cu (II), сорбированной конкретным образцом смолы. В качестве реперного образца-стандарта в этом случае использовался монокристалл рубина (0,5 % Cr₂ + Al₂O₃).

Положение сигнала от монокристалла рубина сильно зависит от ориентации кристалла по отношению к магнитному полю. Для измерений была выбрана такая его ориентация, при которой один из синглетов рубина и сигнал от двуядерных комплексов при $H \sim 4650$ Э находились бы в близких полях, но не перекрывали друг друга.

2.7 Установление влияния ионной силы раствора (I) на кажущиеся pK_a функциональных групп НР

Вопрос о зависимости pK_a нитроксильного радикала от ионной силы раствора (I) возникает в связи с использованием НР в качестве рН чувствительных зондов и меток. Независимость pK_a от ионной силы (термодинамичность этой величины) обеспечила бы измерение активности ионов H^+ в месте нахождения НР. В том случае, если pK_a зависит от ионной силы, можно будет говорить лишь об определении концентрации ионов водорода.

В опытах по титрованию НР при различных ионных силах (I) установлено, что зависимости $a = F(pH)$ с увеличением этого параметра смещаются вправо (см. рисунок 2.11). Этот факт указывает на то, что ионная сила раствора влияет на константу ионизации НР. Фактически значения pK_a НР R3, рассчитанные с помощью утилиты выбора аппроксимационной S-образной зависимости с нелинейной функцией (2.7), возрастают от 6,12 до 6,85 с увеличением I от 0,1 до 3.

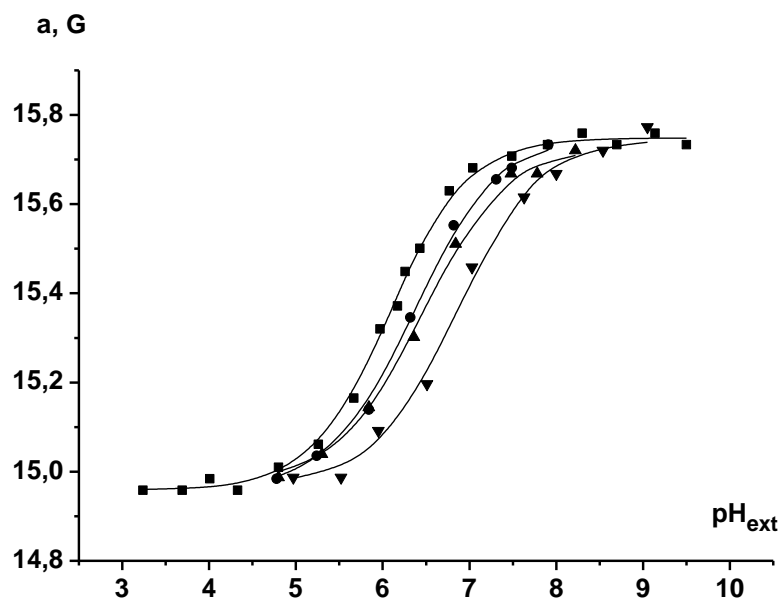


Рисунок 2.11 – Зависимости $a = f(\text{pH}^{\text{ext}})$ для водных растворов HP R3 at $I = 0.1$ (■); 0.2 (●); 1 (▲); 3 (▼) [208].

Данный факт нами учитывался в разработке и реализации методик определения кислотно-основных и электроповерхностных характеристик исследуемых материалов по данным рН-чувствительных НР.

2.8 Статистическая обработка экспериментальных данных

Статистическая обработка экспериментальных данных диссертационных исследованиях проводилась с помощью утилит, встроенных в пакет программ Microcalc Origin 6.0÷7.5. Экспериментальные данные аппроксимировались зависимостями с использованием метода наименьших квадратов. Так в случае моделирования (симулирования) динамических экспериментальных ЭПР НР и других парамагнитных частиц, а также при аппроксимации экспериментальных данных теоретическими нелинейными функциями реализуется алгоритм Левенберга-Маркуардта. Расчеты этим методом базируются на стохастическом уравнении Лиувилля для экспериментальных спектров. Особенно значимое применение этот метод нашел при симуляции многокомпонентных спектров, для которых появилась возможность получить процентное

содержание каждой из компонент составного спектра. Методы и алгоритмы, используемые в программе в комбинации с последними разработками в компьютерных методиках решения уравнения Лиувилля, делают возможным выполнять интерактивные и исполняемые в реальном времени симуляции в лабораторных условиях.

Алгоритм, реализованный в программном обеспечении для моделирования динамических спектров НР (NLSL, Freed Inc., 1998) и описанный в [136] позволяет моделировать экспериментальный спектр, как было уже показано выше, несколькими теоретическими (максимально тремя).

Как известно, основными характеристиками, которые однозначно определяют вид спектра ЭПР нитроксильного радикала, являются:

1. магнитные параметры (тензор g -фактора, тензор A_x , A_y , A_z константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ));
2. характеристики линий спектра (Гауссово и Лоренцово уширение линий);
3. характеристики подвижности радикала (времена корреляции вращения или частота вращательной диффузии радикала).

Программа позволяет использовать довольно большое количество варьируемых параметров в процессе моделирования спектра (до десяти). Кроме того, программа позволяет определить характеристики подвижности радикала и статистически оценить качество выполненного моделирования. Программа имеет возможность работы, как с изотропными, так и с анизотропными спектрами ЭПР (в результате моделирования выдаются доли этих компонент). Также на выбор программы повлияли ее прогрессивный и скоростной алгоритм оптимизации для снижения затрат компьютерного времени, доступный и понятный командный интерфейс и работа без дополнительной компиляции практически на любом IBM-совместимом компьютере в средах MS Windows и MS Dos. Программа отличается простотой интерфейса и понятным набором входных параметров. За всем процессом моделирования (изменением варьируемых параметров и графическим изменением теоретического спектра) можно наблюдать в одном окне программы.

Выбор данного программного обеспечения для моделирования динамических экспериментальных спектров ЭПР НР теоретическими был сделан более 20-ти лет назад, когда были осуществлены первые попытки определения как магнитных, так и

вращательных характеристик НР, а также при анализе вкладов НР с различными временами корреляции вращения. На тот момент не было внедрено в практику математической обработки спектров ЭПР такого программного обеспечения, как EasySpin для Matlab [134], ODFR4 [135], или MultiComponent для LabView, способного теоретически моделировать сложные спектры, задавая при этом большее количество параметров и имеющего большие возможности для задач определения вкладов различных видов движения и др.

Программное обеспечение, реализованное Дж.Фрида с соавторами. работает с двумя входными файлами (*.dat и *.run), а результатом работы программы являются два выходных файла (*.spc и *.log).

Статистические характеристики [239-241], используемые для оценки результатов моделирования в программе Дж.Фрида:

- коэффициент корреляции r – показатель, характеризующий взаимосвязь двух случайных величин. Коэффициент рассчитывается по формуле:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\left(h_i - \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{n} \right) \cdot \left(\phi_i - \sum_{i=1}^n \frac{\phi_i}{n} \right) \right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n \left(h_i - \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{n} \right)^2 \cdot \sum_{i=1}^n \left(\phi_i - \sum_{i=1}^n \frac{\phi_i}{n} \right)^2}} \quad (2.17)$$

где n – число точек, h_i - элемент столбца экспериментальных данных, ϕ_i - элемент столбца смоделированного спектра. Этот коэффициент может принимать значения между -1 и +1, причем если значение по модулю находится ближе к 1, то это означает наличие сильной связи, а если ближе к 0, то слабой. Значение этого коэффициента для оценки хорошей симуляции должно быть не менее 0,95.

- разностный индекс R – отклонение между экспериментальным и смоделированным спектрами:

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n (h_i - \phi_i)^2}{\sum_{i=1}^n \left(h_i - \sum_{i=1}^n \frac{h_i}{n} \right)^2} \quad (2.18)$$

где h_i - элемент столбца экспериментальных данных, ϕ_i - элемент столбца симулированного спектра. Значение этого параметра для оценки хорошей симуляции должно быть не более 0,15.

– минимальная сумма квадратов χ :

$$\chi_{\text{сниж}}^2 = \chi^2 / (n - p) \quad (2.19)$$

где n – число точек; p - число варьируемых параметров в ходе симуляции; χ - минимальная сумма квадратов разностей между столбцом экспериментальных данных и столбцом теоретического спектра. Любые отклонения теоретических от экспериментальных данных, которые заметно больше уровня спектральных шумов, приводят к относительно большому значению $\chi_{\text{сниж}}^2$. В нашей работе $\chi_{\text{сниж}}^2$ считалось допустимым при значении не более 0,0015.

2.9 Методика экспериментов по удерживанию НР в каналах ММС в ходе вымывания их водными растворами [191]

Исходные воздушно-сухие образцы ММС $C_{12}MCM-41$, $C_{16}MCM-41$ были подготовлены к эксперименту, как описано выше для ЭПР-спектроскопического титрования в п.2.2. Сначала регистрировались спектры ЭПР ММС с введенным НР R1. Соотношение твердая фаза : жидкая фаза было 1:100 г/мл для ММС как было указано в п.2.2. ММС промывали порциями по 1 мл раствора KCl (ионная сила, $I = 0,1$). При этом спектры ЭПР НР регистрировались после каждого этапа промывания. Высота слабопольной компоненты изотропного спектра радикалов (J) измерялась, как показано на рисунке 2.6 а. J_0 — начальная высота перед промыванием ММС.

Для анизотропных спектров НР в ММС долю анизотропного сигнала после пропускания каждого 1 мл раствора KCl (k , %) определяли путем моделирования экспериментальных спектров ЭПР. После факторизации (математического разложения) исходного спектра ЭПР НР R1 в исследуемом ММС (до вымывания) по формуле (2.20)

определяли параметр w , характеризующий долю НР, испытывающих медленное движение:

$$1 - q = w \quad (2.20)$$

При промывании ММС раствором КСl интенсивности анизотропного спектра НР (I_a) уменьшаются и могут быть рассчитаны по уравнению (2.20):

$$I_a = I_{i,a} - I_i \times J/J_0, \quad (2.21)$$

где $I_{i,a}$, I_i и I_a – интенсивности нормированного исходного спектра ЭПР НР, только изотропной и только анизотропной составляющих при промывании ММС КСl, соответственно. Параметр k был рассчитан путем обработки смоделированных начальных анизотропных спектров ЭПР НР (I_{a0}) и спектров после пропускания соответствующих порций раствора КСl (I_a) по уравнению:

$$k = I_a / I_{a0} \times 100\% \quad (2.22)$$

2.10 Методики каталитических исследований

2.10.1 Методика каталитического окисления L-цистеина молекулярным кислородом в присутствии Cu^{2+} -содержащих ионитов КБ-2×4 с содержанием Na^+ -формы 40 и 60 % от ПОЕ [220, 242]

Эксперименты проводились в стандартной статической установке, состоящей из 2-х секционного реакционного сосуда с полезным объемом 7 мл, укрепленного на встряхивателе и газометра с ценой деления 0,1 мл. Температура реакции поддерживалась постоянной и равной 40° С с точностью $\pm 0,05$ °С при помощи термостата. За ходом реакции следили по поглощению кислорода в газометре. По кинетическим кривым расходования кислорода рассчитывались начальные скорости реакции. Продолжительность каждого опыта составляла в среднем 30-40 мин. Каждый опыт

повторялся не менее трех раз на воспроизводимость. Измерения pH реакционных растворов до и после опытов осуществляли на pH метре FiveEasy Plus pH meter FP20 (Metler Toledo) с комбинированным 3-в-1 pH-электродом), а pH внутри зерна ионита - с помощью стабильных НР. Образование цистина в результате окисления L-цистеина было определено из характерных спектров ЭПР цистиновых комплексов Cu (II) в исследуемом ионообменнике КБ-2×4 с содержанием Na⁺-формы 40 и 60 % от ПОЕ.

2.10.2 Каталитические исследования гетерогенного каталитического разложения H₂O₂ и окисления 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона (ТМГХ) в присутствии композиционного материала (КМ) на основе TiO₂, SiO₂ и ZrO₂ и порошковой целлюлозы ПЦ [210, 211]

Кинетические эксперименты осуществляли в термостатируемом реакторе с рабочим объемом 10 мл, снабженном обратным холодильником, при перемешивании посредством барботажа воздуха через раствор в случае окисления ТМГХ (соотношение вода-метанол равно 1:1 по объему) или водный раствор H₂O₂ в случае разложения пероксида водорода. Скорость подачи воздуха 3,1 л/ч. Каталитические реакции проводили при 50 °С с точностью термостатирования ± 0,2 °С. Начальная концентрация ТМГХ 66 ммоль/л, пероксида водорода – 0,6 моль/л.

Каталитическими центрами в случае окисления ТМГХ являлись ионы Cu (II), содержание которых в реакторе составляло - 6 ммоль/л. Каталитические центры формировались на поверхности КМ разными способами (см. п.2.1.4). Соответственно, при расчете необходимой для внесения в реактор навески КМ использовались экспериментальные данные о насыщении медью каждого образца. В случае разложения H₂O₂ использовались исходные образцы ксерогеля ZrO₂ и КМ на его основе, то есть образцы, на которых не проводилась сорбция Cu (II). Масса образцов ZrO₂ и ZrO₂(52%) : ПЦ (48%) в реакторе в этом случае составляла 0,1г.

Кинетические измерения осуществляли путем остановки реакции через заданные промежутки времени (10, 20 и 30 мин.) и определения остаточного содержания субстрата (ТМГХ или H₂O₂ соответственно). Количественное определение ТМГХ проводили

методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) на хроматографе Chrom-4. Количественное определение пероксида водорода проводили путем титрования аликвоты содержащего H_2O_2 раствора 0,1н. раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ в кислой (4 н. H_2SO_4) среде в присутствии 1 н. раствора KI . Полученные зависимости изменения концентраций субстрата от времени (кинетические кривые) аппроксимировали многочленами. Начальные скорости реакций находили методом численного дифференцирования кинетических кривых и экстраполяции. Погрешность их определения составляла не более 10%.

2.10.3 Методика проведения трансформации октена-1 в этанол в присутствии кобальтсодержащих гибридных систем в качестве катализаторов [215]

Эксперимент был проведен в лаборатории.

К 10 мл этанола добавили 2 мл воды, 0,2 мл октена-1 (2 ммоль) и 0,2 г катализатора. Реакционную смесь выдерживали 24 часа при температуре 75°C и постоянном перемешивании. Катализатор отфильтровали, фильтрат экстрагировали хлористым метилом. Полученный фильтрат анализировали методом ГЖХ на газожидкостном хроматографе GS-17A («Shimadzu», Япония) с пламенно-ионизационным детектором. Идентификация пиков осуществлялась на основе эталонных образцов. Хроматомасс-спектрометрическое исследование проводилось на хроматомасс-спектрометре «Fisons MD-800». Ионизация электронным ударом 70 эВ, капиллярная колонка $30\text{m}\times 0,25\text{mm}$, неподвижная фаза SE-30.

Опыт проводили при тех же количествах реагентов, вместо спирта использовали ацетонитрил или триглим. Для проведения реакции в водном этаноле при разных значениях рН использовали 1М раствор HCl , добавляемое количество которого определяли путем измерения рН водного раствора при том же содержании компонентов.

ГЛАВА 3 ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫЕ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ (ММС) ПО ДАННЫМ СПИНОВЫХ pH ЗОНДОВ

Изучение кислотно-основных и электростатических свойств таких неорганических объектов, как цеолиты и мезопористые материалы представляет собой большой практический интерес с точки зрения фундаментального понимания молекулярных процессов в гетерогенном катализе и химической адсорбции, а также в многочисленных практических применениях [243-246].

Эти процессы происходят вблизи поверхности / внутри пор (каналов) вышеупомянутых материалов и, как известно, на них влияют как химическая природа растворов, так и особые условия, создаваемые внутри твердофазной матрицы материалов, и их поверхностные свойства. Некоторые методы, например, классический метод измерения силы кислот, основанный на изменениях цвета адсорбированных индикаторов красителя (индикаторов Гамета) при титровании, а также микрокалориметрия и метод температурно-программируемой десорбции (TPD) тестовых молекул, ранее были использованы для определения концентрации и силы кислотных центров [247-251]. Другие спектроскопические методы, включая инфракрасную спектроскопию с преобразованием Фурье (FTIR), маятниковое вращение (вращение магического угла) (MAS), *1H MAS* ЯМР, фотолюминесценцию, комбинационное рассеяние, спектроскопию УФ и видимого диапазона длин волн, рентгенофазную спектроскопию (XPS) и ЭПР, были также успешно применены к некоторым катализаторам на основе мезопористых материалов и цеолитов для идентификации и характеристики кислотно-основных свойств их поверхности [252-255], хотя каждый из этих спектроскопических методов имеет свои сильные и слабые стороны.

ЭПР спектроскопия ионизируемых нитроксидов [65, 92, 94, 255, 256] имеет преимущества в применении к твердофазным материалам, и, как правило, обладает более высокой чувствительностью, чем ЯМР твердого тела. Простота интерпретации наблюдаемых изменений спектров ЭПР делает возможным использование этого метода для измерения *pH* раствора (внутри пор (каналов), вблизи поверхности) твердофазных

пористых материалов, электростатического потенциала поверхности $\Psi(SEP)$ и значений pK их функциональных групп по аналогии с мономерными кислотами.

Мезопористые молекулярные сита (ММС) MCM-41 и SBA-15 являются хорошими модельными системами, представляя собой неорганические материалы со строго упорядоченной пространственной структурой ячеистого типа, состоящей из шестиугольников регулярных непересекающихся наноканалов определенной толщины, состоящих из аморфного SiO_2 [257, 258] с диаметром от 2 до 10 нм в зависимости от условий синтеза с узким их распределением по размерам [259]. Длина каналов (размер частиц) составляет от 1 до 10 мкм и превышает диаметр канала более, чем в 1000 раз [260, 261].

В данной главе рассматриваются эффекты влияния диаметра каналов ММС SBA-15 и MCM-41 на вид спектров ЭПР НР, локализованных внутри каналов этих материалов, а также возможности использования рН чувствительных НР в ММС для измерения их электроповерхностных характеристик, таких как pH внутри каналов ММС, pK_a их функциональных групп и электрического потенциала вблизи их поверхности, используя ЭПР спектроскопию.

3.1 Состояние рН-чувствительных НР в гидратированных ММС

Гидратированными мезопористые молекулярные материалы (сита или ММС), как и другие пористые поверхности, становятся в результате наличия молекул H_2O , адсорбируемых внутрь их каналов. Как показали многочисленные исследования, состояние воды и водных растворов в пористых материалах, ионная атмосфера и кислотность среды отличаются от таковых во внешнем растворе [169, 262-264].

Спектры ЭПР нитроксильных радикалов являются чувствительными к изменению строения радикала и параметров окружающей среды. Взаимодействие радикала-зонда с поверхностями оксидов зависит как от структуры молекулы, так и от типа поверхности, которые приводят к изменению магнитно-резонансных параметров и вида спектра ЭПР зонда [94, 255]. В связи с этим НР нашли широкое применение как для исследования различных характеристик среды, в которой они растворены, так и для изучения

характеристик поверхности, вблизи которой они локализованы [65, 92, 94, 168, 255, 256, 265, 266].

pH-чувствительные нитроксильные радикалы как pH-зонды в данном исследовании были использованы для разработки методики измерений локальных значений pH внутри наноразмерных каналов исследуемых образцов (pH^{loc}), pK_a их функциональных групп и электрического потенциала вблизи их поверхности φ .

Экспериментальный спектр ЭПР НР в каналах мезопористых молекулярных сит (ММС) в большинстве случаев представляет собой суперпозицию изотропных и анизотропных сигналов (спектров) (см. рисунки 3.1 и 3.2), что указывает на сосуществование двух типов молекулярной подвижности НР в таких материалах.

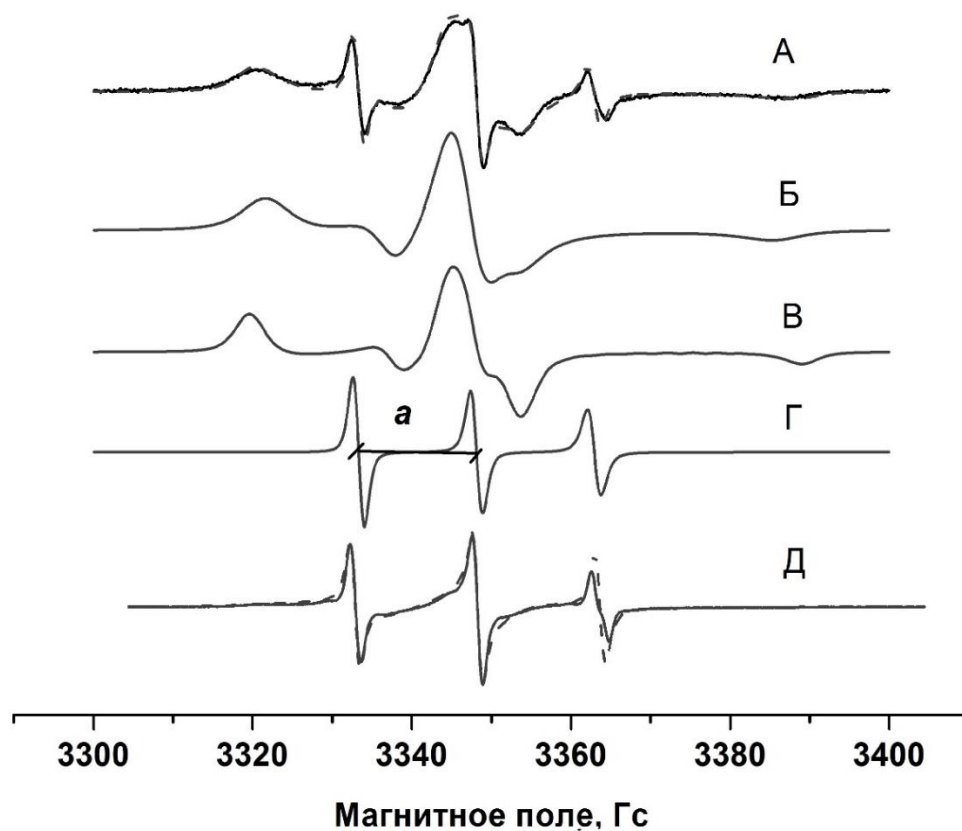


Рисунок 3.1 – ЭПР спектры НР R2 (А-Г) и R3 (Д) в каналах ММС SBA-15 ($pH^{ext} = 6,02$) и $S_{12}MCM-41$ ($pH^{ext} = 5,98$) при 293 К, соответственно: А, Д – экспериментальный ЭПР спектр НР R2 и R3, соответственно, и спектр, полученный по программе симуляции динамических ЭПР спектров (сплошная и пунктирная линии), Б и В – анизотропные

компоненты симулированного спектра «медленно движущегося» НР R2, находящегося в протонированной (RH⁺) и непротонированной формах (R) с $\tau_c = 2 \times 10^{-8}$ с и $6,3 \times 10^{-9}$ с, соответственно; Г– изотропная компонента симулированного спектра радикала НР R2.

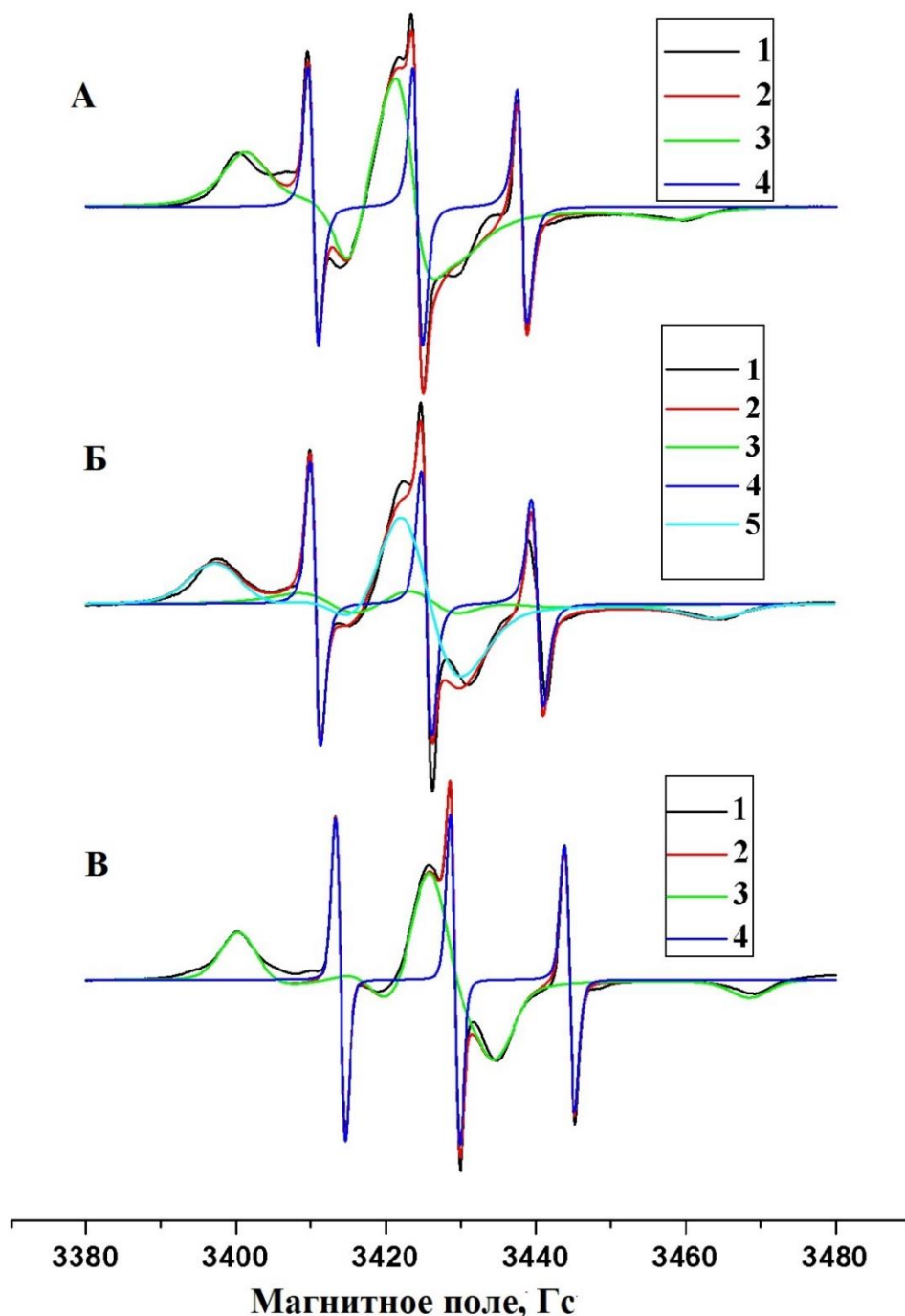


Рисунок 3.2 – ЭПР спектры НР R1 в каналах ММС С₁₂МСМ-41 при 293 К и рН= 1,5 (А); 5,76 (Б); 9,82 (В): 1 – экспериментальный ЭПР спектр НР, 2 – спектр, полученный по программе симулирования динамических спектров ЭПР НР [136]; 3, 4, 5-компоненты

спектра 2 НР в различных формах, отличающиеся значениями времени корреляции (τ_c): (А) и (Б) 3- НР, испытывающие медленное движение в дважды протонированной (RH⁺⁺) и непротонированной (R) формах с $\tau_c = 4,79 \times 10^{-8}$ с и $1,26 \times 10^{-8}$ с, соответственно; 4- НР, испытывающие быстрое движение в промежуточной форме с $\tau_c = 6,30 \times 10^{-11}$ с; (В) 3 и 5 - НР, испытывающие медленное движение в протонированной и непротонированной формах с $\tau_c = 3,72 \times 10^{-8}$ с и $1,86 \times 10^{-8}$ с, соответственно; 4 – НР, испытывающие быстрое движение в промежуточной форме $\tau_c = 6,30 \times 10^{-11}$ с.

Ранее в работах Мартини [267-270] и Р.И.Самойловой [271, 272] говорилось о подобном сосуществовании сигналов от НР, участвующих в быстром и медленном движении в силикагелях. С другой стороны, М. Оказаки и К.Торияма [273-277] наблюдали только сигнал, даваемый медленно движущимися НР внутри ММС МСМ-41, адсорбирующих воду и другие растворители при комнатной температуре. Процедура адсорбции НР, выполненная ими, предполагала заполнение НР каналов ММС более, чем на 80% (вычислено из увеличения веса порошка МСМ-41 и свободного объема) [274]. Различия в виде регистрируемых нами спектров (числе сигналов) с данными М. Оказаки и К.Торияма можно объяснить именно использованием различных способов заполнения каналов. Авторы К.Моришидзе и К.Нобуока [278] при исследовании замороженной и жидкой воды в ММС типа МСМ-41 показали, что количество молекул воды, находящихся вблизи поверхности поры, на 65% больше их количества во внутреннем объеме каналов образца диаметром приблизительно 3 нм. Скорее всего, авторы [274] изучали лишь связанную воду и находящиеся в ней иммобилизованные медленно движущиеся молекулы радикалов давали только анизотропный спектр ЭПР.

Нами установлено, что при значениях pH внешнего раствора ($pH^{ext} \geq 10$) молекулы всех использованных радикалов вне зависимости от своих размеров, локализованных внутри каналов исследуемых ММС, дают ЭПР спектр, характерный для быстрого движения [279] (см. рисунок 3.3).

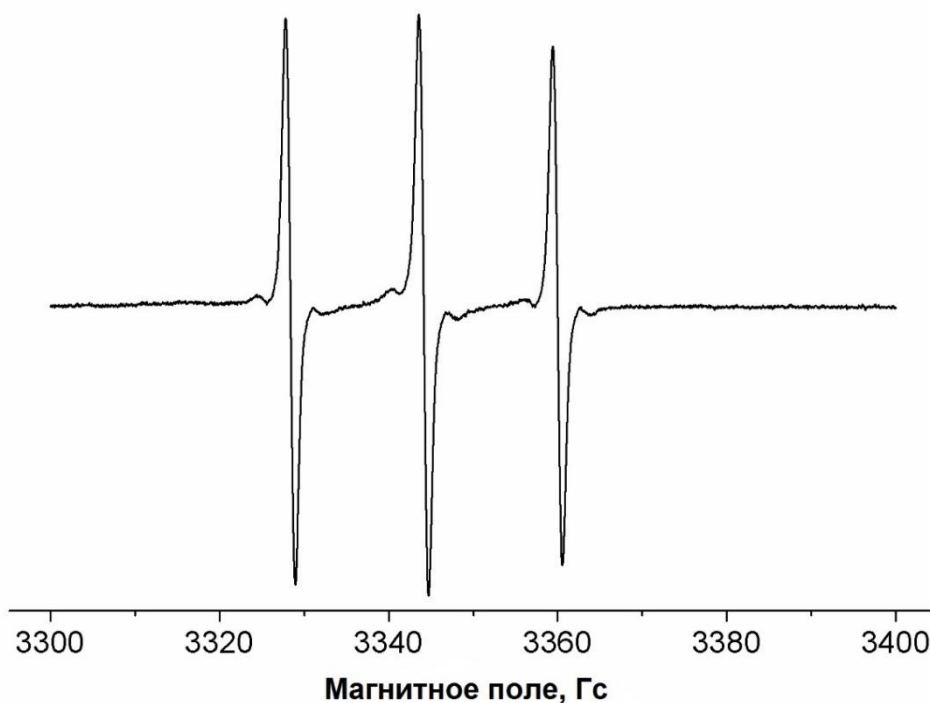


Рисунок 3.3 – ЭПР спектр NR R1 в каналах ММС C_{12} МСМ-41 при $pH^{ext} = 10,53$.

Отсутствие сигнала от радикалов, совершающих медленное движение при переходе от положительно заряженных и электронейтральных к отрицательно заряженным спиновым зондам, наблюдалось также Мартини и др. [269]. Этот эффект объяснялся авторами взаимным отталкиванием отрицательно заряженных зондов и поверхности силикагеля. Причины выталкивания электронейтральных спиновых зондов из узкого приповерхностного слоя отрицательно заряженного ММС, имеющего место в нашем случае, нам не до конца известны. По-видимому, при достаточно высоких значениях pH^{ext} начинается разрушение мезопористых материалов из-за растворения кремнеземной матрицы, которое было отмечено Айлером [7].

Мартини с соавторами в [270] пришли к заключению, что сигналы медленно движущихся молекул NR в суперпозиционных спектрах ЭПР (см. рисунки 3.1, 3.2.) появляются по причине уменьшения подвижности воды, а не благодаря прямому взаимодействию спинового зонда с поверхностью силикагеля. Такое заключение основано на том, что NR достаточно легко вымываются водой из изученных силикагелей.

Проведенные нами эксперименты по вымыванию НР R1 из каналов ММС типа $C_{12}MCM-41$ ($d_{nop}=2,3$ нм) и $C_{16}MCM-41$ ($d_{nop}=3,2$ нм) показали [191], что при высоких pH ($pH^{ext}=10,9$) НР R1 вымывается практически полностью достаточно небольшими объемами водных растворов с ионной силой и значением pH^{ext} аналогичным тем, при которых проходила сорбция НР (см. рисунок 3.4). Было обнаружено, что вымывание НР из ММС затруднено при уменьшении значения pH^{ext} до 8,64 (НР R1 остается в электронейтральной форме) и для полного его вымывания необходимо использовать достаточно большой объем раствора. Подобный факт указывает на различный тип взаимодействия молекул НР с поверхностью каналов ММС при $pH^{ext}=10,90$ и 8,64. С другой стороны, при $pH^{ext}=4,2$ около 30% НР, содержащегося в $C_{12}MCM-41$, водным раствором не вымывается. Поэтому мы полагаем, что, по крайней мере, для части НР как спиновых зондов причиной медленного движения является их прямое взаимодействие с поверхностью.

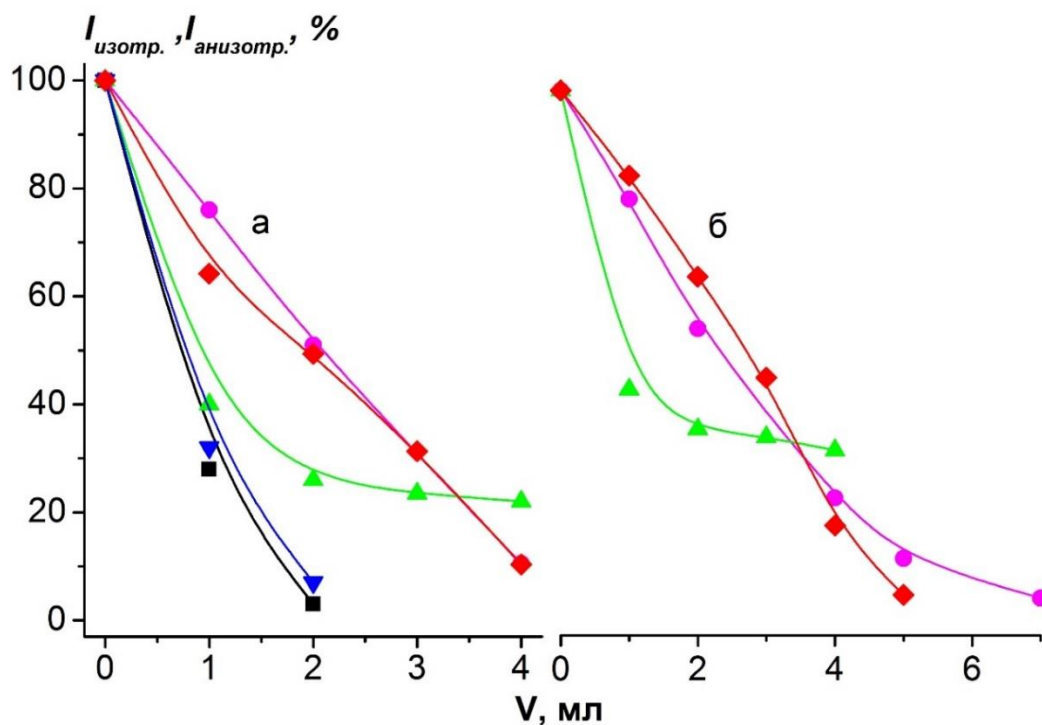


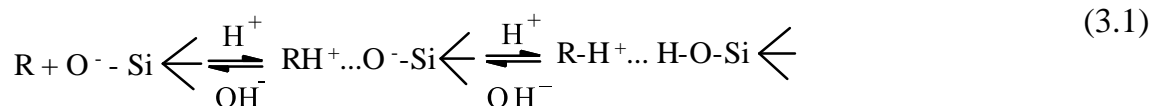
Рисунок 3.4 – Кривые вымывания НР R1 раствором KCl с $I = 0,1$ М из каналов $C_{12}MCM-41$ при $pH^{ext}=10,92$ (■), при $pH^{ext}=8,64$ (◆), при $pH^{ext}=4,23$ (▲) и из каналов $C_{16}MCM-41$ при $pH^{ext}=10,92$ (▼), $pH^{ext}=8,64$ (●): а) построенные по данным изотропного сигнала, б)

построенные по данным анизотропного сигнала. $I_{изотр.}$ и $I_{анизотр.}$ – интенсивности изотропного (а) и анизотропного (б) ЭПР сигналов; V , мл – объем пропущенного раствора.

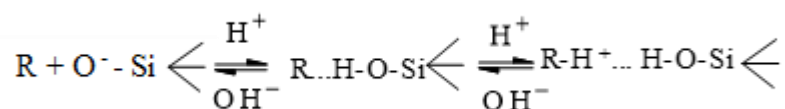
Подобный ход кривых вымывания молекул этого НР, испытывающих быстрое и медленное движение из каналов ММС (см. рисунок 3.4), вызывается, по-видимому, динамическим равновесием внутри каналов между молекулами НР, испытывающими как медленное, так и быстрое движение. Наличие трудно вымываемых быстродвижущихся молекул НР, находящихся в равновесии с медленно движущимися молекулами, может интерпретироваться нами как прямое доказательство нахождения этих быстродвижущихся молекул внутри каналов ММС, а не вблизи их внешней поверхности.

Дополнительным основанием для вывода о динамическом равновесии НР в различных формах внутри каналов служит их переход к быстрому движению при значениях $pH^{ext} > 7$ (см. рисунок 3.5). Этот эффект может быть связан с различными pK_a НР и наличием у НР R1 и R2 массивных гидрофильного и гидрофобного заместителей, соответственно. Поведение НР R1 несколько выпадает из этой закономерности. Так для НР R1 один из pK_a которого меньше, чем у НР R2 и R3 (глава 2, см. таблицу 2.8), переход к быстрому движению при более высоких pH^{ext} можно объяснить взаимодействием пиридиновой группировки с кислотными центрами адсорбции на поверхности ММС.

Как видно из рисунка 3.5, зависимости доли быстрого движения НР (q) от pH^{ext} имеют чашеобразную форму. Особенно явно это проявляется для НР в каналах SBA-15. С уменьшением щелочности и ростом кислотности q сначала резко убывает, а затем, пройдя через минимум, растет. По нашему мнению, такой ход зависимостей отражает равновесия типа (3.1) или (3.2), отличающиеся соотношением значений pK_a силанольных групп ММС и радикалов:



(3.2)



где $R - H^+$, $H - O - Si$ и R , $O^- - Si$ - протонированные и депротонированные формы радикалов и силанольных групп поверхности сита, соответственно.

Равновесия (3.1) соответствуют случаю, когда pK_a силанольных групп меньше pK_a радикала. Равновесия (3.2) описывают обратное соотношение.

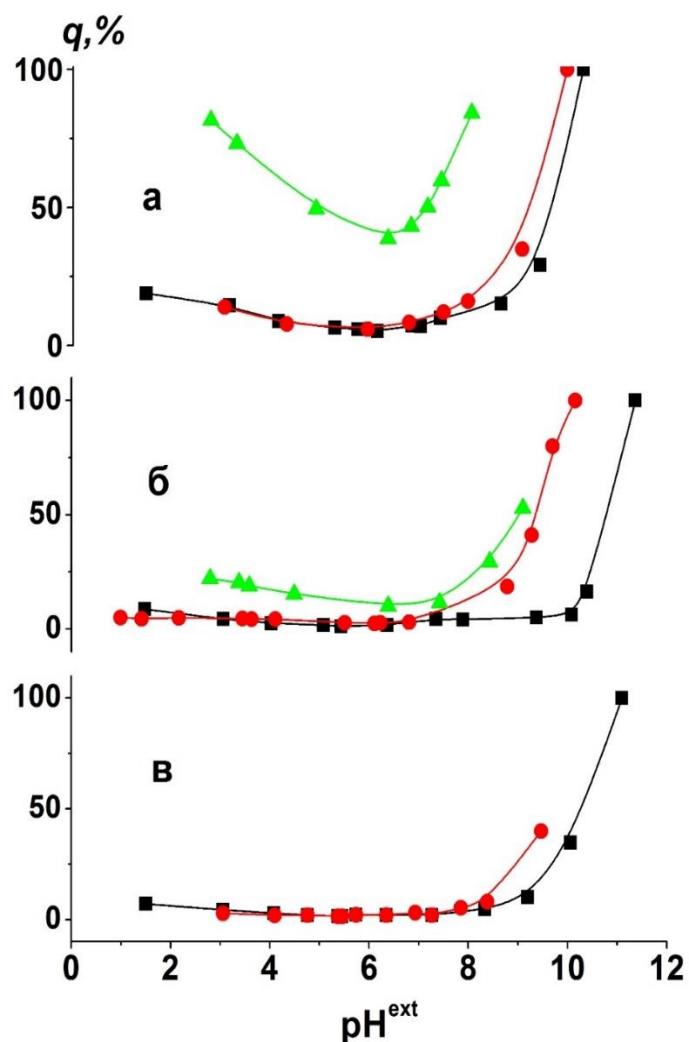


Рисунок 3.5 – Зависимость доли быстро движущихся молекул радикалов (q , %) HP R1 (■), R2 (●), R3 (▲) в каналах сит от pH^{ext} при 293 К: а) в SBA-15; б) в $C_{12}MCM-41$, в) в $C_{16}MCM-41$.

Для формирования водородных связей между НР и силанольными группами НР должны размещаться в непосредственной близости от поверхности, т.е. должны быть «втянуты» из центральной части каналов ММС в приповерхностный адсорбционный слой. Их подвижность существенно ограничивается и, в силу этого, доля НР, совершающих быстрое движение, резко падает. При этом при $pH^{ext} = 4,2$ вымывание молекул НР из ММС водными растворами также затруднено (см. рисунок 3.4).

Аналогичное снижение величины q в порах силикагеля с отрицательно заряженной поверхностью и $d_{пор} = 4$ нм наблюдалось в процессе изменения заряда НР от отрицательного до нейтрального или положительного [270].

С ростом кислотности по мере перехода в протонированную форму как радикалов, так и силанольных групп поверхности сита, НР перестают взаимодействовать с силанольными группами (электростатически отталкиваются от них) и, соответственно, растет доля q .

Однако известно [280], что изоэлектрическая точка (**ИЭТ**) поверхности кремнеземов на несколько единиц рН ниже pK_a силанольных групп [281]. Для МСМ-41 ИЭТ равна 3,6, а для мезопористого силиката MPS-F127 подобного SBA-15–2,8. Поэтому должно иметь место электростатическое взаимодействие между остающейся отрицательно заряженной поверхностью сита и положительно заряженными радикалами, перешедшими при такой кислотности в RH^+ форму. Именно поэтому доля быстро движущихся НР возрастает не столь быстро, как это должно было бы происходить при положительной перезарядке поверхности и отталкивании от нее НР в протонированной форме. Для радикалов НР R1 и R2, по-видимому, из-за их больших размеров, доля быстро движущихся радикалов с ростом кислотности увеличивается медленнее, чем в случае НР R3 (см. рисунок 3.5).

Из сопоставления зависимостей параметра q для НР R3 в ММС SBA-15 и C_{12} МСМ-41 (см. рисунок 3.5 а и б) видно, что в каналах последнего быстро движущихся молекул НР в два и более раз меньше, чем в SBA-15. Мы полагаем, что это связано с величиной диаметров каналов. При меньшем диаметре внутреннего объема в центре каналов, непосредственно не примыкающего к поверхности, существенно уменьшается и доля находящихся в этом объеме быстро движущихся молекул НР R3 тоже убывает.

Такое влияние диаметра каналов на величину q является дополнительным подтверждением сделанного нами, в противоположность авторам [277], вывода об отнесении этого сигнала к молекулам НР, находящимся внутри каналов.

При pH^{ext} в диапазоне 5÷7 в ММС с существенно различающимися диаметрами каналов, а именно, в SBA-15 ($d_{nop} = 8,1$ нм) и MCM-41 ($d_{nop} = 2,3$ и $3,2$ нм) обнаружено менее 10 % быстро движущихся НР R1 и R2. Для НР R3 q принципиально больше, и в ММС SBA-15 составляет более 40% (см. рисунок 3.5).

Если бы взаимодействие поверхностных групп с НР осуществлялось за счет атомов азота в третьем положении имидазольного фрагмента или азотов боковой цепи, связанных с имидазольным кольцом в четвертом положении, то величины q для всех этих НР были бы примерно одинаковыми. Отмеченное же выше различие может быть объяснено взаимодействием с поверхностью именно пиридинового и фенильного фрагментов НР R1 и R2, соответственно. Помимо гидрофильных силанольных групп, поверхность сит имеет значительные гидрофобные участки, что позволяет ситам хорошо сорбировать как аммиак и пиридин, так и бензол [282].

Наличие пиридиновой группировки с pK_a 2,92 (в работе [228] pK_a 2,86) обеспечивает НР R1 в слабокислых растворах большее связывание с положительно заряженной поверхностью ММС, чем у НР R2 с фенильным заместителем. Это проявляется в меньших величинах q для НР R1 и в смещении минимума зависимости в кислую область в ситах типа MCM-41 (см. рисунок 3.5).

При $pH^{ext} < 2$ кривые для НР R1 и R2 в каналах C_{12} MCM-41 меняются местами (см. рисунок 3.5,б), т.е. значение q для НР R1 становится больше, чем для НР R2. Это может указывать на изменение заряда пиридиновой группы. Положительно заряженная поверхность C_{12} MCM-41 начинает отталкивать протонированные пиридиновые фрагменты радикала НР R1, что и ведет к возрастанию подвижности части молекул этого радикала. Для НР R2 с фенильным заместителем этот механизм взаимодействия с поверхностью сита отсутствует. Из-за особенностей синтеза в SBA-15 число гидроксильных групп существенно меньше, а гидрофобных участков поверхности, соответственно, больше [281]. Поэтому, по-видимому, в этом ММС уменьшается доля удерживаемых поверхностью молекул радикалов R1, и возрастает доля удерживаемых

поверхностью молекул НР R2. В результате, в исследованном образце ММС SBA-15 эти доли оказались одинаковыми (см. рисунок 3.5, а).

Анализ формы ЭПР сигналов радикалов в исходных водных растворах показывает [279, 283], что для больших НР R1 и R2 реализуется анизотропная вращательная диффузия, а маленький НР R3 вращается практически изотропно (см. рисунок 3.5, таблицу 2.9).

Анизотропия вращения возникает из-за наличия у этих радикалов в положении 2 массивных пиридиновой и фенильной группировок. Как уже отмечено выше, при $pH^{ext} \geq 10$ для всех используемых НР, введенных в каналы сита, наблюдаются только спектры быстрого движения (см. рисунок 3.3). Это позволяет сравнить их форму с формой спектров соответствующих радикалов в непротонированном состоянии ($pH^{ext} 8 \div 9$) в исходных водных растворах (см. рисунок 3.6, таблицу 2.9).

Оказалось, что для НР R1 и R2 модель вращательной переориентации остается неизменной. Для НР R3 происходит изменение изотропного движения в водном растворе на анизотропное в каналах ММС. Мы связываем это изменение характера движения с размещением радикала в узких каналах ММС.

Малый диаметр каналов ММС ограничивает подвижность НР R3 в нормальном направлении к поверхности и тем самым вызывает анизотропию его вращательной диффузии. Такие же ограничения подвижности в поперечном направлении канала испытывают, конечно, и НР R1 и R2, имеющие собственные размеры порядка 0,8 нм (см. таблицу 2.9). Отсутствие видимых различий в спектрах этих радикалов в водных растворах и внутри каналов ММС при высоких pH^{ext} может указывать на ориентацию радикалов своими массивными заместителями, располагающихся вдоль каналов (см. рисунки 3.1-3.2). Незначительное изменение формы ЭПР сигнала молекул НР R3 также доказывает их размещение внутри каналов ММС (см. рисунок 3.1).

Анализ формы спектров ЭПР НР находящихся в растворе и в каналах исследуемых ММС и результаты вымывания НР позволили объяснить закономерности расположения и движения молекул НР в каналах исследуемых ММС, оценить влияние наноразмеров каналов на эти закономерности [279, 283]. Данные о доле быстро движущихся молекул НР в каналах ММС указывают на возможность использования как быстро-, так и медленно

движущихся НР для оценки кислотности раствора внутри каналов и электрического потенциала вблизи поверхности, а также хорошо согласуются с литературными данными о несовпадении *ИЭТ* поверхности каналов и *pK_a* силанольных групп.

3.2 Электрический потенциал вблизи гидратированной поверхности ММС по данным спиновых рН-зондов

Данный раздел главы посвящен обсуждению результатов экспериментов, полученных из анализа ЭПР сигналов медленно движущихся молекул радикалов в приповерхностном слое раствора. В предыдущем разделе 3.1 показано за счет чего возникает медленное движение и доказано, что молекулы радикалов находятся непосредственно вблизи поверхности внутри каналов ММС.

Понятно, что молекулы НР, локализованные в приповерхностном слое, испытывают влияние молекул воды иначе в сравнении с внешним водным раствором и «объемной» водой внутри каналов [284]. Раствор в приповерхностном слое, толщиной приблизительно 0,5 нм [285], существует в виде беспорядочно распределенных кластеров, формально отдаленных друг от друга [286, 287]. 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 [288].

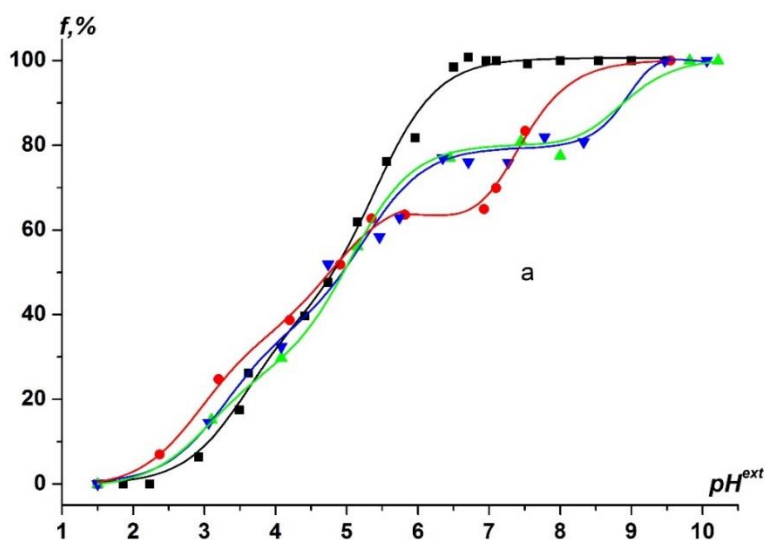
Так как образцы исследуемых ММС имеют наноразмерные каналы, то, вероятно, что электрическое поле поверхности будет влиять не только на приповерхностный слой, но и на весь раствор внутри этих каналов, изменяя его кислотно-основные характеристики. Чтобы изучить влияние электрических характеристик приповерхностного слоя мы использовали кривые титрования, полученные путем симулирования спектров ЭПР медленно движущихся молекул НР, то есть зависимость $f=F(pH^{ext})$, которую в далее будем называть кривой ЭПР титрования НР радикала (впервые упомянута в главе 2, п. 2.4).

3.2.1 Кривые ЭПР титрования НР, испытывающих медленное движение

Следует отметить, что прямое сопоставление полученных кривых титрования медленного движения с кривой ЭПР титрования водного раствора НР (градуировочной кривой) при комнатной температуре (293К) или застеклованного раствора при температуре жидкого азота (77 К) невозможно, поскольку структура воды в приповерхностном слое принципиально отличается от структуры раствора при комнатной температуре и от структуры застеклованного раствора [278, 286, 289]. Поэтому мы будем использовать градуировочную кривую НР для выделения ряда характерных участков на кривых ЭПР титрования медленно движущихся радикалов в ММС.

Кривые ЭПР титрования НР, полученные по данным медленно движущихся НР-зондов, представлены на рисунке 3.6 [192].

Наличие участков на кривых титрования НР в ММС, идущих подобным образом, как и для градуировочной кривой, определяется лишь изменением pH^{ext} . В том же случае когда параллельность хода кривых нарушается, следует говорить о влиянии не только изменений pH^{ext} , но и изменений, происходящих с ММС в результате подобных изменений.



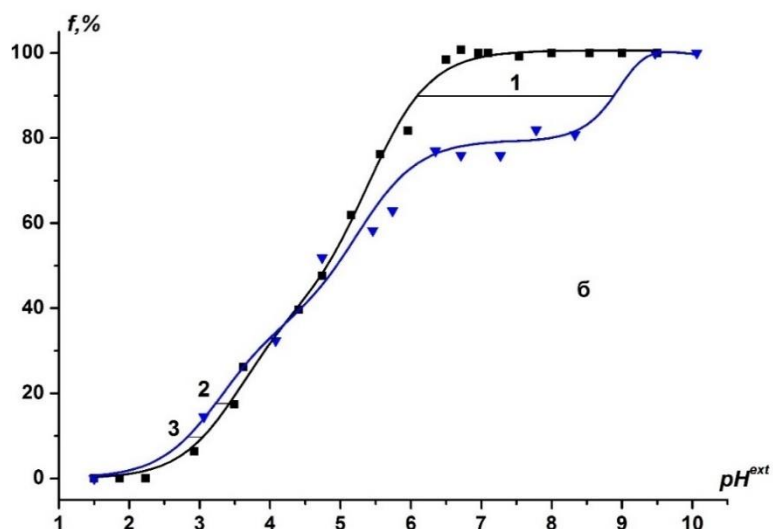


Рисунок 3.6 – Кривые титрования HP R1 а) в водном растворе (■) и в приповерхностном слое каналов SBA-15 (●), C₁₂MCM-41 (▲), C₁₆MCM-41 (▼) при 293 К и б) в водном растворе (■) и в приповерхностном слое каналов C₁₆MCM-41(▼) с указанием характеристических сдвигов 1,2,3, необходимых для расчета значений ΔpK_a^{el} . $f, \% = (f - f_{RH^{++}})/(f_R - f_{RH^{++}}) \times 100\%$, где f, f_R и $f_{RH^{++}}$ (3.3) являются значениями параметра f для HP R1 в промежуточной, непротонированной и дважды непротонированной формах, соответственно.

В диапазоне pH^{ext} 4,1÷4,7 для SBA-15, 3,4÷3,7 для C₁₂MCM-41 и для C₁₆MCM-41 кривые ЭПР титрования HP идут параллельно и левее градуировочной кривой, что, по-видимому, соответствует близости к нулю электрического заряда на поверхности ММС. В приведенных ниже расчетах именно этому участку кривой титрования приписывается ИЭТ поверхности ММС, то есть считается, что электрический потенциал поверхности, обозначаемый Ψ равен 0 В. Отклонение от параллельности ниже и выше этих участков, по-видимому, связано с изменением заряда поверхности ММС.

Горизонтальный участок (плато) на кривых ЭПР титрования HP мы связываем с процессом титрования поверхностных силанольных групп, сопровождающимся увеличением плотности отрицательного заряда и изменением pK_a радикала под влиянием роста Ψ каналов. Впервые нами наблюдались подобные участки на кривых потенциометрического титрования одноосновных карбоксильных, сульфогрупп и

одноатомных аминогрупп сорбентов КБ-2 и пленки 1, КУ-2 и АН-31, соответственно, в пределах которых значения pH^{loc} остаются постоянными, в то время как значения pH^{ext} , контактирующего с ионообменниками, увеличиваются (глава 6, см. рисунок 6.6, 6.7, 6.9, 6.10 [230]). Неизменяющиеся значения pH^{loc} на вышеупомянутых кривых ЭПР титрования НР в исследуемых ММС, полученных с помощью рН-зондов, соответствуют постоянным значениям рН-чувствительного параметра a , Gc в спектрах ЭПР НР (глава 6, см. рисунок 6.5).

Возможность изменения pK_a в ходе титрования НР в различных средах обсуждалась в [74, 75, 94, 290]. Показано, что сдвиг pK_a можно представить в виде двух слагаемых:

$$\Delta pK_a = \Delta pK_a^{el} + \Delta pK_a^{pol} \quad (3.4)$$

где ΔpK_a^{el} является вкладом, учитывающим электрический потенциал поверхности частицы (Ψ), а вклад ΔpK_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:

$$\Delta pK_a^{el} = -\frac{F \times \Psi}{2.3R \times T}, \quad (3.5)$$

$$\Delta pK_a^{pol} = b \times (\varepsilon - \varepsilon_{H_2O}) \quad (3.6)$$

где ε – 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 ЭПР титрования вправо за счет изменения pK_a НР может быть связан только с отрицательным зарядом поверхности ММС. Более того, совпадение значений рН-чувствительных параметров спектров медленно и быстро движущихся НР (f и a , Gc), соответственно, в протонированной и непротонированной формах внутри каналов ММС и в растворе (не показаны; a_{NR} и a_{NRH^+} и $a_{NRH^{++}}$ для раствора НР R1÷R3 приведены в см. таблицу 2.9, глава 2) указывает на одинаковые значения диэлектрической проницаемости среды в месте нахождения радикалов [281, 291] и, следовательно, что $\Delta pK_a^{pol} = 0$. На рисунках 3.6 и 3.7. приведены зависимости значений рН-чувствительных параметров f и a , выраженных в %, от pH^{ext} .

Параметр a , как было отмечено ранее, представляет собой константу сверхтонкого расщепления, a_N , протонированной и дважды протонированной (a_{NRH^+} и $a_{NRH^{++}}$) и непротонированной (a_{NR}) форм НР. Значения f и a выраженные в % по формулам 3.3 и 3.9, не могут быть доказательством равенства значений a_{NRH^+} , $a_{NRH^{++}}$ и a_{NR} (f , f_R и $f_{RH^{++}}$) внутри каналов ММС и в растворе НР, так как являются приведенными величинами.

По завершении титрования силанольных групп с ростом pH^{ext} кривые снова идут параллельно градуировочной кривой (см. рисунок 3.6), что указывает на неизменность Ψ в диапазоне чувствительности радикала. Результаты расчета по формуле (3.5) приведены в таблице 3.1. Полученные значения отражают величины электрического потенциала в месте нахождения радикального фрагмента N-O \cdot молекул радикалов, который мы будем обозначать как ϕ_a (рассчитаны по формуле (3.5) из ΔpK_a^{el} , определяемых на вышеупомянутых параллельных участках кривых ЭПР титрования ММС относительно такового для градуировочной кривой; методика определения ΔpK_a^{el} из кривых титрования приведена в п. 3.2.2).

Таблица 3.1 – Электрический потенциал вблизи отрицательно (ϕ_a) и положительно (ϕ_+) заряженной поверхности каналов ММС

ММС	НР	$\phi_+ \pm 6$, мВ	$\phi_a \pm 6$, мВ
C ₁₂ МСМ-41	R1	8	-171
	R2	-	-150
C ₁₆ МСМ-41	R1	4	-179
SBA-15	R1	19	-110
	R2	-	-141

При pH^{ext} несколько меньше 3,6 (для SBA-15) и 3,4 (для ММС C₁₂ МСМ-41 и C₁₆МСМ-41) параллельность кривых ЭПР титрования НР в НР градуировочной кривой (ГК) нарушается, и они резко сдвигаются влево. Сдвиг кривой влево указывает на появление положительных зарядов на поверхности ММС и формирования в этой связи потенциала положительно-заряженной поверхности (ϕ_+), измеряемые из сдвигов кривых

ЭПР титрования ММС относительного градуировочной кривой НР R1 при $f = 10\%$ (см. рисунок 3.6б, участок 3) и приведенные в таблице 3.1.

По результатам десорбции цитохрома из ММС CNS ($IЭТ=3,7$) [281] тоже был сделан вывод, что при pH ниже 4 поверхность сита приобретает положительный заряд и отталкивает положительно заряженный цитохром. Выше уже упоминалась особенность поверхности кремнеземов [280, 281], связанная с несовпадением изоэлектрической точки и pK_a силанольных групп. Наши результаты полностью согласуются с этими данными.

Следует отметить, что рост отрицательного потенциала поверхности ММС происходит при постоянном значении pH^{loc} , что проявляется в неизменности доли непротонированной формы радикала (горизонтальный участок (плато) на кривых титрования) (см. рисунок 3.6). В этом случае добавляемые при титровании порции щелочи расходуются на нейтрализацию силанольных групп, pK_a которых является величиной постоянной для данного ММС. Рост же положительного заряда поверхности при «подкислении» внешнего раствора (т.е. уменьшения pH^{ext}) сопровождается ростом доли протонированной формы молекул НР (отсутствует горизонтальный участок (плато) на кривой ЭПР титрования НР). Следовательно, положительный заряд создается активными центрами с различными pK_a .

Поскольку кривые титрования $f = F(pH^{ext})$ НР R1, испытывающего медленное движение в ММС, с одной стороны и GK с другой (см. рисунок 3.6) при pH^{ext} меньше 3,6 (для SBA-15) и 3,4 (для C₁₂MCM-41 и C₁₆MCM-41) идут не параллельно, то величина ϕ вблизи положительно заряженной поверхности ММС (ϕ_+) не остается постоянной, а зависит от измеряемого pH^{ext} . Следует также учитывать, что измерения проводятся вблизи верхней границы зоны чувствительности (восходящего участка кривой титрования) НР R1.

3.2.2 Методика определения ΔpK_a^{el} из кривых ЭПР титрования медленно движущихся НР

Методика, разработанная для определения ΔpK_a^{el} из кривых титрования НР основана на подходе Фромхерца [74, 75] и нашем понимании процессов, протекающих при перезарядке поверхности ММС. Она также может быть применена к другим пористым функционализированным системам.

Значение φ_d может быть выведено из выражения (3.6):

$$\varphi_d = - \frac{2,3 \times R \times T \times \Delta pK_a^{el}}{F} \quad (3.7)$$

Значения ΔpK_a^{el} нами определялось из кривых титрования НР в каналах ММС (см. рисунок 3.6, б) следующим образом. На кривых титрования НР выбирались участки, на которых потенциал оставался постоянен. Как показано выше это такие участки, при которых кривые титрования НР в каналах ММС параллельны градуировочной кривой. Для определения значений электрического потенциала вблизи отрицательно и положительно заряженной поверхности ММС φ_d и φ_+ , соответственно, использовались кривые титрования медленно движущихся молекул радикала $f=F(pH^{ext})$ (см. рисунок 3.6, б).

Расстояние между кривыми определяется как разность pH^{ext} , соответствующего кривой титрования НР в каналах ММС, и такого значения, соответствующего градуировочной кривой. Величина расстояния может быть положительной и отрицательной.

Для вычисления значения ΔpK_a^{el} , соответствующего электрическому потенциалу вблизи отрицательно заряженной поверхности каналов φ_d , нужно (см. рисунок 3.6, б):

- определить расстояние 2 от кривой титрования НР в каналах ММС до GK в месте, где потенциал поверхности равен нулю;
- определить расстояние между параллельно идущими кривыми (расстояние 1) выше горизонтального участка;

- поскольку в месте измерения длины участка 2 кривая титрования молекул НР в сите лежит левее градуировочной кривой, а в месте измерения участка 1 – правее нее, то для определения ΔpK_a^{el} следует сложить длину этих двух участков.

Для вычисления значения ΔpK_a^{el} из кривых медленно движущихся молекул НР, необходимого для определения значения потенциала положительно заряженной поверхности каналов φ_+ , требуется:

- определить расстояние 2 от кривой титрования НР в каналах сит до градуировочной кривой в месте, где потенциал поверхности равен нулю;
- определить расстояние 3 при значении оси $f = 10\%$; вычесть из длины участка 3 длину участка 2 [192].

3.2.3 Электроповерхностные свойства ММС по данным титрования различных рН-чувствительных НР

В предыдущем разделе приведены формула 3.7 для вычисления φ_+ и φ_d , методика определения ΔpK_a^{el} из кривых ЭПР титрования медленно движущихся НР R1 и значения электрических потенциалов вблизи отрицательно и положительно заряженных поверхностей исследуемых ММС (φ).

Поскольку диапазон чувствительности радикала НР R2 лежит выше *ИЭТ* ММС, то с его помощью невозможны измерения в этой области значений pH^{loc} . Поэтому в таблице 3.1 в соответствующих местах поставлены прочерки. По причине особенностей синтеза МСМ-41 и SBA-15 в ММС первого типа больше отрицательно заряженных групп на поверхности каналов по сравнению с ММС второго типа [281]. Поэтому для отрицательно заряженных поверхностей каналов измеренные значения электрического потенциала φ_d в месте нахождения N-O• фрагментов молекул радикала НР R1, расположенных в приповерхностном слое, для SBA-15 меньше, чем для ММС типа МСМ-41.

Измеренное с помощью молекул НР R2 значение потенциала φ_d в SBA-15 оказалось выше (по абсолютной величине), чем подобное значение, измеренное с помощью молекул НР R1 (см. таблицу 3.1). Это возрастание потенциала связано, на наш взгляд, с ростом

заряженности поверхности в связи с депротонированием силандиольных функциональных групп поверхности ММС. Диапазон чувствительности радикала НР R2 (от 4 до 8 ед. рН) позволяет наблюдать диссоциацию этих групп, в то время как из-за ограничения диапазона чувствительности радикала НР R1 (1,5÷7 ед. рН) зарегистрировать диссоциацию силандиольных групп с его помощью было невозможно.

Следовало ожидать, что и в C₁₂МСМ-41 соотношение значений потенциалов, измеренных с помощью радикалов R1 и R2, будет таким же, как и в SBA-15. Оказалось, что это не так и, потенциал φ_d , измеренный с помощью НР R2, меньше значения, измеренного с помощью НР R1 (см. таблицу 3.1). Возможно, этот факт отражает различное расположение НР R1 и R2 на поверхности ММС. Молекулы НР R2, адсорбирующиеся гидрофобными участками поверхности ММС за счет взаимодействия с их фенильным фрагментом, оказываются ориентированными таким образом, что их гидрофильный N-O• фрагмент размещается дальше от поверхности ММС, чем аналогичный фрагмент молекул НР R1. При этом они все равно остаются внутри слоя Штерна. Естественно, что такое же различие в расположении НР R1 и R2 имеет место и в SBA-15. Следовательно, при одинаковой для обоих типов радикалов удаленности их N-O• фрагмента от поверхности, мы бы зарегистрировали еще большее возрастание значения φ_d в SBA-15.

Практически одинаковые значения φ_d , измеренные с помощью НР R1, для ММС C₁₆МСМ41 и C₁₂МСМ41 указывают на одинаковый электрический потенциал поверхности каналов. Из данных таблицы (см. таблицу 2.9), где приведены длины связи, валентные углы и расстояния между атомами в молекулах исследованных радикалов, рассчитанные методами молекулярной механики с помощью программы HyperChem Pro 6.03 (Hypercube Inc., 2000), видно, что в молекулах НР R1 и R2 расстояние от мест взаимодействия с поверхностью ММС (например, атом азота пиридиновой группы в НР R1), до атома кислорода N-O• фрагмента равно $8 \pm 0,5 \text{ \AA}$. С учетом размеров диаметров каналов в ММС МСМ-41 и сосуществования в них молекул НР, испытывающих как медленное, так и быстрое движение, следует сделать вывод о том, что связанные с поверхностью ММС молекулы НР не располагаются по нормали к поверхности (как

«щетинки в зубной щетке»), а прилегают к поверхности под меньшим или большим углом. С другой стороны, толщина слоя, содержащего молекулы НР составляет $6,7 \pm 0,5 \text{ \AA}$ и, следовательно, их N-O• фрагменты из-за размеров и формы молекул (угла между плоскостями пиридинового (фенильного) и имидозалинового циклов, равного 114°) не могут прилегать к поверхности ближе приблизительно $2,5 \text{ \AA}$.

Из сопоставления значений ϕ_+ (см. таблицу 3.1), создаваемых положительно заряженной поверхностью каналов исследованных сит в месте расположения N-O• фрагмента молекул НР R1, следует, что поверхность всех ММС заряжается примерно одинаково. По-видимому, это отражает одинаковую природу возникновения положительно заряженных центров на поверхности ММС вне зависимости от способа их синтеза.

Из-за ограничений в рН чувствительности радикалов НР R2 и R3 расчет потенциала положительно заряженной поверхности ММС с их помощью невозможен.

Результаты, полученные в данном разделе, были использованы для интерпретации ранее опубликованных данных адсорбционных процессов, происходящих на поверхности мезопористых молекулярных сит (ММС) и приведены в разделе 7.3 главы 7.

3.3 Активность ионов водорода и усредненный электрический потенциал внутри наноканалов ММС по данным быстро движущихся НР

Обсуждаемые в этом разделе экспериментальные данные получены из анализа ЭПР спектров быстро движущихся радикалов в каналах мезопористых молекулярных сит, то есть проведен анализ зависимостей $a = F(\text{pH}^{\text{ext}})$. Для удобства сравнения кривых ЭПР титрования, полученных по данным быстро- и медленно движущихся молекул НР, использовали значения параметра a , выраженные в процентах (формулы 2.9 и 3.9 (см. ниже)).

3.3.1 Анализ кривых титрования быстродвижущихся молекул НР

Кривые титрования, полученные по данным спектров ЭПР быстродвижущихся в шкале времен корреляции ($\tau_c \cong 10^{-11} \div 10^{-10}$ с) НР R1, R2 и R3 как спиновых зондов в SBA-15, C₁₂MCM-41, C₁₆MCM-41 по сравнению с градуировочными кривыми (ГК) ЭПР титрования этих НР в водном растворе приведены на рисунке 3.7.

Данные кривых могут быть использованы для определения pH среды в каналах ММС (pH^{loc}) следующим образом. Конкретное значение pH^{ext} на кривой титрования ММС проецируется на градуировочную кривую НР в растворе, чтобы определить сдвиг относительно этой кривой этого НР (ΔpH). Последующее проецирование соответствующего значения на градуировочной кривой на горизонтальную ось дает значение pH^{loc} (см. рисунок 3.7б).

Экспериментальные данные титрования НР R1÷R3 в ММС, приведенные на рисунке 3.7, использовались для расчета pH^{loc} внутри каналов SBA-15 и C₁₆MCM-41 в зависимости от pH^{ext} (см. рисунок 3.8). Отметим, что диапазон pH этой зависимости определяется диапазоном рН чувствительности НР в водном растворе, который обычно составляет < 2-х единиц рН. Для НР R1, R2 и R3 он находится в области нейтральных pH (см. таблицу 2.9). Поэтому на рисунке 3.8 приведены данные значения зависимостей только в диапазоне чувствительности использованных НР. Сдвиги для C₁₆MCM-41, ΔpH , отражающие различия в активности ионов водорода во внешнем растворе и внутри каналов твердой фазы, значительно больше и находятся в пределах двух интервалов с практически постоянными $\Delta pH \approx 0,9$ и $\Delta pH \approx 2,7$ для диапазонов с низкими и высокими значениями рН, соответственно (см. рисунок 3.8).

Из рисунка 3.7 видно, что кривые титрования НР в каналах ММС сдвинуты вправо относительно кривых титрования радикалов в растворе. В разделе 3.2 было показано, что такой сдвиг (ΔpH) характерен для нейтрально и отрицательно заряженной матрицы ММС. Сдвиг влево наблюдался при положительном заряде матрицы.

Для ионизируемых молекул, каковыми являются рН-чувствительные НР, используемые в данной работе, наблюдаемый pK_a^{loc} в основном определяется: (1) собственным pK_a^0 спинового зонда в водном растворе, (2) изменением свободной энергии

Гиббса при перемещении зонда из объемной водной фазы в воду, локализирующуюся внутри каналов, $\Delta G^{channel}$ и (3) вкладом локального электрического потенциала ϕ вблизи поверхности каналов, влияющим на равновесие заряженных и незаряженных молекул НР, ΔG^{el} . Эти вклады в свободную энергию Гиббса являются аддитивными, и поэтому pK_a^{loc} зонда определяется по формуле (3.8) [75, 230, 291]:

$$pK_a^{loc} = pK_a^0 + \Delta pK_a^{channel} + \Delta pK_a^{el} \quad (3.8)$$

В уравнении (3.8) вклад $\Delta pK_a^{channel}$ учитывает изменения свойств воды внутри каналов, а ΔpK_a^{el} изменение pK_a а счет изменения потенциала вблизи поверхности ϕ , определяемого уравнением (3.5), заменяя на него электрический потенциал поверхности ψ .

Экспериментальные данные титрования НР в водном растворе и в каналах ММС были аппроксимированы с помощью модифицированных уравнений Гендерсона-Хассельбаха (2.7) или (2.8). Данные титрования НР в каналах ММС с горизонтальными участками аппроксимировались по частям двумя кривыми, используя уравнения 2.10 и 2.11. Далее эти кривые соединялись сплайнами.

Приведенные на рисунке 3.7 кривые позволяют измерить pH^{loc} внутри каналов ММС, зная pH омывающего образец раствора (pH^{ext}), и определить кажущиеся pK_a силанольных групп, равные pH^{loc} , соответствующих горизонтальным участкам непосредственно из кривых ЭПР титрования НР. Статистическая обработка результатов измерений показывает, что погрешность определения pH^{loc} составляет $\pm 0,1$.

Отметим, что наименьший сдвиг $\Delta pH = pK_a^{loc} - pK_a^0 \approx 0,2 \div 0,3$ наблюдался для каналов SBA-15 в широком диапазоне от 3,2 до 6,8 единиц pH, используя НР R1, R2 и R3. ММС SBA-15 имеет самый большой средний диаметр канала $d_{пор} = 8,1 \pm 0,1$ нм по сравнению с другими исследуемыми ММС.

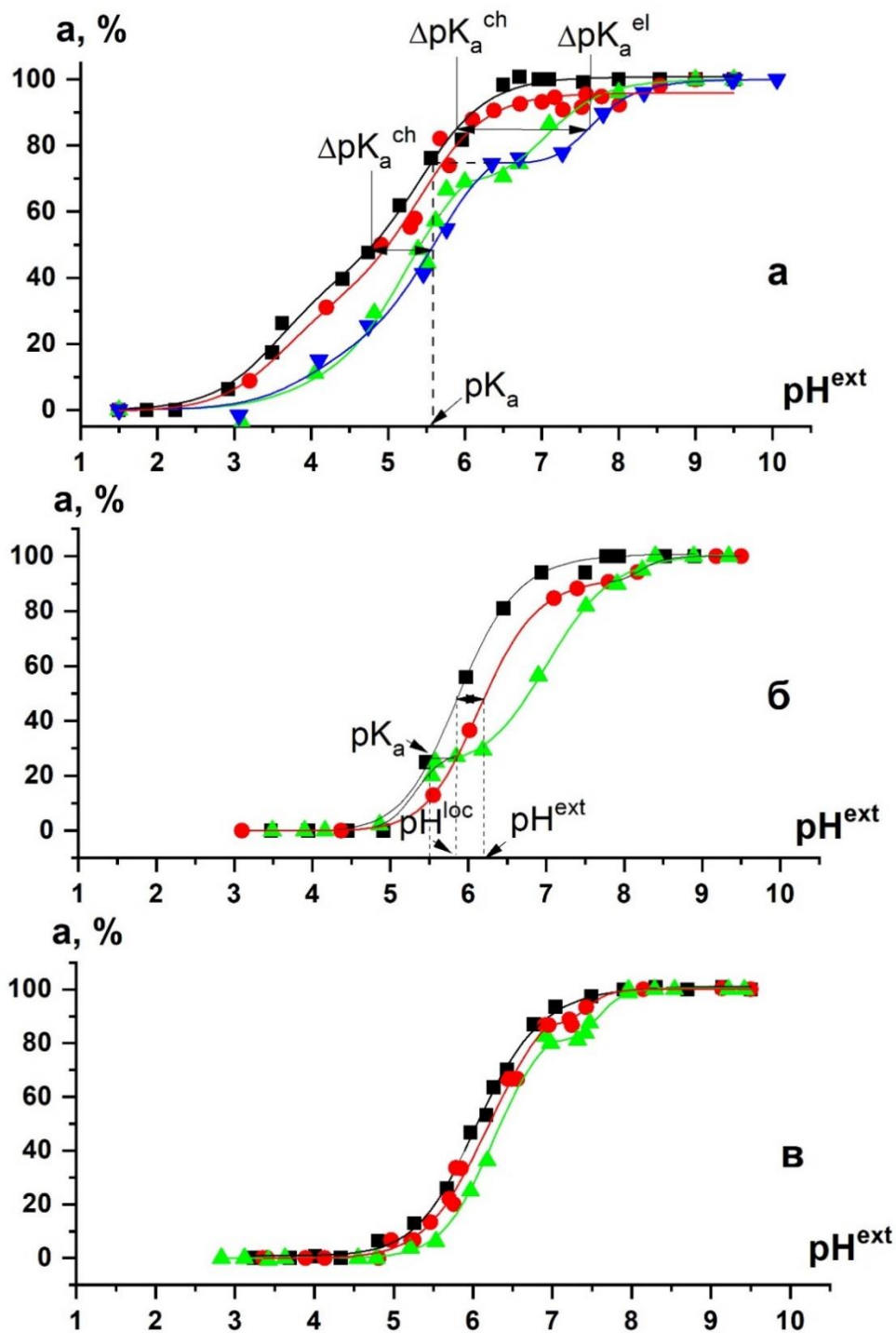


Рисунок 3.7 – Кривые ЭПР титрования НР в водном растворе (■) и в каналах SBA-15 (●), C₁₂ MCM-41 (▲), C₁₆ MCM-41 (▼) при 293 К: а) R1; б) R2; в) R3. $a, \% = (a - a_{RH^{++}})/(a_R - a_{RH^{++}}) \times 100\%$, где a , a_R и $a_{RH^{++}}$ (3.9) являются значениями параметра a для НР R1 в промежуточной, непротонированной и дважды непротонированной формах, соответственно.

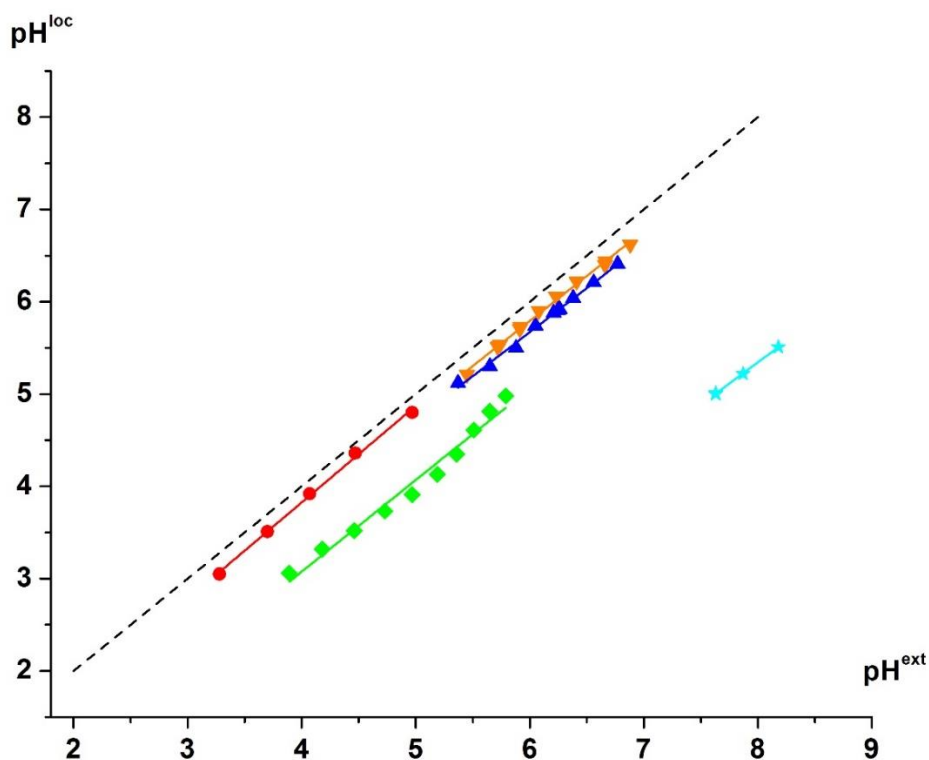


Рисунок 3.8 – Экспериментальные зависимости pH^{loc} от pH^{ext} для SBA-15 и $C_{16}MCM-41$, полученные из анализа кривых титрования быстро движущихся молекул НР R1(●), R2(▼), R3(▲) и НР R1 (◆, ★), соответственно. Данные были получены из кривых титрования НР в ММС при ионной силе $I = 0.1M$ (см. рисунок 3.7). Пунктирная диагональная линия соответствует градуировочной кривой, для которой выполняется условие $pH^{loc} = pH^{ext}$.

Такой диаметр значительно превышает дебаевскую длину $\chi^{-1} \approx 0,96$ нм для водного раствора с ионной силой 0,1M, и поэтому любой электростатический потенциал, возникающий на поверхности канала, как ожидается, будет эффективно экранироваться противоионами в случае локализации НР в центре канала (вблизи его оси) на достаточном удалении от поверхности.

Исходя из этих соображений, можно ожидать незначительного влияния электростатического потенциала поверхностного вблизи поверхности ММС SBA-15 φ на pK_a^{loc} и на ЭПР спектры НР, диффундировавших вглубь каналов (обсуждается в п.3.3.2).

Отметим также, что согласно результатам исследований, изложенным в п.3.2 [192] поверхность каналов SBA-15 остается слегка положительно заряженной при $pH^{ext} < 5,0$ и, следовательно, согласно уравнению (3.5) кривая ЭПР титрования НР в этом ММС будет сдвинута влево относительно градуировочной кривой НР (ГК). Этот сдвиг может быть обусловлен возникновением не полностью экранированного поверхностного потенциала, при этом $\Delta pK_a^{el} < 0$. Наконец, отметим, что только при $pH^{ext} > 7$ поверхность SBA-15, как было показано в предыдущем разделе, приобретает большой отрицательный потенциал ($\varphi_d = -110 \pm 6$ мВ и -141 ± 6 мВ по данным НР R1 и R2, соответственно [192]). Тот факт, что мы наблюдаем небольшие сдвиги кривых ЭПР титрования НР R1 и R2 внутри каналов этого ММС вправо, т.е. $\Delta pK_a^{el} > 0$, при $pH^{ext} < 6,5$ (см. рисунок 3.7, а и б, ●) указывает на то, что для этих НР, диффундирующих вглубь больших каналов ММС SBA-15, существует другая причина возникновения сдвигов (не в результате зарядки поверхности и наведения φ). В отсутствие электростатических эффектов сдвиг вправо (положительный сдвиг рН ($\Delta pH > 0$)), обнаруженный для SBA-15, можно объяснить вкладом $\Delta pK_a^{channel} > 0$ в pK_a^{loc} в уравнении (3.8), что, вероятно, связано с изменениями свойств молекул воды внутри наноканалов. Вероятно, разрушение структуры воды в наноканалах ММС повышает эффективную локальную диэлектрическую проницаемость ϵ внутри канала и, таким образом, pK_a^{loc} , определяемую с помощью НР, по аналогии с ранее экспериментально доказанным фактом изменений pK_a^{loc} при варьировании диэлектрической проницаемости растворителей [292]. Другой возможной причиной подобных сдвигов могут быть структурные искажения молекул воды, локализованных в каналах, которые приводят к изменению активности ионов водорода. Таким образом, для воды, ограниченной в каналах SBA-15, мы условно определяем $\Delta pK_a^{el} \approx 0$ и $\Delta pK_a^{channel} = 0,2 \div 0,3$ единицы рН.

Сдвиги кривых ЭПР титрования НР для ММС C₁₂МСМ-41 и C₁₆МСМ-41 вправо относительно градуировочных кривых много больше, чем для SBA-15 (см. рисунок 3.7, ▲ и ▼). Такие значительные сдвиги ΔpH указывают на вклад отрицательного электростатического поверхностного потенциала Ψ (SEP), которые чувствует быстродвижущийся НР (формулы 3.7, 3.8). Ранее в [293] было показано, что величина абсолютного SEP на границе наночастицы диоксид кремния-

электролит возрастает с увеличением pH , и этот поверхностный потенциал не должен эффективно экранироваться противоионами в поперечном сечении наноканалов, имеющих диаметр несколько нанометров, например, в ММС $C_{12}MCM-41$ и $C_{16}MCM-41$.

3.3.2. Определение значений pH^{loc} в зависимости от размера каналов и pK_a функциональных групп

Как показано выше, величина диаметра каналов (d_{nop}) играет определяющую роль в измерении ΔpK_a^{el} и, соответственно, в ΔpH . Если диаметр канала настолько велик (радиус каналов примерно в четыре раза больше, чем дебаевский радиус, в нашем случае, при $d_{nop}=8,1$ нм, SBA-15), что молекулы НР, расположенные вблизи оси канала (в центре канала), не испытывают влияния Ψ , поэтому pH^{loc} , усредненное во внутреннем объеме канала ММС, определяется по формуле:

$$pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH \quad (3.10)$$

Если же влиянием Ψ пренебречь нельзя, то pH^{loc} вычисляется по формуле:

$$pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH - \Delta pK_a^{el} \quad (3.11)$$

В случае МСМ-41 в пределах pH^{ext} 4,8 ÷ 5,4, Ψ (см. рисунок 3.7 а, б) близок к нулю, и можно рассчитать ΔpH и pH^{loc} в соответствие с ранее описанной процедурой для SBA-15 по формуле (3.10). Параллельный ход кривых титрования молекул НР внутри каналов этих ММС и во внешнем растворе в этом диапазоне значений pH^{ext} (см. рисунок 3.7, а) означает, что: 1) электрический потенциал поверхности каналов (Ψ) остается постоянным и, как было отмечено ранее, близок к нулю; 2) pH^{loc} прямо пропорционально pH^{ext} . В итоге для определения pH^{loc} для $C_{16}MCM-41$ нами были использованы следующие формулы:

- до горизонтального участка использовалась формула (3.10);
- после горизонтального участка использовали выражение (3.11).

Для $C_{12}MCM-41$ мы не можем вычислить значения pH^{loc} в связи с деформационными искажениями ДЭС (подробности в п. 3.3.3).

Кроме установления сдвигов в область больших pH^{ext} , на кривых ЭПР титрования НР в каналах ММС С₁₂МСМ-41 и С₁₆МСМ-41 были обнаружены горизонтальные участки (плата), в пределах которых pH^{ext} возрастает в диапазоне от 5,5 до 7,5 ед. рН в зависимости от используемого НР и ММС (см. рисунок 3.7, ▲ и ▼), а значение параметра a остается постоянным, так же как и в случае кривых ЭПР титрования НР медленно движущихся НР (п.3.2). Для каждого НР существует своя область рН чувствительности, поэтому горизонтальные участки на кривых ЭПР титрования НР R1, R2 и R3, отвечают разным диапазонам pH^{ext} .

Такие горизонтальные участки, очевидно, отсутствуют на градуировочных кривых НР в водных растворах. Их появление на кривых титрования НР в ММС свидетельствует о том, что ионные равновесия нитроксильных зондов в водной фазе ограничены размерами каналов и поэтому pH^{loc} не зависят от изменений pH^{ext} . Ранее для медленно движущихся НР появление плат мы связывали с обратимой ионизацией функциональных групп (п. 3.2, [192]). Сравнивая кривые ЭПР титрования медленно движущихся и быстро движущихся НР в ММС с горизонтальными участками (платами) (см. рисунок 3.6, ●, ▲ и ▼; см. рисунок 3.7, ▲ и ▼), видно, что длина плата в случае быстро движущихся НР меньше таковой для медленно движущихся НР. Этот факт можно объяснить тем, что быстро движущиеся НР более удалены от поверхности ММС и слабее чувствуют влияние их поверхностных функциональных групп. В работах [294-296] методами ²⁹Si ЯМР и ИК с Фурье преобразованием, температурно-программируемой десорбцией (TPD) пиридина и ТГА было показано существование в ММС двух типов функциональных групп: силанольных Q₃ (Si(O-Si)₃-OH) и силандиольных Q₂ (Si(O-Si)₂-(OH)₂), являющихся гидрофильными сорбционными центрами на поверхности каналов ММС. Там же отмечено, что количество силанольных групп значительно превышает количество силандиольных групп и общее их количество на поверхности каналов порядка 3 групп/нм² или с учетом площади поверхности каналов ~ 4 ÷ 5 ммоль/г.

После завершения титрования силанольных и силандиольных функциональных групп кривые титрования НР в ММС снова идут параллельно градуировочной кривой (см. рисунок 3.7). Это значит, что величина электрического потенциала в месте нахождения

быстродвижущихся молекул НР в каналах ММС (ϕ) остается постоянной и может быть рассчитана из выражений (3.5 и 3.8).

Проецируя середину горизонтальных плато на градуировочную кривую НР в водном растворе, а затем на горизонтальную ось (pH^{ext}), можно определить кажущиеся pK_a функциональных групп (см. см. рисунок 3.7, б). Пример такой процедуры для $C_{12}MCM-41$, показанный на рисунке 3.7, б пунктирными линиями, дает $pK_{a1}=5,58\pm 0,12$, соответствующие поверхностным силанольным группам (pK_{a1} , таблица 3.2). Та же процедура была применена к другим плато, представленным на рисунке 3.7. Следует отметить, что изложенная здесь общая процедура позволяет получить pK_a^{loc} без разделения индивидуальных вкладов ΔpK_a^{ch} и ΔpK_a^{el} в уравнении (3.8).

При титровании НР R3 не наблюдалось горизонтального участка, отражающего титрование этих групп (см. рисунок 3.7, в), поскольку значение $pK_a \approx 5,58$ выходило за пределы диапазона чувствительности к изменениям значений рН этого молекулярного зонда [191]. Для $C_{16}MCM-41$ было найдено значение $pK_{a1} = 5,60 \pm 0,12$, практически совпадающее с pK_{a1} для $C_{12}MCM-41$ (таблица 3.2). Определенные нами значения pK_{a1} были выше значений $pK_{a1} = 4,65 \pm 0,17$ для силанольных групп, рассчитанных для некоторых силикатных материалов с помощью метода жидкостной хроматографии [297]. Подобные различия, вероятно, связаны с более высоким отрицательным электрическим потенциалом поверхности каналов МСМ-41 по сравнению с силикатами при одном и том же pH^{ext} (см. также уравнения (3.7) и (3.8)). Действительно, используя медленно движущиеся НР, иммобилизованные на поверхности канала, как показано в п.3.2, было найдено, что отрицательный заряд поверхность канала приобретает выше $pH^{ext} \approx 5,5$ [192]. По существу, одинаковые значения pK_{a1} для двух типов МСМ-41 указывают на сходство в заряде поверхности и вовлеченных в процесс диссоциации силанольных групп.

Для $C_{12}MCM-41$ и SBA-15 были также определены $pK_{a2} = 6,75 \pm 0,13$ и $pK_{a2} = 6,80 \pm 0,13$ по данным НР R2 и R3, соответственно (см. рисунок 3.7, б, в и см. таблицу 3.2). Как видно, в пределах погрешности эксперимента они равны, соответствуют кислотно-основному равновесию при титровании силандиольных функциональных групп и находятся в хорошем согласии с ранее опубликованными данными для силикатов (таблица 3.2). Значения pK_{a2} этих групп для $C_{16}MCM-41$ не измерялись.

Таблица 3.2 – pK_a поверхностных силанольных (pK_{a1}) и силандиольных (pK_{a2}) функциональных групп, определенных из ЭПР спектров быстродвижущихся НР в водной фазе канала ММС^a и медленнодвижущихся НР, иммобилизованных вблизи поверхностей их каналов^b, в сравнении с литературных данных для значений pK_a поверхностных групп микрочастиц кремнезема.

ММС	Диаметр каналов, $d_{nop} \pm 0,1$, нм ^d	$pK_{a1} \pm 0,12$	$pK_{a2} \pm 0,13$
C ₁₂ MCM-41	2,3	5,50 ^a 5,62 ^b	6,75 ^a n/a ^b
C ₁₆ MCM-41	3,2	5,58 ^a 5,62 ^b	n/a ^a n/a ^b
SBA-15	8,1	n/a ^a 5,25 ^b	6,80 ^a n/a ^b
Силикаты ^c		$(3,50 \div 4,70) \pm 0,17$	$(6,2 \div 6,8) \pm 0,07$

^b Данные ЭПР титрования, представленные [192]; ^c Данные для микрочастиц диоксида кремния, представленные в [297]; ^d Отметим, что для SBA-15 $\Delta pK_a^{el} \approx 0$. ^e Истинные значения pK_a^0 для R1, R2 и R3 в водных растворах с $I = 0,1$ приведены в таблице 2.8

Следует отметить, что для SBA-15 не было обнаружено горизонтального участка (плата) на кривой титрования НР, хотя его поверхность содержит функциональные группы (см. рисунок 3.7, ●). Мы предполагаем, что отсутствие плата связано с эффективным экранированием Ψ противоионами в случае измерений с помощью быстродвижущихся НР, локализованных далеко от поверхности из-за большего диаметра канала. Небольшой горизонтальный участок (плата), регистрируемый при $pH^{ext} \approx 7$ и больше, объясняется депротонированием силандиолов. В этом диапазоне pH^{ext} поверхность канала приобретает электростатический потенциал $\phi_a = -141 \pm 6$ мВ (п.3.2, [192]), и такой высокий потенциал эффективно не экранируется.

НР R3 дает спектры ЭПР характерные для быстрого движения (см. рисунок 3.1 б) и с его помощью мы не можем оценить потенциал поверхности. Так как радикал НР R3 обладает приблизительно одинаковым диапазоном чувствительности с радикалом НР R2,

и значения pK_a , определенные с их помощью близки, то в дальнейших исследованиях радикал НР R3 не использовался.

Резюмируя вышесказанное, можно отметить, что экспериментальные данные, обсуждаемые в этом пункте демонстрируют хорошее согласие между значениями pK_a поверхностных групп, определяемыми из анализа спектров ЭПР быстрого движения, соответствующих НР, диффундировавшим внутрь каналов ММС, и данными, полученными для медленно движущихся НР, иммобилизованных на поверхностях каналов [192].

Методика, основанная на анализе ЭПР спектров и кривых ЭПР титрования быстродвижущихся НР, имеет преимущества в определенных случаях в связи с:

- простотой анализа данных (не требуется производить компьютерное моделирование многокомпонентных анизотропных ЭПР спектров медленного движения, так как параметры ЭПР спектра быстродвижущихся НР легко находятся из самого ЭПР спектра [298];
- лучшей чувствительностью к изменению концентрации для быстродвижущихся НР, дающих триплет узких линий по сравнению с медленно движущимися НР, дающими анизотропные спектры с широкими линиями;
- применимостью НР в качестве молекулярных зондов, которые локализуются далеко от поверхности каналов и, следовательно, не являются чувствительными к свойствам поверхности. Например, методика в полной мере применима к НР небольших размеров (НР R3), которые внутри каналов ММС дают изотропные спектры ЭПР, в отсутствие анизотропных компонент [191]. Также ожидается, что метод, описанный здесь, полностью применим к новым спиновым рН-чувствительным зондам на основе триарилметильных производных НР [299].

Процедура определения pK_a поверхностных силанольных и силандиольных функциональных групп поверхности ММС принципиально лучше методов потенциометрического (кондуктометрического) титрования функциональных групп полимеров, при которых всегда вместо горизонтального участка на кривых титрования присутствуют более или менее наклонные участки [35-37, 300].

3.3.3 Применение уравнения Пуассона-Больцмана для бесконечно протяженных цилиндрических капилляров для описания изменения электрического потенциала поверхности (φ) потенциала вдоль поперечного сечения наноканала ММС

С использованием процедуры, приведенной выше [192], сдвиги кривых ЭПР титрования НР были применены для расчета ΔpK_a^{el} . ΔpK_a^{ch} определяется из сдвига между кривыми ЭПР титрования НР R1 в наноканалах и в водных растворах в диапазоне низких pH^{ext} ($pH^{ext} < 5,5$), когда поверхность электронейтральна (т.е. в ИЭТ (см. рисунок 3.7, а). При $pH^{ext} > 5,5$ кривые титрования R1 как для $C_{12}MCM-41$, так и для $C_{16}MCM-41$ совпадают и идут примерно параллельно к градуировочному графику НР до появления плато (см. рисунок 3.7, а). Сдвиг кривых перед плато обозначен как ΔpK_a^{ch} и равен $\approx 0,83$ (см. таблицу 3.3). Это значение больше, чем ΔpK_a^{ch} , измеренного из кривых ЭПР титрования НР в наноканалах SBA-15, и равно $\approx 0,2-0,3$, поскольку $C_{12}MCM-41$ и $C_{16}MCM-41$ имеют каналы меньшего диаметра по сравнению с таковыми для SBA-15 (таблица 2.1, глава 2). $\Delta pK_a^{ch} + \Delta pK_a^{el}$ измеряется из сдвига кривых ЭПР титрования НР, идущих выше горизонтального плато (см. рисунок 3.7, а), а разность $((\Delta pK_a^{ch} + \Delta pK_a^{el}) - \Delta pK_a^{ch})$ позволяет определить ΔpK_a^{el} , а далее по уравнению (3.5) рассчитать потенциал, φ_a , создаваемым быстро движущимися молекулами НР, диффундирующими в объем каналов. Результаты таких измерений приведены в таблице 3.3 и сравниваются с подобными потенциалами, полученными из решения уравнения Пуассона-Больцмана для бесконечно протяженных цилиндрических капилляров [301-305].

Как известно, каналы МСМ-41 имеют гексагональные [306] или закругленные гексагональные сечения, которые приобретают окончательные размеры и форму при прокаливании [307]. Поэтому круглые сечения представляются хорошими геометрическими моделями для исследуемых нами каналов. Предполагается, что длина каналов сопоставима с размерами (диаметром) частиц [308], составляет 10 микрон и превышает диаметр каналов в 1000 раз или более даже для SBA-15 с $d_{nop} = 8,1 \pm 0,1$ нм. Для таких наноканалов можно пренебречь граничными эффектами и считать их бесконечно длинными.

Модель разбавленного электролита, локализованного в бесконечно длинных цилиндрических каналах с заряженными поверхностями, рассматривалась ранее несколькими авторами, которые применили классическую теорию двойного электрического слоя Пуассона-Больцмана [301-305, 309]. Основываясь на этих исследованиях, уравнение Пуассона-Больцмана (ПБ) для одновалентных ионов (КСI) может быть записано в полярных координатах как функция расстояния r от центра канала:

$$\frac{d^2\varphi(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\varphi(r)}{dr} = \frac{2c_0F}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sinh\left(\frac{F\varphi(r)}{RT}\right), \quad (3.12)$$

где $\varphi(r)$ - электростатический потенциал в зависимости от радиального расстояния, ε_0 - диэлектрическая проницаемость вакуума, ε_r - относительная диэлектрическая проницаемость, F - постоянная Фарадея, R - универсальная газовая постоянная, T - температура, K , c_0 – молярная концентрация раствора соли.

Дифференциальное уравнение второго порядка (3.12) можно решить численно, если заданы два граничных условия. Одно базируется на осевой симметрии цилиндрического канала, которая накладывает следующее требование для его центра:

$$\left. \frac{d\varphi(r)}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (3.13)$$

Второе граничное условие обычно представляет известное значение электростатического потенциала $\varphi(r)$ или его производной $d\varphi/dr$, например, на оси канала или его поверхности или для любой другой определенной локализации внутри канала.

Эксперименты по ЭПР титрованию медленно движущихся НР, иммобилизованных на поверхностях каналов ММС, обсуждаемые в п. 3.2. [192], как раз создают возможность задания таких граничных условий. На основании этих экспериментов, можно определить электростатический потенциал вблизи поверхности $\varphi(r)$, примерно на минимальном расстоянии НР d от нее. С другой стороны, НР, локализованные внутри канала (в водной фазе), испытывающие быстрое движение и дающие изотропные спектры ЭПР, предоставляют информацию об электростатическом потенциале $\langle\varphi(r)\rangle$, усредненном по внутреннему объему канала до расстояния, на котором НР иммобилизуется на

поверхности. Хотя эти потенциалы и не измеряются в абсолютных экстремумах каналов (на оси или непосредственно на поверхности), каждое из экспериментальных значений однозначно определяет решение уравнения ПБ. Поскольку потенциалы, определяемые по данным быстро движущихся и медленно движущихся НР, представляют 2 граничных условия, третье граничное условие для потенциала в центре (на оси) (формула 3.13) является избыточным, что позволяет критически оценить применимость модели РВ к наноразмерным каналам.

Для осуществления численного интегрирования уравнения РВ использовали специальное программное обеспечение для решения обыкновенных дифференциальных уравнений Matlab ODE. В данной программе для решения уравнения (3.12) были сделаны следующие подстановки:

$$y = \frac{F}{RT} \varphi, x = \chi \times r, \text{ где } \chi = \sqrt{\frac{c_0 2F^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}} \quad (3.14)$$

в результате которых величины y , x и χ стали безразмерными.

После подстановки этих безразмерных величин в уравнение РВ, оно приобретает простую форму, подходящую для численного интегрирования:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{dy}{dx} = \sinh(y) \quad (3.15)$$

На следующем шаге программа Matlab ODE преобразует уравнение (3.15) в набор двух уравнений первого порядка. Подстановкой $Y[1] = y$ и $Y[2] = dy/dx$ в уравнение (3.14), оно тем самым преобразуется в желаемый вид $Y' = f(x, Y)$:

$$Y'[1] = Y[2], Y'[2] = \sinh(Y[1]) - Y[2]/x \quad (3.16)$$

Используя программное обеспечение Matlab ODE, уравнение (3.15) лучше всего было решать, используя функцию 'bvp4c', которая служит для решения граничных задач. Дополняя 'bvp4c' функцией, предписывающей определенные значения в пределах интегрирования, уравнение (3.15) легко решается.

Численные значения электростатического потенциала $\varphi(r)$, приведенные в предыдущем пункте и в [192], были вычислены из кривых титрования медленно движущихся НР, иммобилизованных на поверхности каналов. Используя такие НР-зонды, были измерены значения φ_d на расстоянии d от поверхности каналов от канала. Ранее электростатический потенциал быстро движущихся НР был обозначен как $\langle\varphi(r)\rangle$, предполагая выполнение условий быстрого обмена для спектров ЭПР этих НР. Тогда можно определить $\varphi_d = \langle\varphi(r)\rangle$ как среднее значение радиально взвешенного потенциала $\varphi(r)$ функцией распределения концентрации зонда. Для гомогенного распределения зонда внутри канала радиальная функция распределения определяется по формуле:

$$P(r) = 2r / (d_{\text{пор}}/2 - d - l)^2 \quad (3.17)$$

где $P(r)$ - вероятность нахождения зонда на расстоянии r от центра канала (для оси канала $r = 0$), $d_{\text{пор}}$ - диаметр пор, l - ближайшее расстояние между локализациями быстро движущихся и медленно движущихся НР в радиальном сечении канала. Заметим, что φ_d не является одним из стандартных граничных условий для уравнения РВ, таких как, например, значение $\varphi(r)$ в определенной локализации радиального сечения канала. φ_d - это среднее значение потенциала, вычисленное по всему доступному для быстрого движения НР объему канала ММС [233].

Пределы интегрирования, заданные значениями d и l , можно оценить из следующих соображений. Хотя точный механизм иммобилизации НР на поверхности каналов неясен, мы предполагаем, что в этом процессе задействовано несколько нековалентных взаимодействий, включая Ван-дер-Ваальсовы силы. Известно также, что нитроксильный NO^\bullet -фрагмент легко образует водородные связи длиной $\sim 1,74 \text{ \AA}$ с различными донорными атомами водорода. Однако, связывание НР с поверхностью посредством только водородной связи, реализующейся между нитроксильной группой NO^\bullet и ОН фрагментами силанольной группы, будет недостаточным условием для иммобилизации НР в шкале времен корреляции (τ_c) ЭПР сигналов. Таким образом, нитроксильный пятичленный цикл, скорее всего, реализует плоскую стыковую конформацию на поверхности ММС. Принимая во внимание типичные длины связей и размеры молекул НР (глава 2, см. таблицу 2.9), мы полагаем, что иммобилизованные молекулярные зонды

(НР) локализованы на внешней стороне слоя Штерна на расстоянии $d \approx 0,3$ нм от поверхности. Из-за практически свободного вращения, наблюдаемого для быстродвижущегося НР по данным спектров ЭПР, среднее ближайшее расстояние между быстродвижущимися и медленно движущимися (иммобилизованными) НР должно быть не менее половины его диаметра. Типичные размеры используемых НР оцениваются примерно 0,9 нм, и поэтому мы можем полагать, что $l = 0,45$ нм.

Значение $d = 0,3$ нм означает, что НР лишь чуть-чуть выступает внутрь канала за пределы слоя гидратированных ионов калия (диаметр ионов K^+ равен 0,26 нм [310]), вплотную прилегающих к заряженной поверхности ММС и создающих обкладку конденсатора. Как уже обсуждалось ранее на основании опытов по вымыванию радикалов из ММС (п.3.1), N-O• фрагмент НР располагается внутри слоя Штерна вблизи его внешней границы. Следовательно, в нашем случае для мезопористых молекулярных сит толщина слоя Штерна составляет порядка 0,3 нм. Нужно отметить, что эти расчеты позволили оценить характер расположения молекул НР R1 относительно поверхности каналов. Расчеты с помощью программы молекулярной динамики позволили оценить максимально возможное прилегание N-O• фрагмента к поверхности (0,25 нм) в том случае, если с поверхностью взаимодействует пиридиновый фрагмент радикала. Установленное нами расстояние N-O• фрагмента от поверхности, равное 0,3 нм, указывает, на тангенциальное расположение молекулы радикала вдоль поверхности, на прилегание к ней.

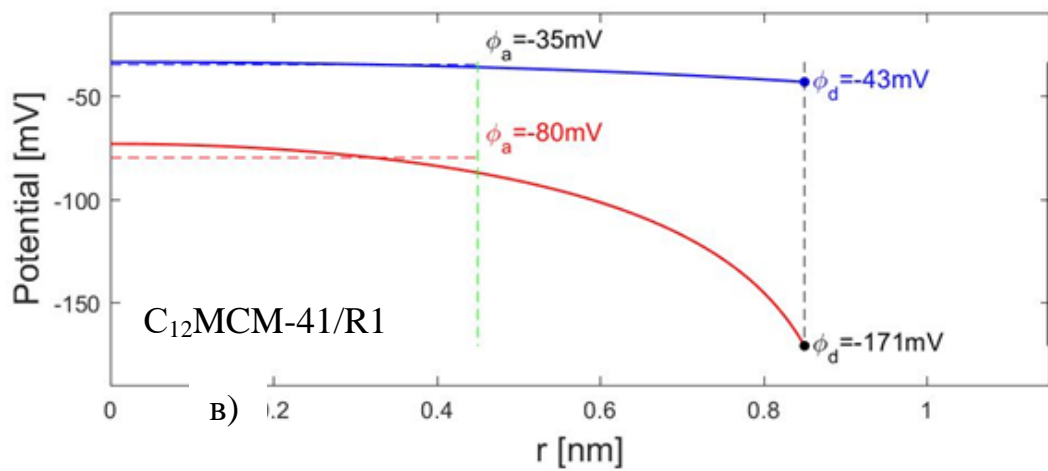
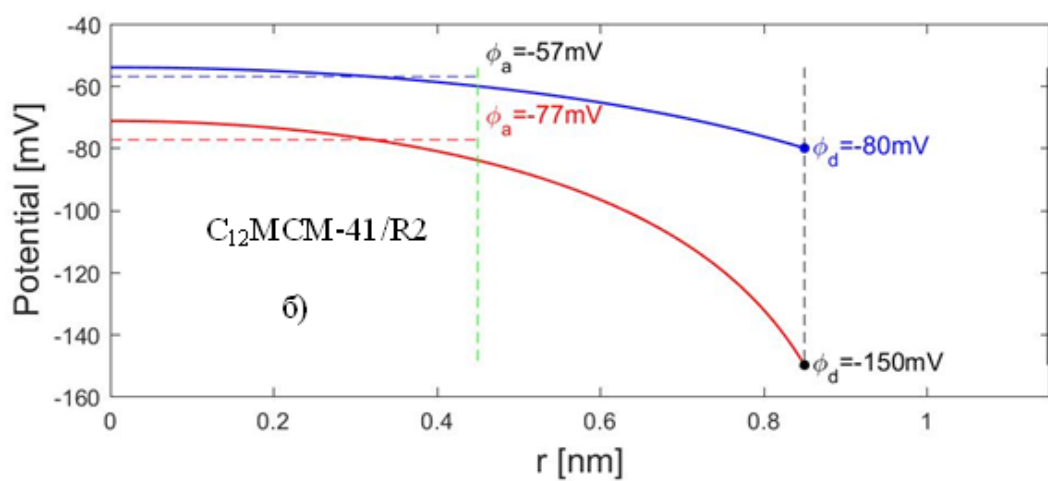
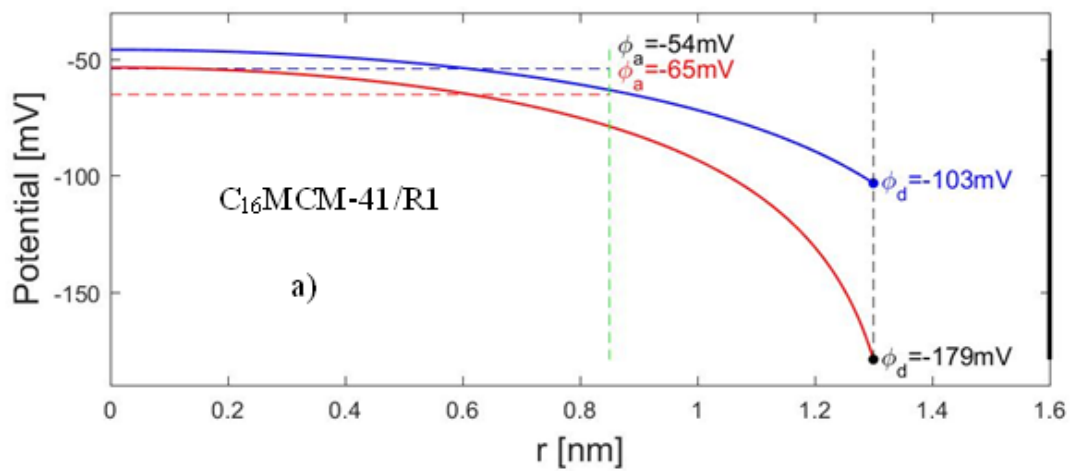
В таблице 3.3 приведены экспериментальные значения $\varphi_a = \langle \varphi(r) \rangle$ и φ_d , используемые в качестве граничных условий для решения уравнения РВ. Для каждой из комбинаций диаметр пор/НР были рассчитаны два набора радиальных профилей $\varphi(r)$ - один с использованием φ_a и другой – с применением φ_d (см. рисунок 3.9). В идеале кривые должны совпадать, если теория соответствует эксперименту.

Таблица 3.3 – Экспериментальные значения электростатических потенциалов, определенных с использованием кривых ЭПР титрования быстродвижущихся и медленно движущихся НР в объеме каналов и вблизи поверхности исследованных ММС, φ_a и φ_d , соответственно.

ММС	Диаметр каналов, $d_{пор}$, нм	НР	Диапазон чувствительности, pH	ΔpK_a^{ch} , $\pm 0,1$	ΔpK_a^{el} , $\pm 0,1$	$\varphi_a = \langle \varphi(r) \rangle \pm 6$, ² мВ	$\varphi_d \pm 6$, мВ ¹
C ₁₂ МСМ-41	2,3± 0,1	R1	2,0÷6,5	0,83	0,60	-35	-171
		R2	4,5÷7	0,40	0,98	-57	-150
C ₁₆ МСМ-41	3,2± 0,1	R1	2,0÷6,5	0,83	0,93	-54	-179
SBA-15	8,1± 0,1	R1	2,0÷6,5	0,2-0,3	0	0	-110
		R2	4,5÷7	0,2-0,3	0	0	-141

¹Значения φ_d определены в [192]; ² Значения φ_a определены в [233]

Ход кривых, выделенных синим и красным цветами, на рисунке 3.9 показывает, что, принимая φ_a и φ_d в качестве одного из граничных условий уравнения ПБ (второе всегда задается уравнением 3.13), мы получаем различные распределения (профили) $\varphi(r)$ в поперечном сечении каналов. Для некоторых комбинаций расхождение профилей, построенных по данным быстро- и медленно движущихся НР больше, чем для других. Данные для C₁₆МСМ-41 (поры с $d_{пор} = 3,2 \pm 0,1$ нм), полученные с использованием НР R1, демонстрируют наиболее близкое согласие друг с другом. В частности, принимая $\varphi_d = -179$ мВ, решение ПБ дает $\varphi_a = -65$ мВ, что очень близко к $\varphi_a = -54 \pm 6$ мВ. Стоит отметить здесь, что, если мы будем использовать $\varphi_a = -54$ мВ в качестве граничного условия, то абсолютное значение вычисленного $\varphi_d = -103$ мВ будет на 40 % меньше экспериментального $\varphi_d = -179 \pm 6$ мВ.



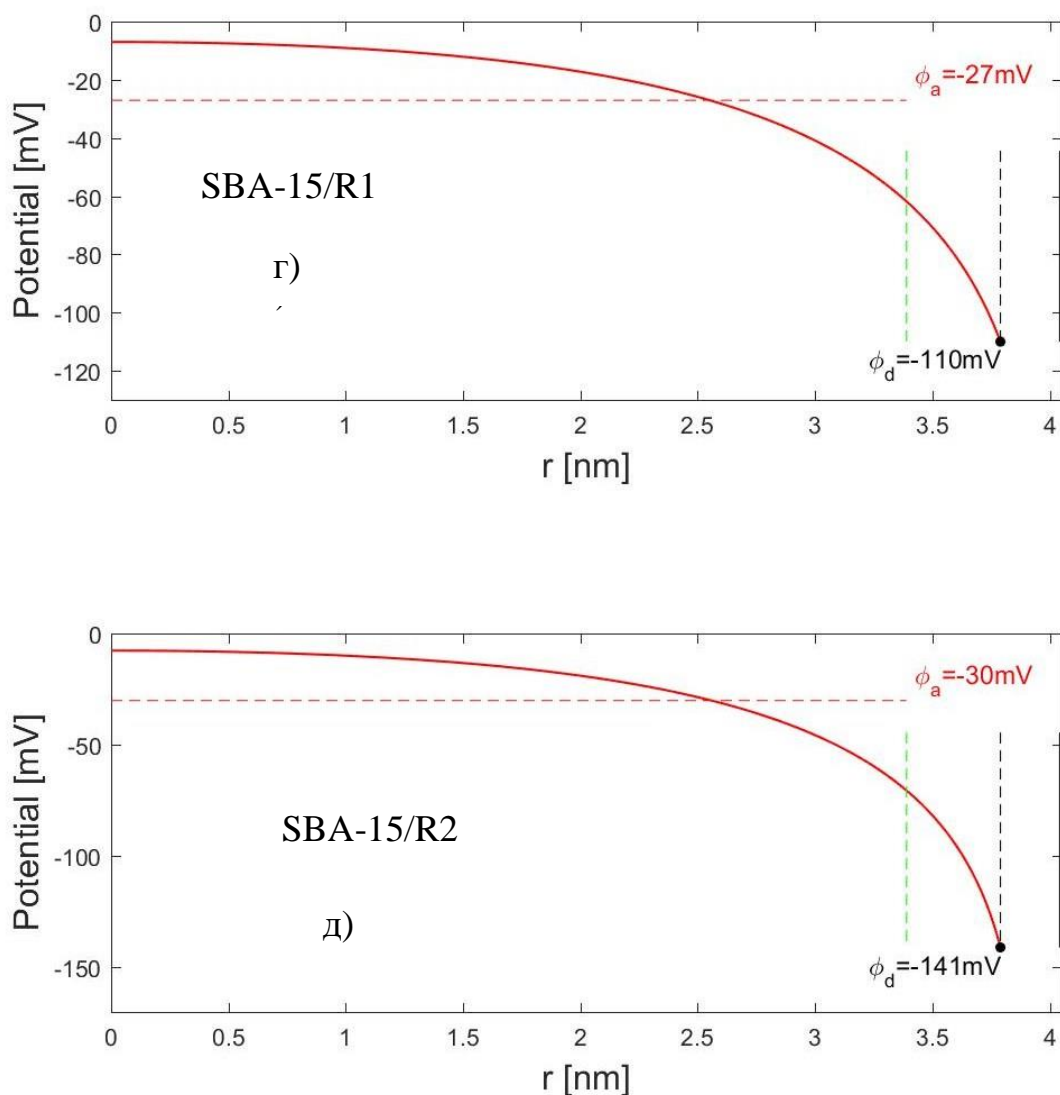


Рисунок 3.9 – Радиальные профили электростатического потенциала $\phi(r)$ для каналов исследованных ММС, полученные из численных решений уравнения Пуассона-Больцмана с использованием различных граничных условий. Вертикальные линии обозначают границы интегрирования внутри канала: сплошная черная соответствует стенке канала ММС, штриховая черная отмечает местоположение иммобилизованных НР (расстояние от стенки ММС до медленно движущихся НР, $d = 0,3$ нм), а штриховая зеленая ограничивает область быстро движущихся НР. Для трех комбинаций диаметр пор / НР а) $C_{16}MCM-41/R1$, б) $C_{12}MCM-41/R2$ и в) $C_{12}MCM-41/R1$ (таблица 3.3: ММС/НР), рассчитываются два набора профилей. Первый (синие кривые) рассчитан с

использованием экспериментального граничного условия, заданного $\varphi_a = \langle \varphi(r) \rangle$ - усредненным потенциалом области локализации быстродвижущихся НР (т. е. от оси канала до расстояния, обозначенного вертикальными зелеными пунктирными линиями). Второй набор (красные кривые) рассчитан с использованием экспериментального граничного условия, заданного φ_d - электростатическим потенциалом вблизи поверхности, определяемым по кривым титрования медленно движущихся НР на расстоянии d от стенки канала. Для двух комбинаций диаметр пор / НР : г) SBA-15/R1 и д) SBA-15/R2 (таблица 3.3, SBA-15 /НР), рассчитывается только второй набор профилей для НР R1 и R2. Соответствующие числовые значения потенциалов указаны на рисунке. Усреднение электростатического потенциала по области канала, доступной для быстродвижущихся НР, было выполнено в предположении гомогенного распределения НР внутри канала, а соответствующие значения обозначены горизонтальными синими и красными пунктирными линиями. Подробности даны в тексте.

Это вполне объяснимо, так как функция $\varphi(r)$ при высоких значениях потенциала (> 100 мВ) стремительно возрастает с расстоянием от центра канала, особенно вблизи поверхности ММС. Другими словами, некоторые ошибки эксперимента, допускаемые при вычислении φ_d , приводят к минимальным ошибкам при расчете φ_a . Напротив, уменьшение величины φ_a всего на 18% приводит к уменьшению $|\varphi_d|$ на 43% (сравним кривые красного и синего цвета на рисунке 3.9). В общем говоря, расхождение между красными и синими профилями ПБ уменьшаются, при подборе параметров, соответствующих более эффективному экранированию поверхностного электростатического потенциала. Например, можно было бы достичь лучшего согласия, выбирая больший диаметр пор $d_{пор}$, меньший d и больший l , и/или те константы среды, которые создавали бы лучшие условия для экранирования, в частности, более высокую молярную концентрацию ионов сильного электролита c и более низкая относительная диэлектрическая проницаемость ϵ_r среды. Например, идеальное соответствие между красными и синими профилями может быть легко достигнуто лишь посредством незначительного варьирования только нескольких величин, таких как: $c = 0,120$ М, $d = 0,2$ нм и $l = 1,2$ нм. В целом экспериментальные данные для φ_a и φ_d , определенные для C₁₆МСМ-41 со средним диаметром пор $d_{пор} = 3,2 \pm 0,1$ нм,

по-видимому, находятся в разумном согласии с классической теорией ПВ, основанной на непрерывной (континуальной) электростатической модели.

С увеличением $d_{пор}$ экранирование поверхностного электростатического потенциала ионами электролита становится более эффективным, а φ_a должно стремиться к нулю независимо от значений, которые принимает φ_d . Как правило, это условие выполняется, когда

$$\frac{1}{2} d_{пор} \times \chi^{-1} > 4 \quad (3.18)$$

где $1/2 d_{пор}$ - радиус пор (каналов), а χ^{-1} - дебаевская длина [284, 293, 295, 305]. Это условие в полной мере выполняется для SBA-15 ($\chi^{-1} = 0,98$ нм из уравнения (3.12), $d_{пор} = 8,1 \pm 0,1$ нм). Действительно, экспериментально измеренное $\varphi_a \approx 0$ мВ полностью согласуется с теорией ПБ (см. таблицу 3.3). На рисунке 3.9 г, д не показаны радиальные профили $\varphi(r)$ по данным быстро движущихся НР в связи с тем, что $\varphi_a \approx 0$ мВ и сопоставить этому значению соответствующий φ_d невозможно. В записи выражения для χ^{-1} учтено, что в качестве сильного электролита нами использовался раствор KCl и, следовательно, заряды ионов ± 1 .

Каналы с меньшими диаметрами, такими как для C₁₂MCM-41 ($d_{пор} = 2,3 \pm 0,1$), являются наиболее критичными для классического уравнения ПБ, потому что влияние φ_d на φ_a ослабевает с уменьшением $d_{пор}$. На рисунках 3.9 б и в показаны радиальные распределения (профили) $\varphi(r)$, рассчитанные по экспериментальным данным для двух молекулярных зондов НР R1 и R2, соответственно. Эти кривые демонстрируют большие расхождения, которые выходят за пределы экспериментальных ошибок определения φ_d и φ_a . К примеру, для экспериментально определенного с использованием НР R1 значения $\varphi_d = -171$ мВ, вычисленное $\varphi_a = -80$ мВ по абсолютной величине значительно выше экспериментально измеренного значения, равного -35 ± 6 мВ (см. рисунок 3.9 в и см. таблицу 3.3). Подобное расхождение особенно заметно, поскольку для C₁₆MCM-41 со схожими свойствами поверхности, измеренные экспериментальные значения φ_d и φ_a , находятся в тесном согласии с уравнением ПБ. C₁₂MCM-41 и C₁₆MCM-41 отличаются только размерами каналов. C₁₂MCM-41 имеет диаметр каналов на примерно 30% меньше

такового для ММС С₁₆МСМ-41. Действительно, как обсуждалось ранее в [284, 305, 309] при выполнении условия:

$$\frac{1}{2} d_{\text{пор}} \times \chi^{-1} \leq \frac{3}{2} \quad (3.19)$$

в канале ММС недостаточно места для формирования приповерхностного двойного электрического слоя (*ДЭС*). В таких условиях *ДЭС* подвергается деформациям из-за взаимного электростатического отталкивания между одинаково заряженными ионами в диффузных областях. Ожидается, что при той же молярной концентрации сильного электролита концентрация противоионов в диффузной области *ДЭС* будет выше по сравнению с полностью сформированным *ДЭС*, реализующимся в С₁₆МСМ-41. Исходя из вышеотмеченного факта о не совпадении значений электрического потенциала на оси канала ММС С₁₂МСМ-41, полученных с использованием кривых титрования быстро и медленно движущихся молекул НР, мы можем сначала определить величину $\chi \times r$, а затем по формуле (3.14) найти концентрацию электролита в приповерхностном слое. Расчеты показали, что значение χ в случае деформированного *ДЭС* равно 2,2789, а концентрация ионов К⁺ равна 0,5 моль/л.

Другая возможная причина неприменимости уравнения РВ в случае столь малых размеров наноканалов могла бы скрываться в значительно более измененной структуре воды, как это было отмечено в [310]. Если последнее действительно имеет место, то можно было бы ожидать некоторых изменений вращательной диффузии молекулярного зонда малого размера НР R3 и/или изменения параметров сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядерным спином азота нитроксильного фрагмента, таких как *a*, на которые в первую очередь оказывает влияние водородная связь с молекулами воды [311, 312]. Однако ни один из этих эффектов не наблюдался в экспериментальных ЭПР спектрах (не показаны). Здесь следует отметить, что, хотя формирование водородной связи приводит к увеличению *a* (или *A_{iso}*), меньшая эффективная полярность растворителя приводит к противоположному эффекту и, следовательно, потенциально такие влияния на параметр *a* могут взаимно компенсироваться. Кроме того, если свойства воды в наноканалах действительно претерпевают изменения (подтверждено нашими данными для SBA-15, п.3.3.1), ожидается, что такие структурные изменения воды будут

значительно неоднородными в поперечном сечении каналов с более сильными эффектами вблизи поверхности каналов. В частности, согласно классической теории Бута диэлектрическая проницаемость свободной воды внутри поры уменьшается при высоких электрических полях [313], таких как определенные при $pH^{ext} > 7$ с помощью ЭПР иммобилизованных зондов (медленно движущихся НР). Такие поля не только пространственно неоднородны, но также определяются поверхностным зарядом, который меняется в зависимости от pH^{ext} .

Другие проблемы, связанные с определением потенциала, могут вытекать из непрерывной (континуальной) электростатической модели, на которой основывается уравнение ПБ. Действительно, когда диаметр каналов становится сравнимым с размером гидратированных ионов, используемое приближение то, что заряды моделируются точками, становится неточным. Попытки внесения поправок на фиксированные размеры зарядов как в диффузном слое, так на заряжающейся поверхности, были описаны в [304, 314]. На основании доводов, представленных в последних исследованиях, мы ожидаем, что подобные поправки могли бы привести к лучшей корреляции наших данных с моделью РВ. Однако мы предполагаем, что, по крайней мере, в случае изученных ММС с наименьшими размерами ($d_{nop} = 2,3 \pm 0,1$) неоднородность системы и дискретный характер ионов и молекулярных зондов в наноканалах приводят к нецелесообразности применения непрерывной электростатической модели. Тогда бы приходилось прибегать к строгим симуляциям молекулярной динамики, которые выходят за рамки настоящих исследований.

На примере каналов гидратированных SBA-15 (заполненных водными растворами НР с 0,1 М ионной силой), т.е. когда радиус примерно в четыре раза больше дебаевского радиуса, pH^{loc} , усредненное во внутреннем объеме канала ММС, становится ниже pH^{ext} на ΔpH 0,2-0,3 единицы рН. Подобный сдвиг не может быть объяснен влиянием электростатического потенциала поверхности каналов (Ψ) в диапазоне pH^{ext} , при котором поверхность ММС электронейтральна (см. п.3.2). Кроме того, при $pH^{ext} > 7$, когда поверхность каналов SBA-15 становится отрицательно заряженной, спектры ЭПР быстродвижущихся НР по-прежнему по существу нечувствительны к поверхностным зарядам из-за их эффективного экранирования противоионами на расстоянии нескольких

дебаевских радиусов. Вероятным объяснением такого небольшого, но измеримого сдвига pH является нарушенная структура воды в наноканалах. В отличие от этого, в случае наноканалов с радиусами, сравнимыми с дебаевской длиной, например, для ММС $C_{12}MCM-41$ и $C_{16}MCM-41$, спектры ЭПР быстродвижущихся НР становятся чувствительными к протонированию их (ММС) поверхностных групп (см. рисунок 3.8). Хорошее согласие значений pK_a поверхностных групп, определяемое из анализа спектров ЭПР быстро и медленно движущихся НР, демонстрирует применимость описанного здесь нового подхода. Этот подход может быть, в частности, применен в случае использования НР, которые не взаимодействуют с функциональными группами поверхности и, таким образом, не изменяют ее свойств.

На основании данных об электрических потенциалах во внутреннем объеме (φ_a) и вблизи поверхности канала ММС (φ_s), определенных по данным быстродвижущихся НР и медленно движущихся НР, соответственно, нами была рассмотрена применимость теории классического двойного слоя Пуассона-Больцмана к каналам наноразмерного диаметра. Эта теория была первоначально разработана для разбавленных электролитов в цилиндрических капиллярах бесконечной длины. Обнаружено, что полученные экспериментальные данные хорошо согласуются с теорией каналов диаметром, равным $3,2 \pm 0,1$ и более нм, но значительно отклоняются от нее для каналов диаметром $2,3 \pm 0,1$ нм, как, например, в ММС $C_{12}MCM-41$. Мы объясняем отклонение результатов для ММС $C_{12}MCM-41$ пространственными ограничениями, препятствующими формированию двойного электрического слоя, создающими значительную неоднородность электрического поля внутри каналов, что приводит к отказу от модели континуальной (непрерывной) электростатики / модели точечного заряда. Это приводит к необходимости учитывать конечные размеры гидратированных ионов и вовлеченных в процессы молекул в таких малых наноканалах. К сожалению, назвать конкретное значение диаметра каналов в диапазоне от 2,3 нм до 3,2 нм, при котором ДЭС не будет деформирован, как в случае $C_{12}MCM-41$, и можно будет применять методику измерения pH^{loc} как для $C_{16}MCM-41$, не представляется возможным в виду отсутствия в нашем распоряжении ММС с размерами каналов в вышеуказанном диапазоне.

Выводы к главе 3

Доказана применимость рН-чувствительных НР в качестве спиновых рН зондов для исследования неорганических пористых материалов на примере мезопористых молекулярных сит (ММС) и разработан метод определения локальных рН в объеме каналов ММС (pH^{loc}) отличных от pH внешнего омывающего раствора (pH^{ext}) в зависимости от размера каналов и процедура измерения pK_a функциональных групп поверхности каналов немодифицированных ММС из кривых ЭПР титрования НР, которые позволяют определять условия проведения сорбции или катализа на ММС;

Установлены диапазоны значений pH^{ext} , при котором заряд поверхности каналов сит близок к нулю и при которых происходит диссоциация функциональных групп исследованных ММС, в результате которой происходит изменение заряда и потенциала поверхности наноканалов исследуемых ММС. Горизонтальный ход участков (плат) на кривых ЭПР титрования НР в ММС, связанных с титрованием функциональных групп поверхности, указывает на отсутствие влияния частичного депротонирования (протонирования) функциональных групп неорганического полимера на основе SiO_2 на pK_a остающихся недиссоциированными функциональных групп. Процедура определения pK_a поверхностных силанольных и силандиольных функциональных групп поверхности ММС принципиально лучше методов потенциометрического (кондуктометрического) титрования функциональных групп полимеров, при которых всегда вместо горизонтального участка на кривых титрования присутствуют более или менее наклонные участки.

Разработан метод определения положительно (φ_+) и отрицательно заряженной поверхности (φ_a) в месте локализации НР (потенциала Штерна), электрического потенциала во внутреннем объеме канала ММС (φ_a) и толщины слоя Штерна ($d=0,3$ нм); величины потенциалов φ оказались существенно большими (по абсолютной величине), чем определяемые разными методами и авторами значения дзета потенциалов для данных объектов исследования. Такие количественные измерения потенциала важны, поскольку позволяют целенаправленно подбирать способы модификации поверхности и условия проведения гетерогенного катализа с помощью ММС.

Доказана применимость теории классического двойного слоя Пуассона-Больцмана к наноканалам диаметром, равным $3,2 \pm 0,1$ и более нм, и неприменимость ее для каналов диаметром $2,3 \pm 0,1$ нм и менее.

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ МЕЗОПОРИСТЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ ГЕТЕРОАТОМАМИ Al И В НА ИХ КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ПОВЕРХНОСТИ

Хотя исходные силикатные материалы проявляют хорошие адсорбционные свойства [196, 197, 315] и их можно использовать в качестве реакторов для проведения синтеза *in situ* [316], часто требуется, чтобы материалы обладали рядом дополнительных свойств (высокая каталитическая активность, термическая устойчивость и т.п.), для этого их модифицируют органическими, неорганическими, металлокомплексными и другими соединениями. Модифицированные силикатные материалы обладают и химическими свойствами привитого соединения, и свойствами силиката как твердого тела (развитой поверхностью и пористостью). Модифицирование материалов может проходить как по объему, так и только по поверхности.

Так, например, модифицированием поверхности чистых материалов улучшают сорбционные свойства [317]. Введение различных элементов в силикатный каркас на стадии синтеза позволяет получать ММС с особыми кислотно-основными свойствами [187], материалы с различной каталитической активностью [318], причем источник и количество вводимого элемента оказывают существенное влияние на каталитическую активность в различных реакциях [319, 320].

В предыдущей главе рН-чувствительные НР были использованы для исследования кислотно-основных характеристик, электрического потенциала поверхности немодифицированных [191, 192, 233]. Так как введение различного количества заместителя оказывает влияние на различные свойства мезопористых материалов, то выявление зависимости кислотно-основных характеристик и потенциала поверхности от количества введенного заместителя представляет собой большой интерес.

Глава 4 посвящена исследованию ММС, модифицированных гетероатомами Al и В, которые вводились в силикатный каркас материалов на стадии синтеза. В данной главе изучено влияние различного количества вышеупомянутых атомов, введенных в силикатный каркас (Al для C₁₆ MCM-41 и SBA-15) и (В для C₁₆ MCM-41), на pH^{loc} в образцах с разным размером пор.

Для исследования модифицированных ММС был использован НР R1 (глава 2, таблица 2.9) в связи с тем, что он обладает достаточно большим диапазоном чувствительности, а также с его помощью можно получить характеристики по данным медленнодвижущихся молекул и исследовать процесс изменения заряда поверхности.

В кислых средах происходит разрушение поверхности ММС, допированных гетероатомами Al и вымывание этих атомов [7], поэтому проводить исследования алюминий замещенных ММС при значении $pH^{ext} < 3$ было нецелесообразно. При допировании образцов гетероатомами В такого ограничения не возникало, и исследования проводились во всём диапазоне чувствительности НР R1.

Спектры молекул НР в каналах допированных ММС, также как и для немодифицированных образцов, представляют собой суперпозицию изотропного и анизотропного сигналов (глава 3, см. рисунок 3.1 а). Эти сигналы указывают на сосуществование двух типов молекулярной подвижности. В данной главе будут рассмотрены результаты, полученные в ходе обработки экспериментальных данных, соответствующих двум этим типам подвижности нитроксильных радикалов.

4.1. Кривые ЭПР титрования НР в ММС, допированных гетероатомами алюминия

В результате титрования НР R1 в каналах как немодифицированных ММС, так и в ММС, допированных гетероатомами Al, были построены кривые ЭПР титрования как функции pH-чувствительных параметров ЭПР НР от pH^{ext} (см. рисунки 4.1-4.3).

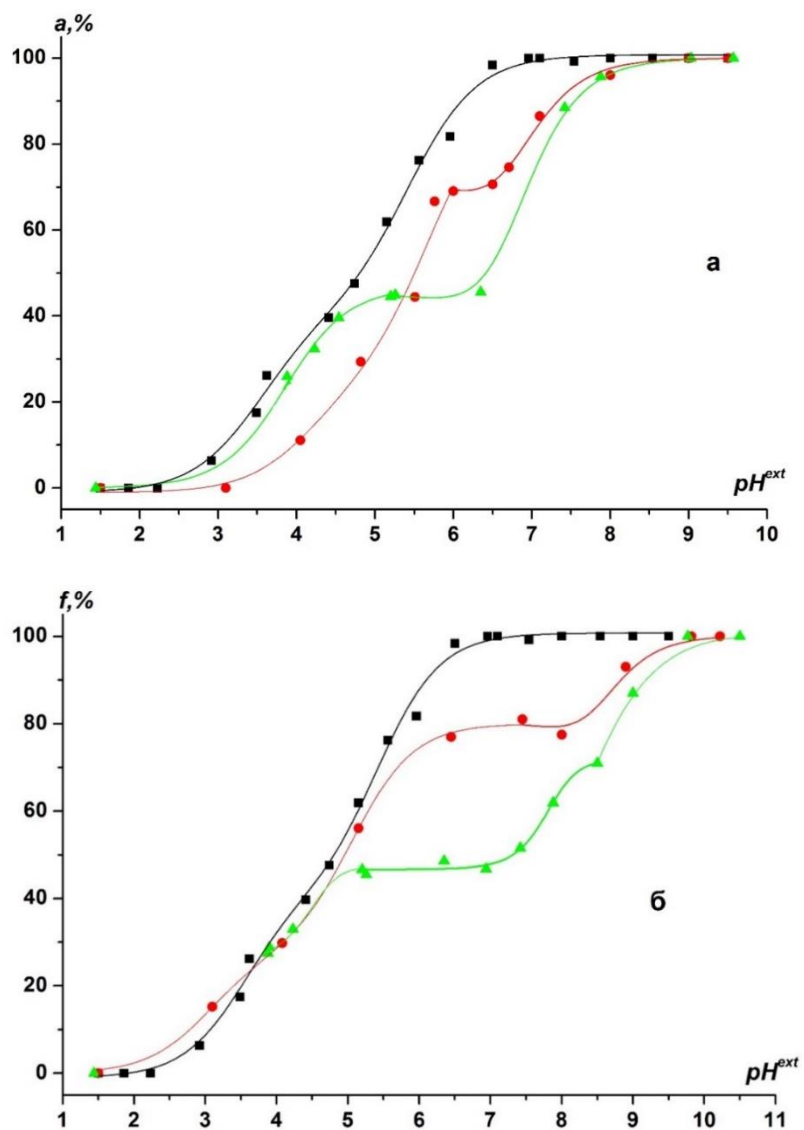


Рисунок 4.1 – Кривые ЭПР титрования НР R1 в водном растворе с $I = 0,1$ (■), каналах немодифицированного ММС $C_{12}MCM-41$ (●), каналах модифицированного ММС при соотношении $Si/Al = 23$ ($Al(23)C_{12}MCM-41$) (▲), а) построенные по данным спектров ЭПР быстро движущихся молекул в $C_{12}MCM-41$, б) построенные по данным спектров ЭПР медленно движущихся молекул в $C_{12}MCM-41$.

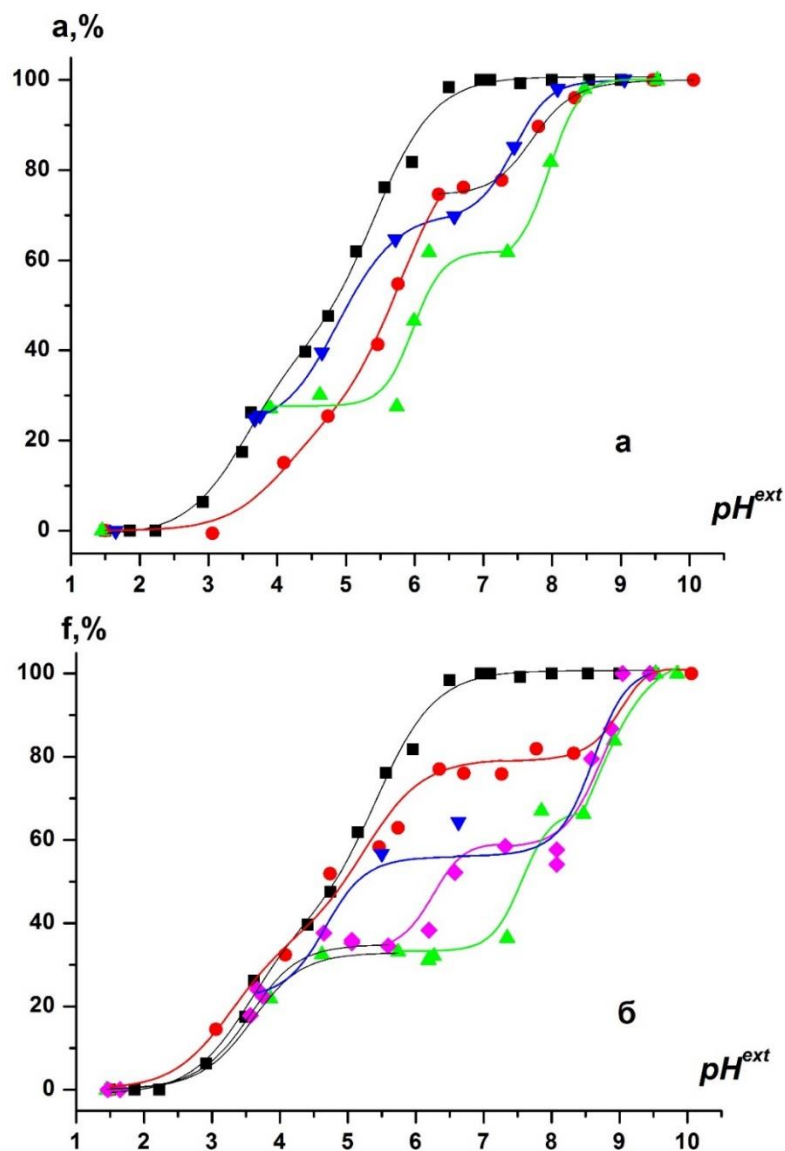


Рисунок 4.2 – Кривые титрования НР R1 в водном растворе с $I = 0,1$ (■), в каналах: немодифицированного ММС C₁₆МСМ-41 (●) и модифицированных ММС при соотношениях Si/Al = 23, Al(23)C₁₆МСМ-41 (▲), 46 (Al(46)C₁₆МСМ-41) (◆) и 92 (Al(92)C₁₆МСМ-41) (▼); а) построенные по данным спектров ЭПР быстро движущихся молекул в C₁₆МСМ-41, б) построенные по данным спектров ЭПР медленно движущихся молекул в C₁₆ МСМ-41.

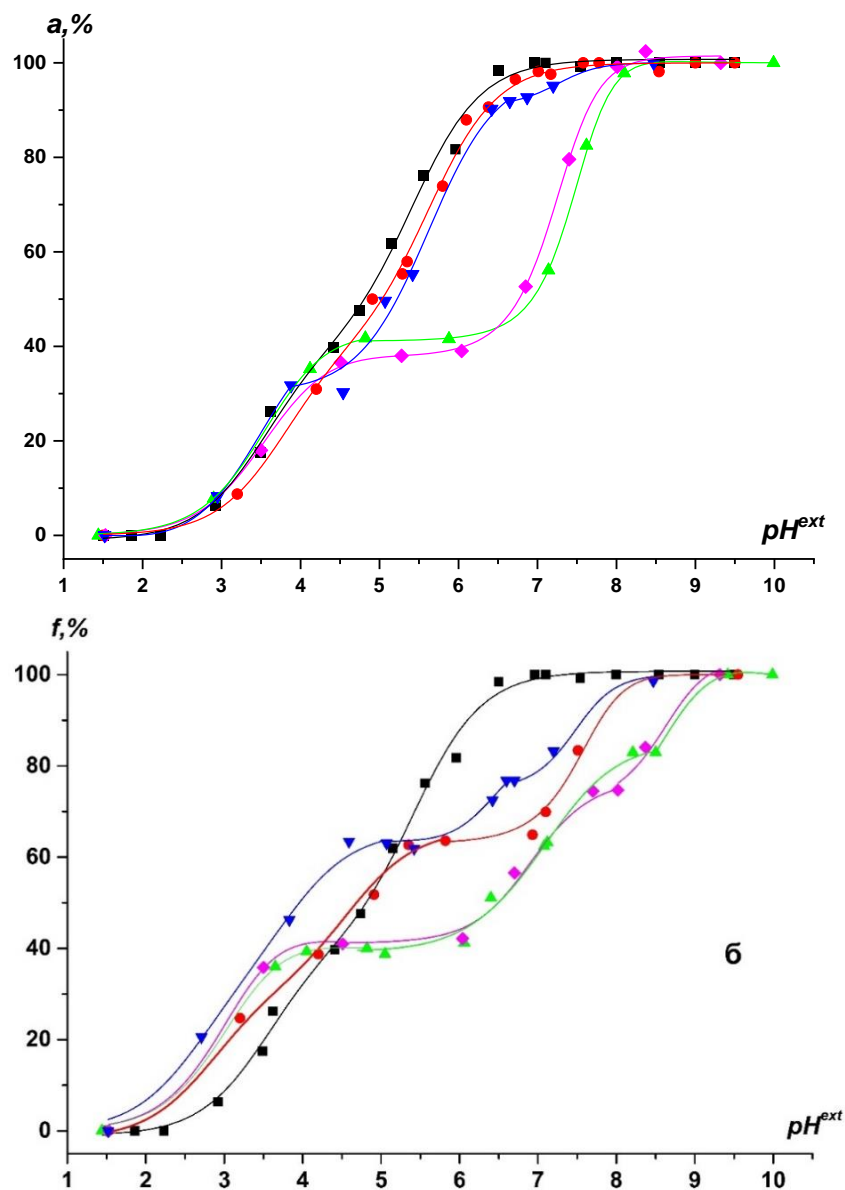


Рисунок 4.3 – Кривые титрования HP R1 в водном растворе (■) и каналах : немодифицированного ММС SBA-15 (●) и модифицированных ММС при соотношениях Si/Al = 23 (Al (23)SBA-15) (▲), 46 (Al (46)SBA-15) (◆) и 92 (Al (92)SBA-15) (▼); а) построенные по данным спектров ЭПР быстро движущихся молекул в SBA-15; б) построенные по данным спектров ЭПР медленно движущихся молекул в SBA-15.

Из рисунков видно, что на всех кривых ЭПР титрования HP в каналах Al-содержащих ММС имеются горизонтальные участки. Эти участки связываем с процессом титрования функциональных групп модифицированных ММС. Однако, в

отличие от исходных немодифицированных образцов, на большинстве кривых НР в ММС, допированных алюминием, мы наблюдаем два горизонтальных участка (плато).

Понятно, что появление двух функциональных групп с различными значениями pK_a , отличными от значений pK_a силанольных групп немодифицированных образцов, связано с введением в силикатный каркас атомов алюминия. Однако, мы предполагаем, что функциональными группами поверхности с двумя разными pK_a являются исключительно силанольные группы, расположенные на различном расстоянии от атома алюминия. Наше предположение основано на том, что количество возникающих гидроксильных групп Al-OH очень мало, а количество Si-OH групп, на которые оказывает влияние присутствие атомов Al много больше, чем количество атомов вводимого алюминия [321].

Сдвиг вниз горизонтального участка на кривых титрования НР R1 в ММС (см. рисунки 4.1-4.3) указывает на уменьшение pK_a функциональных групп, допированных алюминием образцов по сравнению с pK_a немодифицированных образцов, то есть на рост брэнстедовской кислотности силанольных групп (Si-OH). Это согласуется с данными полученными исследователями методом ^{29}Si MAS NMR [322, 323], которые проводили сопоставление химических сдвигов и обнаружили симбатное перераспределение электронной плотности на кремнии в исходных образцах и в алюминий замещенных силикатах при последовательных замещениях в ближайшем окружении атомов кремния в рядах: $\text{Si}(-\text{O}-\text{Si})_4$, $\text{HO}-\text{Si}(-\text{O}-\text{Si})_3$, $(\text{HO}-)_2\text{Si}(-\text{O}-\text{Si})_2$ и $\text{Si}(-\text{O}-\text{Si}-)_4$, $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}(-\text{O}-\text{Si})_3$, $(\text{Al}-\text{O}-)_2\text{Si}(-\text{O}-\text{Si})_2$.

М. Ху и др. [321] предложили схему донорно-акцепторного взаимодействия алюминия с кислородом Si-OH группы в гидратированных образцах (см. рисунок 4.4). В результате такого взаимодействия координационная сфера алюминия достраивается до тетраэдрической, прочность связи водорода с кислородом понижается, и ее диссоциация упрощается.

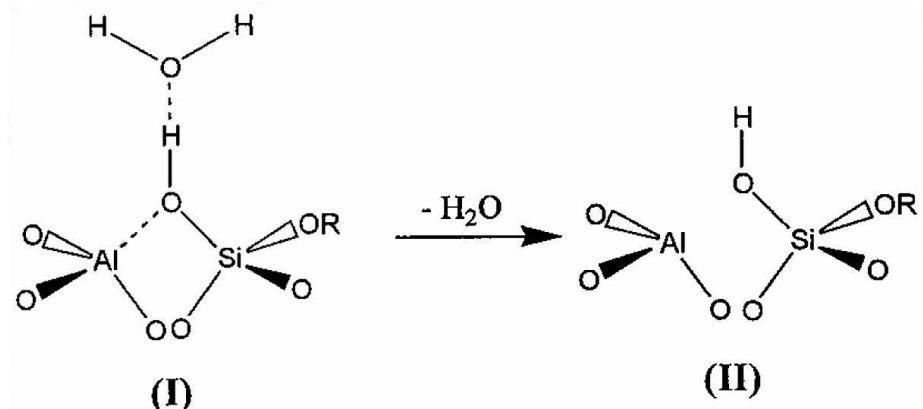


Рисунок 4.4 – Схема взаимодействия гетероатома Al с кислородом Si-OH группы в гидратированных образцах [321].

В нашем случае сдвиг горизонтальных участков (плат) вниз в Al-содержащих образцах, по-видимому, не связан с формированием именно такой связи, как в соединении **I**, так как в этом случае из-за малого содержания гетероатомов алюминия в образцах невозможно объяснить сдвиг вниз pK_a всех силанольных групп ММС.

Как видно из рисунков 4.1-4.3 протяженность горизонтальных участков (плат) на кривых ЭПР титрования НР R1 различна и зависит от количества введенных гетероатомов алюминия, причем длина нижнего горизонтального участка на всех кривых титрования увеличивается с ростом количества введенных атомов алюминия (с уменьшением соотношения Si/Al). Как бы происходит «превращение» одного горизонтального участка в другой с увеличением содержания гетероатомов алюминия. По-видимому, появление нижнего участка связано с процессом титрования силанольных групп, расположенных вблизи атомов алюминия и испытывающих его непосредственное влияние. Второй же участок ответственен за титрование удаленных от атома алюминия силанольных группировок, испытывающих общее изменение заряженности матрицы и перераспределения электронной плотности.

На кривых титрования медленно движущихся молекул НР в каналах ММС типа SBA-15 (см. рисунок 4.3, б) суммарная протяженность горизонтальных участков возрастает с увеличением содержания алюминия (от немодифицированного образца к образцам с наибольшим содержанием). Это указывает на формирование в ММС

дополнительных силанольных групп. в результате введения гетероатомов алюминия. Подобные группы могут образовываться в результате гидратации в местах дефектов (разрывов силоксановых связей), возникающих при формировании стенок каналов при синтезе сит в присутствии алюминат ионов. Применяемый нами метод исследования ММС дал возможность получить прямое доказательство факта увеличения количества силанольных групп на поверхности каналов ММС и измерить создаваемый ими дополнительно электрический потенциал.

Для кривых титрования медленно движущихся молекул НР R1 в каналах сит типа МСМ-41 (см. рисунок 4.1-4.2, б), не наблюдается такого же увеличения суммарной протяженности горизонтальных участков с увеличением содержания гетероатомов алюминия, как в SBA-15. Следовательно, мы не можем говорить о формировании дополнительных силанольных групп. Самый нижний горизонтальный участок (плато) на этих кривых титрования появляется в связи с практически полным вовлечением Si-OH групп в процесс титрования при самом большом количестве введенных гетероатомов алюминия (Si/Al=23), что для МСМ-41, исследованных в работе, указывает, по-видимому, на неравномерное распределение атомов алюминия в их матрице. В самом деле, при равномерном распределении невозможно представить, чтобы при соотношении 1 атом алюминия к 23 атомам кремния, ионы алюминия, образующие всего три (максимум четыре) связи Al-O-Si оказывали бы сильное влияние (нижний горизонтальный участок (плато)) на все силанольные группы. Для того чтобы оказывать влияние практически на все силанольные группы, участвующие в процессе титрования, все введенные гетероатомы алюминия должны быть расположены в непосредственной близости к поверхности каналов ММС.

Мы полагаем, что вид поверхности Al-содержащих образцов в нашем случае такой, как представлен на рисунке 4.5, в отличие от представленного М. Хи и др. на рисунке 4.4 [321].

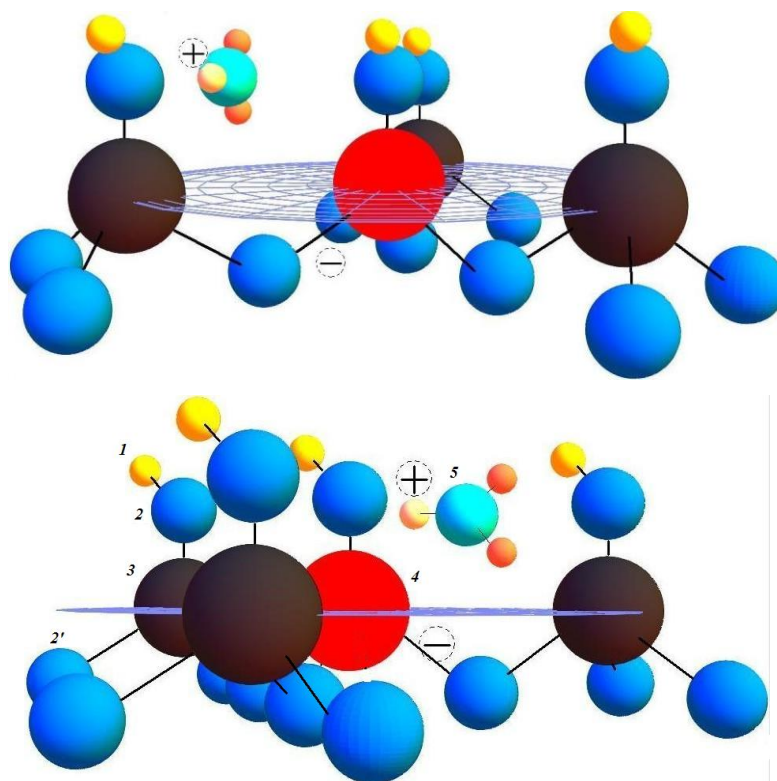


Рисунок 4.5 – Схема взаимодействия поверхности ММС, допированных гетероатомами алюминия с ионом гидроксония: 1 –водород (H); 2 –кислород (O); 3 – кремний (Si); 4 – алюминий (Al); 5 – ион гидроксония (H_3O^+).

Из данного рисунка видно, для гидратированного образца ММС один ион алюминия оказывает непосредственное влияние на три соседние силанольные группы. Поэтому при общем незначительном содержании алюминат ионов в образце и неравномерном размещении их на поверхности будет достаточно, чтобы оказать непосредственное влияние практически на все поверхностные силанольные группы. Отрицательные заряды, возникающие в матрице кремнезема в результате введения атомов алюминия [7, 324], компенсируются ионами гидроксония H_3O^+ , которые притягиваются к поверхности ММС из объема канала.

4.1.1 Анализ кривых титрования быстро движущихся молекул НР в Al-содержащих ММС

Для Al-содержащих образцов ММС $C_{12}MCM-41$, $C_{16}MCM-41$ и SBA-15 мы наблюдаем уменьшение pK_a силанольных групп, расположенных поблизости и в удалении от атомов алюминия по сравнению с немодифицированными материалами (см. рисунки 4.1, а, 4.2, а). Все горизонтальные участки (плато) на кривых титрования НР в модифицированных образцах находятся ниже соответствующих участков (плато) для немодифицированных образцов.

Второе плато заметно лишь на кривой титрования «быстродвижущихся» НР в Al (92) SBA-15 (см. рисунок 4.3, а, ▼), а для образцов с большим количеством алюминия (Si/Al равным 46 и 23, см. рисунок 4.3, б) оно поднимается еще выше и сдвигается вверх, выходя из зоны чувствительности НР, поэтому мы не наблюдаем его на кривых титрования.

Кривые ЭПР титрования быстродвижущихся НР R1 в каналах $AlC_{12}MCM-41$, $AlC_{16}MCM-41$ и $AlSBA-15$ так же как и для немодифицированных образцов, сдвинуты вправо относительно градуировочной кривой (ГК) титрования НР в растворе (см. рисунок 4.1, а и 4.2, а). Как показано в главе 3, при таком сдвиге pH^{loc} внутри каналов ММС меньше pH^{ext} .

Кривые титрования НР R1 в $AlC_{12}MCM-41$, $AlC_{16}MCM-41$ и $AlSBA-15$ при низких pH^{ext} (меньших pH^{ext} , соответствующих началу первого горизонтального участка (плато)), идут ближе к градуировочной кривой (ГК), чем кривая для немодифицированных образцов (см. рисунки 4.1, а, 4.2 а, 4.3, а). Следовательно, значение pH^{loc} становится большим, чем для исходного немодифицированного образца. По-видимому, кислотность внутри каналов понижается за счет того, что ионы H^+ из объема канала притягиваются к поверхности, размещаются в ДЭС и нейтрализуют отрицательные заряды, возникающие в матрице кремнезема в результате замещения атомов кремния на атомы алюминия [7, 324] (см. рисунок 4.5).

При $pH^{ext} \leq 3$ предсказать ход кривых титрования достаточно сложно из-за разрушения матрицы образца [7], поэтому мы не можем с уверенностью сказать

пересекают ли кривые титрования НР в каналах $\text{AlC}_{16}\text{MCM-41}$ градуировочную кривую (*ГК*) НР R1 в растворе или накладываются на нее. Возможно, что кривые пересекают эту кривую и это может быть связано с начавшимся разрушением матрицы и вымыванием аквакомплекса алюминия. Для $\text{AlC}_{12}\text{MCM-41}$ и AlSBA-15 кривая ЭПР титрования не пересекает градуировочную кривую (*ГК*) (см. рисунок 4.1, а 4.3, а) и поэтому, мы с уверенностью можем сказать, что pH^{loc} внутри каналов там меньше pH^{ext} . Увеличение количества гетероатомов алюминия, вводимого при синтезе образцов, вызывает встраивание в поверхностные слои ММС части атомов алюминия в виде тетраэдрически координированных алюминат ионов, что понижает pH^{loc} . Однако во всех случаях при таких pH^{ext} значение pH^{loc} в ситах, допированных гетероатомами алюминия, оказывается выше, чем в исходном SBA-15.

По вышеизложенным наблюдениям можно сделать вывод, что при низких pH^{ext} , pH^{loc} для алюминий содержащих образцов не изменяется в ряду $\text{C}_{12}\text{MCM-41} \approx \text{C}_{16}\text{MCM-41} \approx \text{SBA-15}$ при одинаковом pH^{ext} . Следовательно, с увеличением диаметра каналов образцов, допированных гетероатомами Al, не происходит изменения pH^{loc} .

Титрование функциональных групп алюминий содержащих сит, имеющее место с увеличением pH^{ext} приводит к сдвигу кривых титрования исследованных сит вправо, сопровождающемуся существенным уменьшением pH^{loc} в таких ситах по сравнению с таковыми для немодифицированных материалов.

Для допированных гетероатомами алюминия $\text{C}_{12}\text{MCM-41}$ и $\text{C}_{16}\text{MCM-41}$ имеет место обратная ситуация. Положительно заряженные молекулы НР R1 при значениях $pH^{ext} < 4,5$ начинают притягиваться к отрицательно заряженной поверхности образцов и доля быстродвижущихся молекул радикала в допированных образцах убывает по сравнению со значениями для немодифицированных $\text{C}_{12}\text{MCM-41}$ и $\text{C}_{16}\text{MCM-41}$ (см. рисунок 4.7 а и б), заряд которых при низких pH^{ext} близок к нулю.

4.1.2 Анализ кривых титрования медленно движущихся молекул НР в Al-содержащих ММС

Так как ход кривых ЭПР титрования для $\text{AlC}_{12}\text{MCM-41}$ и $\text{AlC}_{16}\text{MCM-41}$ похож друг на друга, но отличается от такового для AlSBA-15 , то данные кривые будем анализировать вместе.

Из рисунков 4.1, б и 4.2, б видно, что кривые ЭПР титрования медленно движущихся НР R1 на поверхности каналов ММС $\text{C}_{12}\text{MCM-41}$ и $\text{C}_{16}\text{MCM-41}$, допированных гетероатомами Al, сдвинуты вправо относительно градуировочной кривой (ГК) и кривой для немодифицированных образцов. Это говорит о том, что даже небольшое количество введенных атомов алюминия приводит к повышению отрицательного заряда поверхности по сравнению с немодифицированными образцами. Ранее увеличение отрицательного заряда на поверхности модифицированных частиц кремнезема было отмечено Айлером в [7].

Для AlSBA-15 при любом количестве введенного алюминия (даже небольшого количества как в образце с $(\text{Si}/\text{Al}=92)$) при значениях $\text{pH}^{\text{ext}} < 4,5\sim 5$, как и в случае немодифицированного ММС, характерен положительный заряд поверхности. Об этом свидетельствует сдвиг кривых ЭПР титрования медленно движущихся НР R1 влево относительно градуировочной кривой (ГК) НР R1 (см. рисунок 4.3, б). В отличие от исходного образца SBA-15 , положительный заряд поверхности алюминий содержащих образцов обусловлен именно введением атомов Al, а не постепенным протонированием поверхности ниже изоэлектрической точки.

Увеличение количества введенного алюминия в два раза (при переходе от соотношения $\text{Si}/\text{Al}=92$ к $\text{Si}/\text{Al}= 46$) незначительно снижает положительный заряд поверхности SBA-15 (см. таблицу 4.1), и, одновременно, приводит к уменьшению pH^{ext} от 5 до 4,5, при котором поверхность каналов начинает заряжаться отрицательно (см. рисунок 4.3, б). По всей видимости, это связано с различной природой распределения алюминия на поверхности AlSBA-15 : небольшое количество Al находится в виде гексакоординированных ионов Al^{3+} , сорбированных на поверхности, а другая часть – в виде тетракоординированных AlO_4^- фрагментов, включенных в силикатную структуру

ММС [322]. Судя по экспериментальным данным дальнейшее увеличение количества вводимого алюминия на стадии синтеза ММС (от Si/Al=46 к Si/Al 23) не приводит к изменению распределения Al в ММС, таким образом, не обеспечивает в нашем эксперименте получения нового по структуре образца. Действительно, кривые ЭПР титрования НР R1 в Al (46) SBA-15 и в Al (23) SBA-15 накладываются друг на друга (в пределах точности эксперимента) (см. рисунок 4.3, б).

Кривые зависимости доли быстрого движения НР в каналах замещенных сит (q) с соотношением Si/Al=23 от pH^{ext} (см. рисунок 4.6) подтверждают данные по заряду поверхности, полученные из кривых титрования медленнодвижущихся молекул радикала НР R1. Следует подчеркнуть, что это две группы независимых данных и совпадения следующих из них выводов является дополнительным подтверждением корректности проведенного анализа. При значениях $pH^{ext} < 4,5\sim 5$ пиридиновая группа радикала НР R1 заряжается положительно и отталкивается от положительно заряженной поверхности AlSBA-15, допированного алюминием, поэтому доля быстрого движения при таких pH^{ext} для этого образца резко возрастает (см. рисунок 4.6).

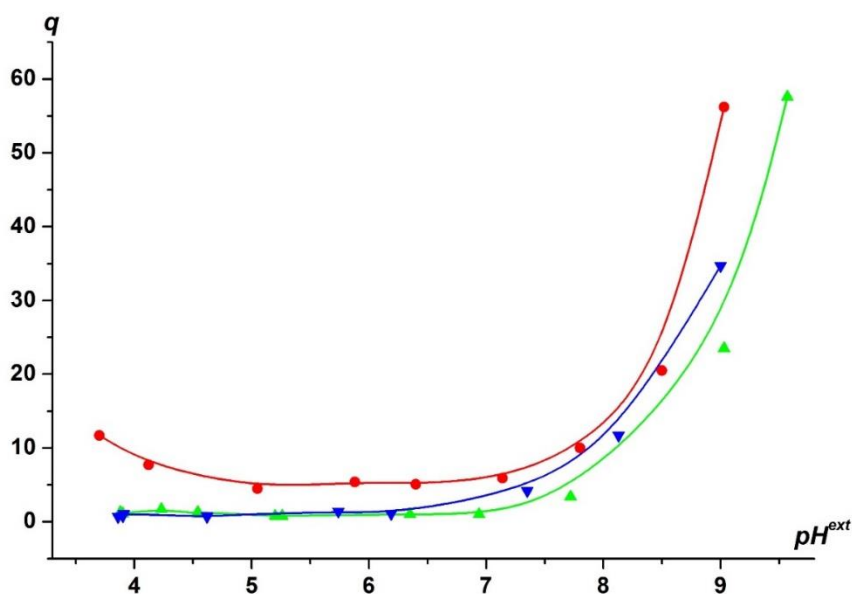


Рисунок 4.6 – Зависимость доли быстродвижущихся молекул НР R1 (q) в каналах сит SBA-15 (●), C₁₂MCM-41 (▲), C₁₆MCM-41 (▼), допированных наибольшим количеством алюминия (Si/Al=23) от pH^{ext} .

По данным кривых ЭПР титрования были определены (см. таблицу 4.1): 1 – электрический потенциал вблизи поверхности, связанный с введением гетероатомов ($\varphi_{ат}$), 2 - потенциалы, связанные с процессом титрования силанольных групп, находящихся вблизи ($\varphi_{1плато}$) и в удалении от гетероатомов ($\varphi_{2плато}$), 3 – электрический потенциал вблизи поверхности, возникающий в результате титрования всех активных центров ($\varphi_{обш}$), 4 – электрический потенциал вблизи положительно заряженной поверхности ($\varphi_{10\%}$).

Установлено, что pK_{a1} кислотных центров на поверхности Al (92) SBA-15, находящихся вблизи гетероатомов Al, равен 4,0, в то же время в Al (92) SBA-15 кроме незначительного количества силанольных групп с $pK_{a1} = 4,0$ титрование которых создает $\varphi_{1плато} = -58$ мВ (см. таблицу 4.1) присутствует небольшое количество кислотных группировок с $pK_{a2} = 6,2$ с $\varphi_{2плато} = -38$ мВ (см. таблицу 4.1). Они могут быть силанольными группировками, расположенными на значительном расстоянии от поверхностных гидратированных гексакоординированных ионов алюминия. Эти группы испытывают лишь влияние в целом положительно заряженной поверхности каналов ММС. Возрастание содержания алюминия в образце, ведущее к появлению тетраэдрически координированных алюминат ионов и уменьшению положительного заряда матрицы, вызывает некоторое ослабление кислотности активных центров, отражающееся в значении $pK_{a1} = 4,3 \div 4,4$ (см. рисунок 4.3, а или б). Одновременно резко (практически в 2 раза) возрастает количество этих центров, поскольку обусловленный ими электрический потенциал изменяется с -58 мВ до -113 мВ (см. таблицу 4.1).

Для допированных гетероатомами алюминия $C_{12}MCM-41$ и $C_{16}MCM-41$ имеет место обратная ситуация. Положительно заряженные молекулы НР R1 при значениях $pH^{ext} < 4,5$ начинают притягиваться к отрицательно заряженной поверхности образцов и доля быстродвижущихся молекул радикала в допированных образцах убывает по сравнению со значениями для немодифицированных $C_{12}MCM-41$ и $C_{16}MCM-41$ (см. рисунок 4.7, а и б), заряд которых при низких pH^{ext} близок к нулю.

Считая, что ход кривой ЭПР титрования f как функция pH^{ext} в немодифицированном $C_{16}MCM-41$ в диапазоне $pH^{ext} = 3,5 \div 4$ соответствует нулевому

заряду поверхности (*ТНЗ*) (глава 3, п.3.1), в случае кривых ЭПР титрования ММС, допированных гетероатомами алюминия, в этом диапазоне pH^{ext} (см. рисунок 4.2 б), можно говорить о последовательном возрастании отрицательного заряда и электрического потенциала поверхности с ростом введенного количества атомов алюминия (сдвиг кривых ЭПР титрования вправо). Рассчитанные значения электрического потенциала, создаваемого поверхностью в месте расположения медленно движущихся молекул НР в каналах $AlC_{16}MCM-41$ в этом диапазоне ($\varphi_{ам.}$), представлены в таблице 4.1. Эти значения соответствуют электрическому потенциалу каналов до начала титрования силанольных групп, и мы его связываем непосредственно с присутствием алюминат ионов в матрице ММС и создаваемыми ими брэнстедовскими кислотными центрами.

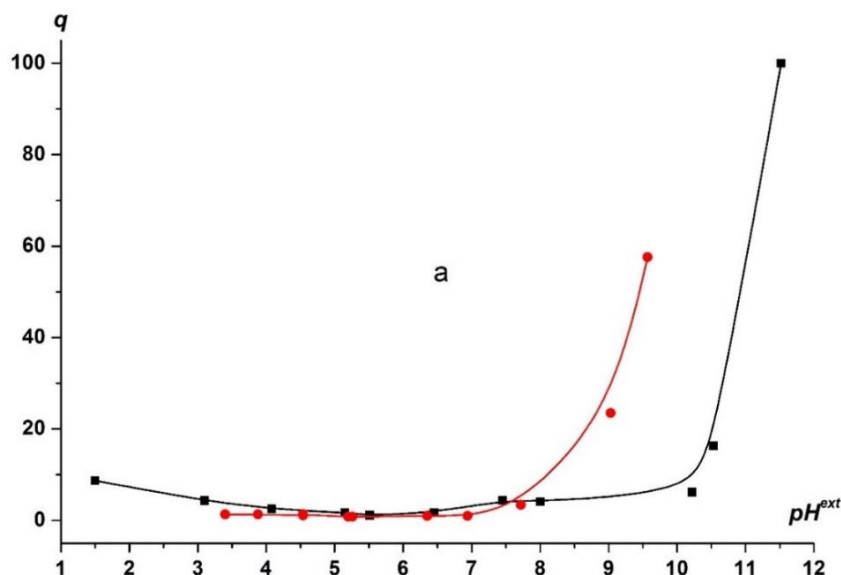
Таблица 4.1 – Электрические потенциалы, определенные в месте нахождения N-O• группы НР R1, испытывающего медленное движение.

Образец	$\varphi_{общ.}$, мВ	Силанольные группы			$\varphi_{ам.}, \pm 6$ мВ	$\varphi_{10\%}$, мВ
		$\varphi_{\Sigma}, \pm 6$ мВ	$\varphi_{1 \text{ плато}},$ ± 6 мВ	$\varphi_{2 \text{ плато}},$ ± 6 мВ		
$C_{16}MCM-41$	-179	-103	-	-	0	4
Al (92) $C_{16}MCM-41$		-163	-19	-144	-9	-
Al (46) $C_{16}MCM-41$		-164	-83	-81	-19	-16
Al (23) $C_{16}MCM-41$		-162	-143	-19	-26	-21
B (92) $C_{16}MCM-41$	-191	-177	-35	-142	5	14
B (23) $C_{16}MCM-41$	-198	-176	-49	-127	27	29
$C_{12}MCM-41$	-171	-153	-	-	-	8
Al (23) $C_{12}MCM-41$		-167	-142	-25	-24	-
SBA-15	-110	-100	-	-	0	19
Al (92) SBA-15		-96	-58	-38	40	38
Al (46) SBA-15		-161	-113	-48	30	27
Al (23) SBA-15		-166	-113	-53	24	24

$\varphi_{общ.}$, $\varphi_{1 \text{ плато}}$, $\varphi_{2 \text{ плато}}$, $\varphi_{10\%}$ были вычислены по формуле 3.5

Если бы матрица ММС типа МСМ-41 при дальнейшем понижении pH^{ext} не разрушалась, то следовало бы ожидать, что за счет ионного обмена отрицательный заряд был бы скомпенсирован ионами H^+ раствора, и матрица стала бы электронейтральной. В целом измеренные значения $\varphi_{ам}$ невелики. При одинаковых количествах, введенных в сита Al (23) C_{16} МСМ-41 и Al (23) C_{12} МСМ-41 гетероатомов алюминия они оказались одинаковыми и равными ~ -25 мВ (см. таблицу 4.1).

Значения φ_{Σ} , возникающие при полном депротонировании всех силанольных групп образцов C_{12} МСМ-41 и C_{16} МСМ-41, pK_a которых лежит в диапазоне чувствительности радикала НР R1, представлены в таблице 4.1. Следует отметить, что: 1) введение в стенки ММС алюминат ионов практически не изменяет потенциала поверхности, связанного с диссоциацией силанольных групп, имеющих в исходных образцах; 2) возрастание содержания алюминат ионов оставляет величину φ_{Σ} неизменной.



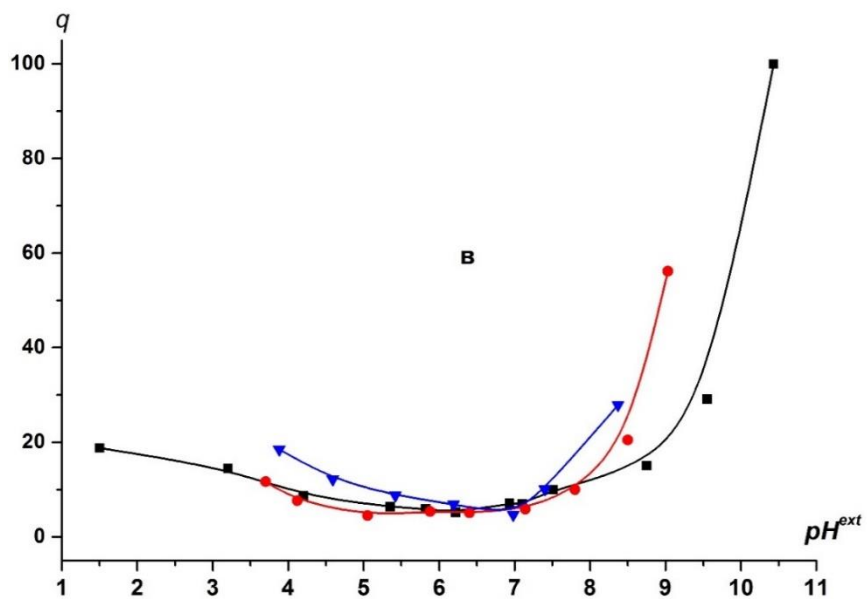
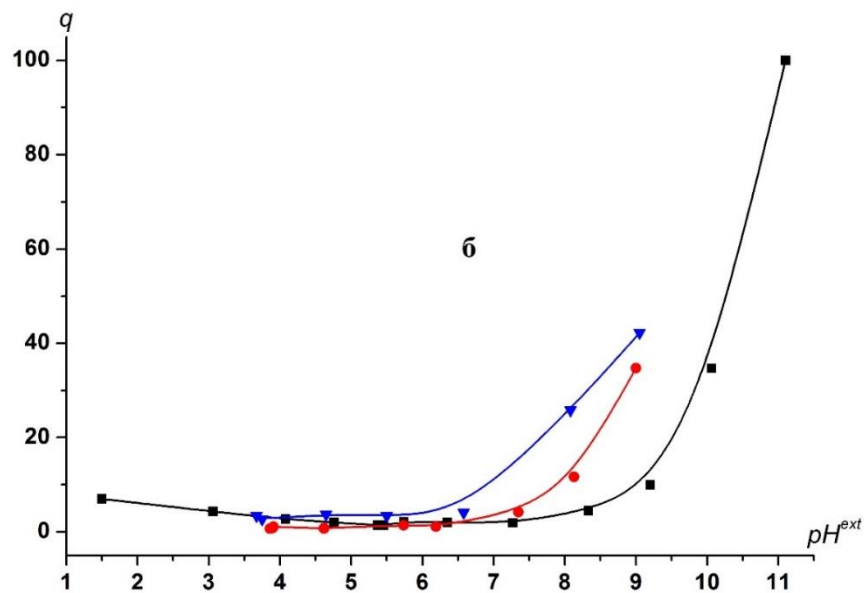


Рисунок 4.7 – Зависимость доли быстро движущихся молекул радикала HP R1 ($q, \%$) от pH^{ext} в немодифицированных ММС (■) и в ММС, допированных гетероатомами Al с соотношением Si/Al=23 (●) и Si/Al=92 (▼): а) C₁₂MCM-41, б) C₁₆MCM-41, в) SBA-15.

Допуская, что *ТНЗ* можно определить из кривой ЭПР титрования исходного SBA-15 (хотя его синтез осуществляется несколько иначе по сравнению с синтезом MCM-41), можно рассчитать положительный потенциал поверхности каналов Al(92)SBA-15, связанный с закреплением на ней гидратированных ионов Al³⁺, и отрицательный потенциал, связанный с диссоциацией тех активных центров (силанольных групп),

которые титруются в области чувствительности использованного нами радикала. Из таблицы 4.1 видно, что определяемый с помощью радикала НР R1 потенциал отрицательно заряженной поверхности исследованных сит изменяется в ряду SBA-15(-100 мВ) \cong Al (92) SBA-15 (-96 мВ) < Al (46) SBA-15 (-162 мВ) \cong Al (23) SBA-15.

Известно, что по условиям синтеза (использование незаряженного темплата) содержание силанольных групп в сите SBA-15 существенно ниже, чем в MCM-41 (меньше протяженность горизонтального плата на кривых ЭПР титрования медленно движущихся НР в SBA-15 по сравнению с таковой для MCM-41 (см. рисунок 3.6, а, глава 3) (см. рисунок 4.1, а, 4.2. а и 4.3, а). Судя по приведенным значениям измеренного нами потенциала, введение тетраэдрически координированных алюминат ионов значительно (на 60% и более) увеличивает количество брэнстедовских кислотных центров (см. таблицу 4.1). Такими центрами не могут быть Al–ОН группировки из-за малого общего содержания алюминия. По-видимому, введение алюминат ионов активирует поверхность каналов вышеупомянутого ММС за счет значительного увеличения содержания поверхностных силанольных групп. В результате допирования алюминат ионами потенциал поверхности сита Al(46)SBA-15, а, следовательно, и количество кислотных центров на его поверхности, становятся равными таковым для ММС Al(46)C₁₆MCM 41. Полученный результат может иметь практическое значение, поскольку позволяет получить ММС с относительно большим диаметром каналов и значительным числом кислотных центров на поверхности.

Так как образцы ММС SBA-15 имеют достаточно крупные поры, то потенциал на оси канала для них равен нулю (глава 3). Представленные в таблице 4.1 значения $\varphi_{общ}$ отражают потенциал поверхности ММС, возникающий в результате титрования всех активных центров немодифицированных сит. Из-за высокой кислотности поверхности алюминий содержащих образцов ММС и вымывания алюминия при низких величинах pH^{ext} значения $\varphi_{общ}$ для них не были определены.

В тех случаях, когда это было возможно, были измерены значения потенциала $\varphi_{10\%}$ на уровне 10% кривых титрования медленно движущихся радикалов (см. таблицу 4.1). В случае Al-содержащих образцов при pH^{ext} меньше 3, измерить эти значения было невозможно из-за вымывания алюминия из ММС. Поэтому в ряде случаев в таблице стоят

прочерки. Видно, что исходные образцы в кислых средах заряжаются положительно, причем величина потенциала невелика. В то же время алюминий содержащие образцы $AlSi_{16}MCM-41$ даже в столь кислых средах имеют относительно высокие отрицательные значения потенциала. Иначе обстоит дело с силанольными группами, титрование которых отражается вторым горизонтальным платом. Введение алюминат ионов понижает значение pK_a этих групп, что связано, по-видимому, с тем, что склонность к диссоциации с отщеплением ионов водорода у силанольных групп возрастает.

4.2 Анализ кривых титрования НР в ММС $Si_{16}MCM-41$, допированном атомами В

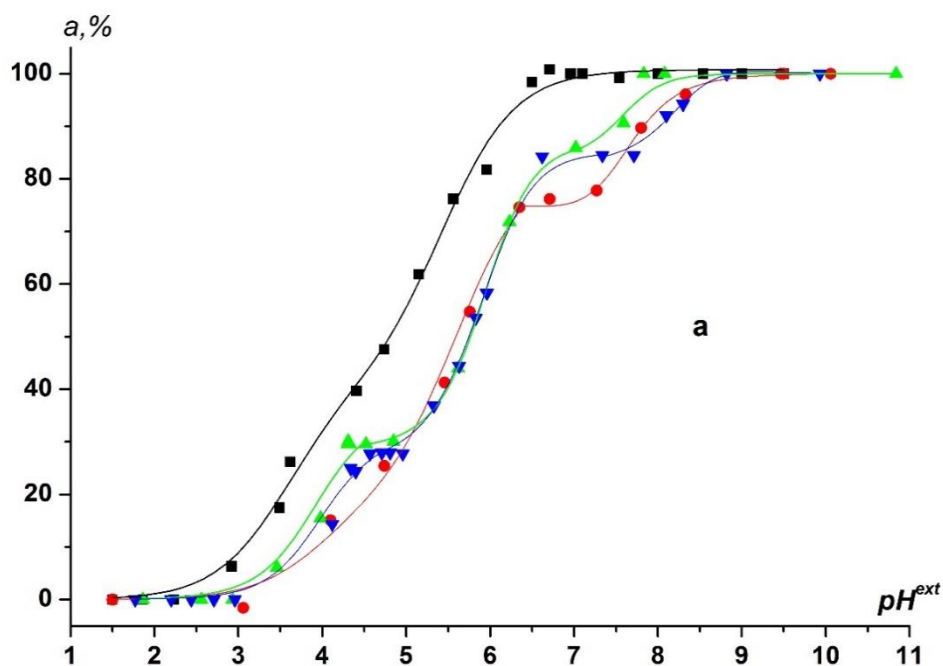
Согласно [325] и др. введение в матрицу ММС других трехвалентных элементов, таких как В, Ga, и Fe, приводит к получению материалов с более низкой каталитической активностью, чем у $AlSi_{16}MCM-41$. Введение гетероатомов бора в силикатный каркас $Si_{16}MCM-41$ слабо сказывается на его структурных характеристиках (см. таблицу 2.1), но увеличивает кислотность оставшихся силанольных групп [326].

Из рисунка 4.8а видно, что кривые титрования НР R1 в каналах В- $Si_{16}MCM-41$, полученные по данным быстродвижущихся молекул, при различном соотношении Si/B сдвинуты вправо относительно градуировочной кривой титрования НР R1 в растворе. Ранее уже отмечалось, что сдвиг кривых титрования НР в каналах ММС вправо относительно градуировочной кривой его титрования в растворе свидетельствует о меньшем значении pH^{loc} по сравнению с pH^{ext} [230, 327].

Как и для Al-содержащего $Si_{16}MCM-41$, на кривых ЭПР титрования НР R1 в порах В- $Si_{16}MCM-41$ (см. рисунок 4.8) наблюдаются два плато, которые указывают на процесс титрования различных силанольных групп. Однако значительного перераспределения из одной ступеньки в другую с ростом содержания бора не происходит. Следовательно, встраивание тетраэдрически координированных боратных и алюминатных фрагментов в матрицу сита по-разному сказывается на распределении электронной плотности в силанольной группе. К такому же выводу можно прийти из сопоставления значений pK_a силанольных групп, соответствующих этим двум плато. Судя по значениям $pK_{Al}=3,7$ и

3,5 функциональных групп В-содержащих ММС C₁₆МСМ-41 с Si/B=92 и Si/B =23, соответственно, определяемых проецированием значений **a,%**, соответствующих первому горизонтальному плато кривых ЭПР титрования этих образцов, на ось pH^{ext} , можно заключить, что характер влияния допирования гетероатомами Al и В в этом случае сходен, только введение гетероатомов Al оказывает более сильное влияние по сравнению с введением атомов В.

Иначе обстоит дело с силанольными группами, на титрование которых указывает второе горизонтальное плато. Введение алюминат ионов понижает значение pK_a этих групп как было отмечено ранее, а введение борат ионов оставляет их практически неизменным. В первом случае склонность к диссоциации с отщеплением ионов водорода у силанольных групп возрастает, а во втором – не изменяется. Для образцов, допированных гетероатомами В при близком в соучае их близкого расположения друг к другу рост кислотности функциональных групп подтвержден квантово-химическими расчетами [328].



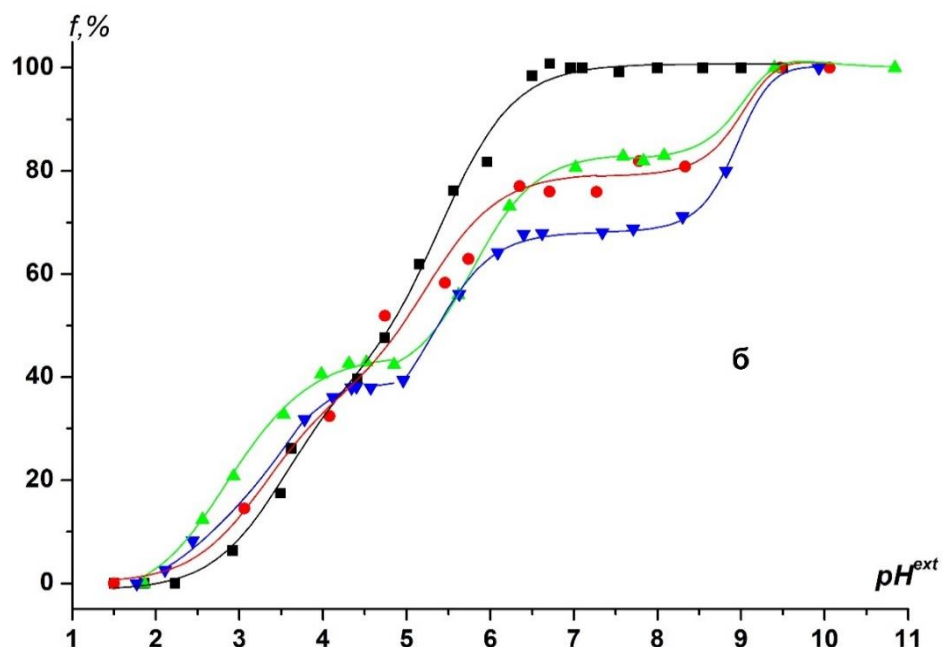


Рисунок 4.8 – Кривые ЭПР титрования HP R1 в растворе (■), каналах C₁₆MCM-41 (●), V(23) C₁₆MCM-41 (▲) и V(92) C₁₆MCM-41(▼): построенные по данным а) быстро движущихся и б) медленно движущихся молекул радикала.

Вероятно, что относительно небольшое перераспределение силанольных групп, титрование которых выражается соответствующими горизонтальными плато (рис 4.8), в случае В-содержащих образцов указывает и на равномерное распределение введенных атомов В в стенках каналов ММС. При равномерном распределении общий рост содержания В в ММС будет приводить к некоторому пропорциональному возрастанию его содержания и на поверхности каналов, что в свою очередь будет в какой-то незначительной мере увеличивать количество силанольных групп, отвечающих за нижнее горизонтальное плато, в ближайшем окружении которых находится допированный атом В.

В отличие от гетероатомов Al, введение в каркас ММС даже минимальных количеств тетраэдрически координированных атомов бора увеличивает число титруемых кислотных центров, что отражается в изменении на 10% φ_{Σ} : от -159 мВ в исходном образце до -176 мВ в V(92)C₁₆MCM 41 (см. таблицу 4.1). Увеличение φ_{Σ} не может быть объяснено появлением В-ОН групп из-за очень малого количества введенных борат ионов. Причем

из-за отмеченного ранее равномерного распределения дополнительных порций, введенных в сита борат ионов увеличение их содержания на поверхности каналов минимально. Безусловно, группировки борной кислоты присутствуют в модифицированных ММС. Но их слишком мало и из-за этого они не влияют на появление отдельных горизонтальных плат на кривых ЭПР титрования НР в ММС. Поэтому мы считаем, что введение борат ионов приводит к увеличению общего количества силанольных групп на поверхности каналов.

В отличие от $\text{AlC}_{16}\text{MCM-41}$, поверхность ММС $\text{BC}_{16}\text{MCM-41}$ в кислой области заряжается положительно. На это указывает тот факт, что кривые титрования медленно движущихся НР в каналах сита, пересекают градуировочную кривую титрования радикала в растворе и идут левее нее при $\text{pH}^{\text{ext}} < 4$ (см. рисунок 4.8, б). Такое изменение заряда поверхности, характерное для немодифицированных образцов, более подробно рассмотрено в главе 3.

Положительный заряд поверхности В-содержащих образцов $\text{C}_{16}\text{MCM-41}$ обусловлен не введением гетероатома как для Al-содержащих SBA-15, а постепенным протонированием поверхности. Ход зависимости доли быстрого движения (q) от pH^{ext} подтверждает это предположение (см. рисунок 4.9). В кислой области происходит постепенное увеличение q , характерное для не модифицированных образцов (глава 3, см. рисунок 3.5), в отличие от резкого роста этого параметра для Al- замещенного SBA-15 (см. рисунок 4.7, в).

Представленные в таблице 4.1 значения $\varphi_{\text{общ}}$ В-содержащих ММС характеризуют потенциал поверхности сит, возникающий в результате титрования всех активных центров. Сопоставление представленных значений показывает, что введение борат ионов увеличивает значения $\varphi_{\text{общ}}$ лишь за счет возрастания числа силанольных групп. Значения потенциала $\varphi_{10\%}$ подтверждают, что немодифицированные и В-содержащие образцы в кислых средах заряжаются положительно, причем величина потенциала невелика.

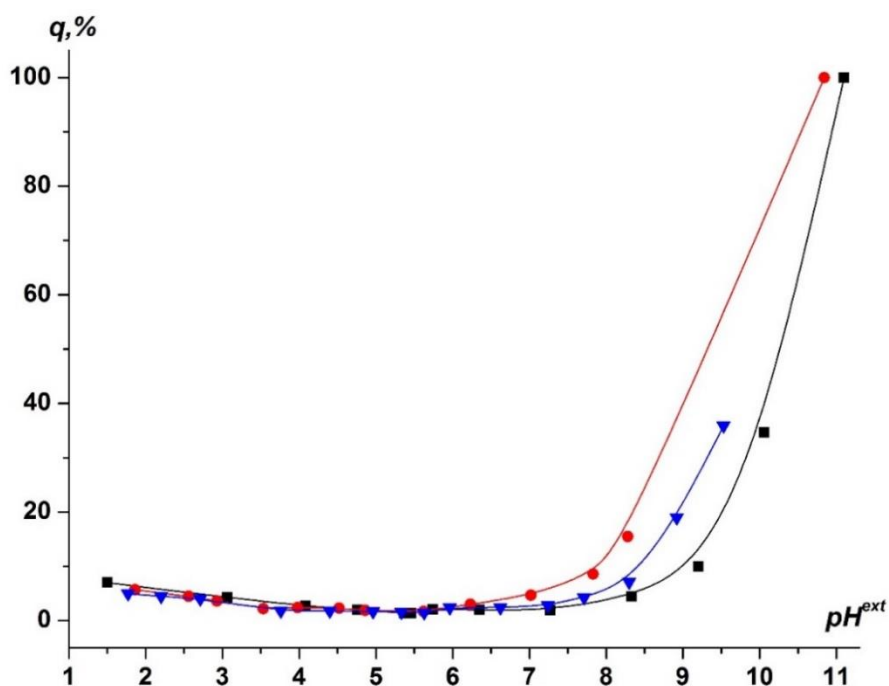


Рисунок 4.9 – Зависимость доли быстро движущихся молекул HP R1 (q) от pH^{ext} в каналах немодифицированного (■) и в каналах $S_{16}MCM-41$, допированного гетероатомами В с соотношениями Si/B=23 (●) и Si/B=92 (▼).

4.3 Методика расчета потенциала Штерна и кислотности внутри каналов

По причине того, что образцы ММС AISBA-15, также как и немодифицированные ММС имеют достаточно крупные поры (глава 2, таблица 2.1), потенциал на оси каналов для них равен нулю. Поэтому в случае ММС SBA-15, допированных Al, использовалась стандартная методика определения pH^{loc} с использованием формул (3.10) и (3.11). Для $AlC_{12}MCM-41$ измерение локальных значений кислотности не представлялось возможным по той же причине, по которой невозможно применить методику для немодифицированного образца (глава 3). Из-за заряженности поверхности образцов ММС $AlC_{16}MCM-41$ нет значения pH^{ext} кривых ЭПР титрования, соответствующего $\varphi_{общ} = 0$ В. Поэтому принятый для немодифицированного ММС $S_{16}MCM-41$ подход для измерения локального значения кислотности (pH^{loc}) (глава 3, раздел 3.3.2,) не приемлем.

Для того, чтобы разрабатываемый метод был универсальным и позволял определить pH^{loc} и для допированных гетероатомами и для немодифицированных

образцов сита С₁₆МСМ-41 был разработан следующий расчетный алгоритм. Более подробно методика определения основных величин из кривых ЭПР титрования рассмотрена в п. 3.2.1 главы 3.

Из графиков медленного движения определялись величины ΔpK (рисунок 3.6, б) и по формуле (3.7) находились значения потенциала φ_d , создаваемого поверхностью в месте расположения N-О• фрагмента медленно движущихся молекул радикала R1 на расстоянии d от поверхности каналов, равным $\approx 0,3$ нм, определенным в главе 3 (таблица 4.1). Затем, используя программное обеспечение Matlab ODE и функцию 'bvp4c', которая служит для решения граничных задач, решали уравнение Пуассона-Больцмана (3.12) и находили φ_a - среднее значение потенциала, вычисленные по всему доступному объему канала ММС для быстродвижущихся НР. Этот потенциал соответствовал определенному значению потенциала вблизи поверхности φ_d на расстоянии d от поверхности каналов. Далее были найдены значения ΔpK_a^{el} соответствующие быстродвижущимся молекулам радикалов в каналах допированных гетероатомами ММС. Следует отметить, что погрешность в определении значений потенциалов в нашем случае не превышала 6 мВ.

Для определения pH^{loc} нами были предложены следующие формулы:

1) для немодифицированного С₁₆ МСМ-41 (глава 3):

- до горизонтального плата использовалась стандартная методика с определением $pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH$, формула (3.10);
- после горизонтального плата использовалась формула $pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH - \Delta pK_a^{el}$, формула (3.11);

2) для модифицированных ММС:

- до первого горизонтального плата, когда на сдвиг кривой титрования оказывает влияние только введение гетероатомов, используется выражение (4.1):

$$pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH - \Delta pK_a^{el_{am}} \quad (4.1)$$

- после первого горизонтального плата, когда на сдвиг кривой помимо гетероатомов оказывает влияние процесс титрования функциональных групп, расположенных вблизи гетероатомов применяется формула (4.2)

$$pH^{loc} = pH - \Delta pH - \Delta pK_a^{el}{}_{1\text{плато}} - \Delta pK_a^{el}{}_{am} \quad (4.2)$$

- после второго горизонтального участка, когда на сдвиг кривой помимо выше указанных причин начинает оказывать влияние и титрование силанольных групп, находящихся в удалении от гетероатомов, используется формула (4.3):

$$pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH - \Delta pK_a^{el}{}_{\Sigma} - \Delta pK_a^{el}{}_{am}, \quad (4.3)$$

где $\Delta pK_a^{el}{}_{am}$ представляет собой сдвиг кривых титрования, связанный с введением гетероатомов в каркас ММС, вычисляемый как разница между расстоянием от кривой титрования модифицированного образца параллельно идущей градуировочной кривой (**ГК**) до первого горизонтального участка и расстоянием между кривой титрования немодифицированного образца и градуировочной кривой (**ГК**) при котором потенциал поверхности равен нулю. Для немодифицированных ММС $\Psi = 0$ и $\Delta pK_a^{el}{}_{am} = 0$.

В результате проведенных расчетов определены pH^{loc} для заряженных поверхностей исходного и модифицированных атомами Al и В ММС С₁₆МСМ-41, которые представлены в виде графиков зависимости pH^{loc} от pH^{ext} на рисунке 4.10.

Рассчитанные значения аппроксимировались методом наименьших квадратов участками прямых, параллельных градуировочной кривой (**ГК**). Было найдено, что отклонения экспериментальных точек от прямых не превышают 0,1 единицы pH , что соответствует установленной ранее (глава 3) точности измерения pH^{loc} . Основанием для подобной обработки экспериментальных точек послужили результаты измерения pH^{loc} для немодифицированного ММС типа SBA-15 (глава 3), диаметр каналов которого так велик, что на его оси электрический потенциал (φ_a), создаваемый заряженной поверхностью каналов, равен нулю.

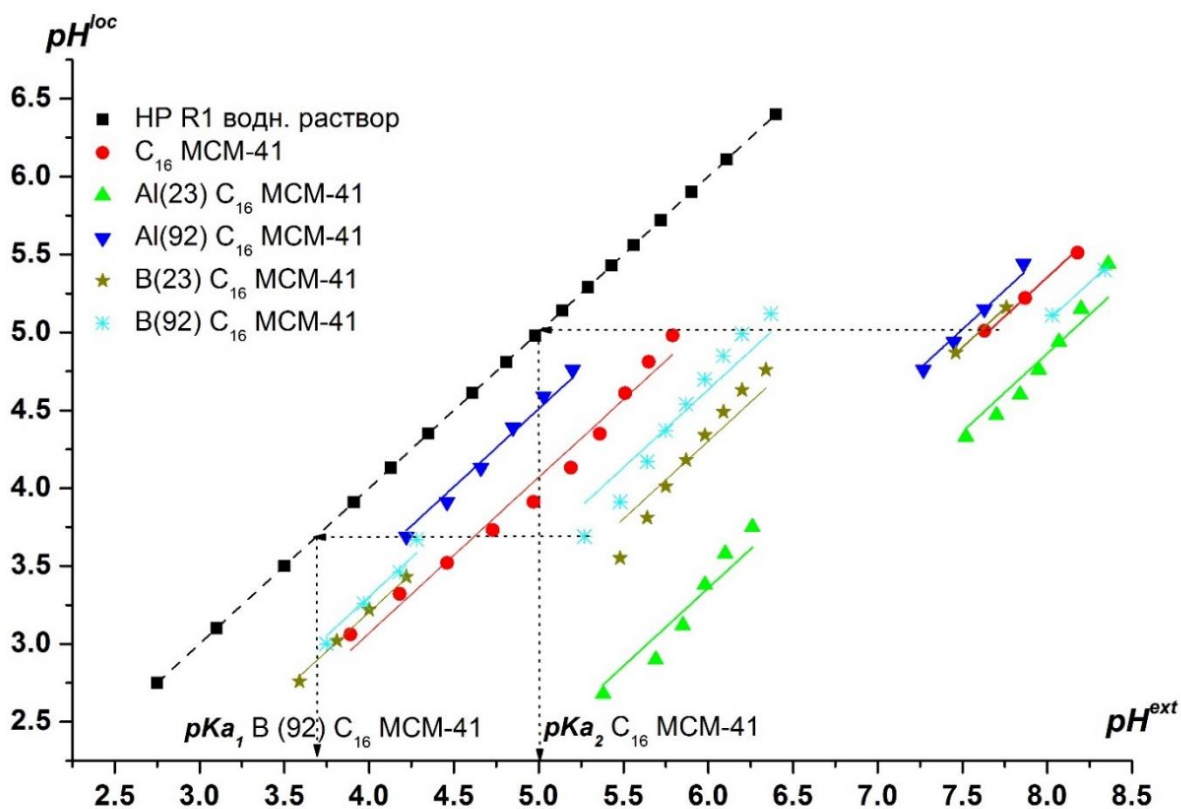


Рисунок 4.10 – Зависимости pH^{loc} от pH^{ext} немодифицированного ММС $C_{16}MCM-41$ и модифицированных атомами Al (Al(23) $C_{16}MCM-41$ и Al(46) $C_{16}MCM-41$) и В (B(23) $C_{16}MCM-41$ и B(46) $C_{16}MCM-41$) по данным HP R1 при 293 К. Пунктирная диагональная линия соответствует экспериментальным точкам градуировочной кривой (ГК) (■), для которой выполняется условие $pH^{loc} = pH^{ext}$.

Для ММС SBA-15 с применением HP R1, R2, R3 было показано, что pH^{loc} изменяется прямо пропорционально pH^{ext} (глава 3, см. рисунок 3.8.).

Несколько бóльшие смещения точек в начале и конце отрезков от аппроксимирующих прямых (см. рисунок 4.10) могут быть объяснены их размещением в непосредственной близости от горизонтальных плат на кривых ЭПР титрования. На этих отрезках, так же, как и на горизонтальных платах нарушается взаимно однозначное соответствие между pH^{ext} и pH^{loc} , измеряемое с помощью градуировочной кривой, то есть резко возрастает погрешность измерений. Именно поэтому, из-за принципиальной невозможности проведения измерений на горизонтальных платах и вблизи них, кривые

зависимости pH^{loc} от pH^{ext} представлены отрезками, соответствующими участкам подъема на кривых титрования радикала внутри сит. В пределах этих участков заряд поверхности сит остается практически постоянным. Последовательный сдвиг отрезков зависимости pH^{loc} от pH^{ext} вправо с ростом pH^{ext} отражает ступенчатое возрастание потенциала поверхности сит в результате кислотной диссоциации активных центров поверхности.

Из анализа рисунка 4.10 может быть сделан общий вывод, что pH^{loc} в отрицательно заряженных ММС всегда значительно ниже pH^{ext} . Даже при pH^{ext} выше 8, pH^{loc} не поднимается выше 5,5. Этот вывод необходимо учитывать при проведении сорбции или катализа с участием ММС в водных растворах.

Повышенная кислотность внутри каналов ММС скорей всего связана с необходимостью нейтрализовать отрицательный электрический потенциал, создаваемый их заряженными стенками. Ионы водорода из внешнего раствора, омывающего частицы ММС, втягиваются электрическим полем внутрь каналов. А поскольку каналы достаточно протяженные (их длина на три и более порядков превышает диаметр) [75, 94], то за исключением краевых градиентов концентраций на торцах каналов внутри них регистрируется более высокая концентрация ионов водорода.

Возвращаясь к приведенным выше на основании рисунка 4.2 качественным оценкам кислотности внутри каналов допированных алюминием ММС С₁₆МСМ-41 при отсутствии диссоциации силанольных групп ($pH^{ext} < 4$) следует отметить, что они полностью согласуются с представленными на рисунке 4.10 результатами расчетов. Действительно, pH^{loc} в этих ММС при низких pH^{ext} выше, чем в немодифицированном образце. С ростом pH^{ext} и сопутствующей ему диссоциацией силанольных групп ситуация меняется и pH^{loc} в отрицательно заряженных модифицированных ситах становится, как правило, существенно ниже, чем в немодифицированном образце.

Как уже обсуждалось нами ранее для немодифицированных ММС (глава 3), горизонтальные плато на кривых титрования быстро движущихся радикалов отражают процесс расходования добавляемой щелочи на титрование кислотных центров в исследованных образцах. То есть, проецируя горизонтальные плато на градуировочную кривую (GK), можно экспериментально определить pK_a титруемых функциональных групп образца.

В случае ММС С₁₆МСМ-41 из-за влияния потенциала поверхности на pH^{loc} такое измерение pK_a силанольных групп становится невозможным. Внутри каналов условия химического равновесия, определяющего диссоциацию этих групп, задаются pH^{loc} и оказываются отличными от pH^{ext} . Поэтому pK_a силанольных групп были определены нами из рисунка 4.10, используя pH^{loc} , соответствующие концам отрезков, принадлежащих различным исследованным образцам. Выше уже отмечалось, что существование отрезков и их дискретность связаны с наличием горизонтальных плат на кривых титрования образцов. Значения pK_a , измеренные как проекции горизонтальных участков на градуировочную кривую (метод 1), и рассчитанные с помощью рисунка 4.10 (метод 2) сопоставлены в таблице 4.2. Как видно из этой таблицы, уже для исходного С₁₆МСМ-41 значение pK_a , рассчитанное методом 2, оказывается меньше, чем определенное исходя из pH^{ext} (метод 1). Этого и следовало ожидать, поскольку кислотность внутри каналов выше, чем во внешнем растворе. Установлено в [329, 330], что введение в стенки алюминат ионов усиливает кислотные свойства активных центров поверхности ММС. Именно это и отражают определенные значения pK_{a1} и pK_{a2} силанольных групп на основании измеренных pH^{loc} (метод 2), расположенных вблизи и удаленных от допированных гетероатомов. Измерения же с использованием pH^{ext} (метод 1) подтверждают разнонаправленное влияние введения Al и В в матрицу исследованного ММС. В последнем случае, для В (23) С₁₆МСМ-41 значение pK_{a2} даже возрастает по сравнению с таковым для немодифицированного С₁₆МСМ-41.

Таблица 4.2 – Значения pK_a силанольных групп.

Образец	Метод 1		Метод 2	
	$pK_{a1} \pm 0,1$	$pK_{a2} \pm 0,1$	$pK_{a1} \pm 0,1$	$pK_{a2} \pm 0,1$
С ₁₆ МСМ-41		5,6		5,0
Al (92) С ₁₆ МСМ-41	3,7	5,4	3,7	4,8
Al (23) С ₁₆ МСМ-41	3,8	5,2	2,9	4,3
В (92) С ₁₆ МСМ-41	3,8	5,6	3,7	5,1
В (23) С ₁₆ МСМ-41	3,9	5,9	3,5	4,8

Увеличение количества введенных гетероатомов приводит к увеличению кислотности групп. Значения pK_{a1} брэнстедовских кислотных центров, появляющихся вблизи введенных гетероатомов, более чем на порядок ниже значений pK_{a2} .

Хорошо видно, что появление алюминат ионов оказывает более сильное влияние на кислотные свойства всех силанольных групп (как удаленных, так и близко расположенных к введенным допированным гетероатомам Al), чем присутствие тех же самых количеств борат ионов. Это может быть обусловлено хотя бы частично различиями в распределении алюминат и борат ионов в матрице ММС. Локальная концентрация алюминат ионов вблизи поверхности каналов значительно выше, чем у борат-ионов, распределяющихся в матрице более равномерно.

По результатам проведенных исследований, можно сделать заключение, что введение гетероатомов оказывает существенное влияние на электроповерхностные свойства ММС, причем введение атомов алюминия влияет сильнее, чем гетероатомов В. Таким образом, разработанная методика для определения локального значения рН внутри каналов (pH^{loc}) немодифицированных сит, была доработана и стала универсальной методикой для определения этой величины для любых мезопористых молекулярных сит с диаметром каналов от 3,2 до 8,1 нм. Как для модифицированных, так и для исходных ММС с диаметром более 8,1 можно применять стандартную методику определения pH^{loc} [230, 327].

Полученные в работе данные позволили объяснить особенности сорбции внутри каналов ММС и могут быть использованы исследователями для подбора оптимальных условий проведения каталитических и сорбционных реакций в каналах ММС (глава 7, п.7.3).

Выводы к главе 4

Было найдено, что значения pH^{loc} ММС SBA-15 и MCM-41 с введенными при синтезе гетероатомами Al и В отличны от подобных величин немодифицированных, характерных для немодифицированных образцов ММС. С увеличением диаметра каналов

Al - замещенных образцов (от AlC₁₆ MCM 41 до Al-SBA-15) и количества введенных Al происходит постепенное возрастание pH^{loc} .

Разработана универсальная методика для определения pK_a функциональных групп как в немодифицированных ММС, так и в значения Al и В- замещенных ситах.

Установлено, что введение гетероатомов Al приводит к разному знаку заряда поверхности ММС SBA-15 и MCM 41 и сопровождается их неравномерным распределением в структуре ММС.

Выявлено, что введение гетероатомов Al и В приводит к возникновению дополнительных силанольных групп, а возрастание их количества к увеличению кислотности силанольных групп, находящихся вблизи введенных гетероатомов, при одинаковом характере влияния введенных гетероатомов.

Введение алюминат ионов оказывает более сильное влияние на кислотные свойства всех силанольных групп (как удаленных, так и близко расположенных к введенным атомам заместителей), чем тех же самых количеств борат-ионов.

ГЛАВА 5 СПИНОВЫЕ ЗОНДЫ И МЕТКИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ГИДРАТИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И СИСТЕМ НА ИХ ОСНОВЕ

Многие неорганические материалы широко используются в качестве адсорбентов и катализаторов. Например, силикагели эффективно поглощают пары и газы в химических реакторах и применяются в качестве фильтров для очистки минеральных масел и воды [2]. Благодаря гетерогенному катализу гели TiO_2 широко используются благодаря повышенной химической стабильности, доступности активных центров на их поверхности по всему объему реакции, простоте разделения продуктов реакции и возможности повторной регенерации [331]. Ксерогели ZrO_2 , согласно данным, полученным в работах [332, 333], проявляют значительную каталитическую и сорбционную активность. И, в частности, ZrO_2 -содержащие системы являются перспективными катализаторами для селективного каталитического восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода, а также в разложении 4-метилпептан-2-ола. Оксид алюминия является также весьма перспективным материалом с широким спектром применения в качестве катализатора, носителя; модифицированного различными каталитически активными фазами, который используется в различных технологических процессах промышленности [334, 335]. Различные модификации оксида алюминия демонстрируют хорошие адсорбционные и каталитические свойства во многих органических реакциях из-за присутствия активных центров на их поверхности [336]. Нанопористые анодные мембраны из оксида алюминия (ААО) активно исследуются в различных областях, включая технологии экологически чистой энергии [245], электроника и фотоника, сенсоры и биосенсоры, матрицы для доставки лекарств, шаблоны нанотехнологий и, особенно, универсальные катализаторы и адсорбенты для молекулярного разделения [337]. ААО мембраны обладают самоупорядоченной гексагональной упаковкой, имеют сквозные нанопоры с исключительно высокой плотностью и подходящими диаметрами пор, которые можно контролировать при изготовлении от 6 до 100 нм и даже 250–400 нм [337]. Изготовление ААО основано на простом и недорогом электрохимическом анодировании [205]. Длина нанопор составляет

до 50-100 мкм и легко настраивается при выборе оптимальных толщины исходного алюминиевого листа и продолжительности процесса анодирования [205, 337]. Стенки ААО мембраны состоят из прочного керамического оксида алюминия [338, 339], и могут быть легко модифицированы различными концевыми химическими фрагментами с использованием, например, химии силанов [340, 341], липидными бислоями [342, 343], белками [344-347].

В литературе особое внимание посвящено описанию свойств материалов на основе оксида алюминия [348]. Одними из таких материалов являются пористые алюмосиликаты с большой удельной поверхностью, которые находят широкое применение в реакциях кислотно-основного типа в промышленности [349, 350]. Варьированием при синтезе прекурсоров оксида кремния и алюминия можно в широких пределах изменять кислотно-основные характеристики материалов. В настоящее время оксиды алюминия и кремния находят широкое применение в качестве носителей ферментов для проведения ряда ферментативных каталитических реакций [28, 351]. Наноразмерные оксиды металлов, отличающиеся чрезвычайно развитой поверхностью и пористостью частиц, являются новыми перспективными материалами в различных областях науки и техники, в особенности в гетерогенном катализе и химии адсорбционных явлений [352-354].

Эффективность использования этих материалов в основном зависит от степени развитости поверхности, структуры, характеристик, наличия активных центров, а также от заряда поверхности и кислотности среды вблизи этих центров.

В этой главе приведены исследования кислотно-основных свойств, заряда и потенциала гидратированной поверхности немодифицированных Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , пористых оксидных материалов, модифицированных парамагнитными катионами Cu^{2+} , исходных и модифицированных ААО мембран, органо-неорганических систем на основе оксидов элементов с порошковой целлюлозой, хитозаном и Co^{2+} и наноструктурированных оксидов SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , с использованием ЭПР pH-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) как спиновых зондов и меток.

В порах исследуемых неорганических оксидов и их модифицированных аналогов нами регистрировались несколько уширенные изотропные ЭПР спектры НР, используемых как спиновые зонды, в связи с ограничениями их подвижности во

внутреннем пространстве пор с размерами, находящимися в диапазоне от 18 нм до 220 нм) (см. рисунок 5.1) [233], например, в случае мезопористых Al_2O_3 , суперпозиции сигналов от быстро- и медленно-движущихся в шкале времен корреляций (τ_c) НР для силикагеля BS-50 и ксерогелей SiO_2 , ксерогелей TiO_2 и ZrO_2 и композиционных материалов на их основе (КМ)) (см. рисунок 5.2) [199] и исключительно анизотропные ЭПР сигналы НР ковалентно-связанных с поверхностью наноструктурированного SiO_2 (см. рисунок 5.21) [202]. Первичные данные для анализа были получены как из изотропных, так и анизотропных спектров ЭПР.

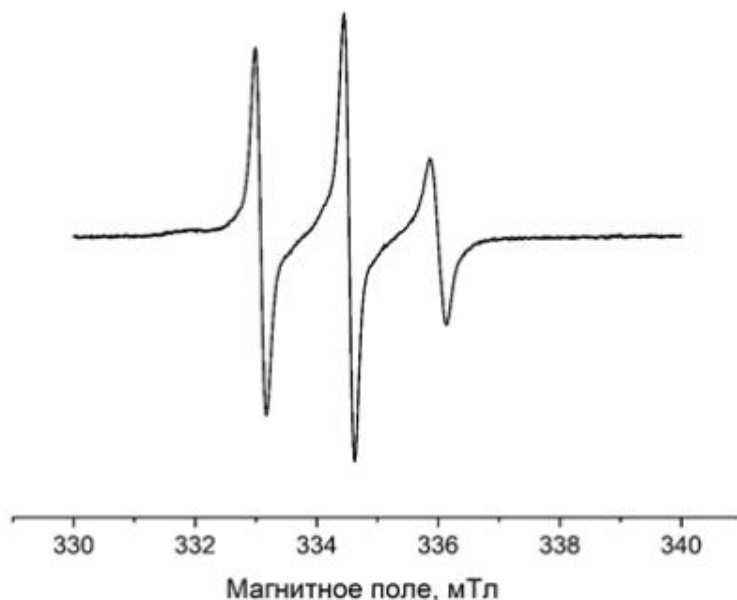


Рисунок 5.1 – Спектр ЭПР НР R1 в мезопористых Al_2O_3 [233].

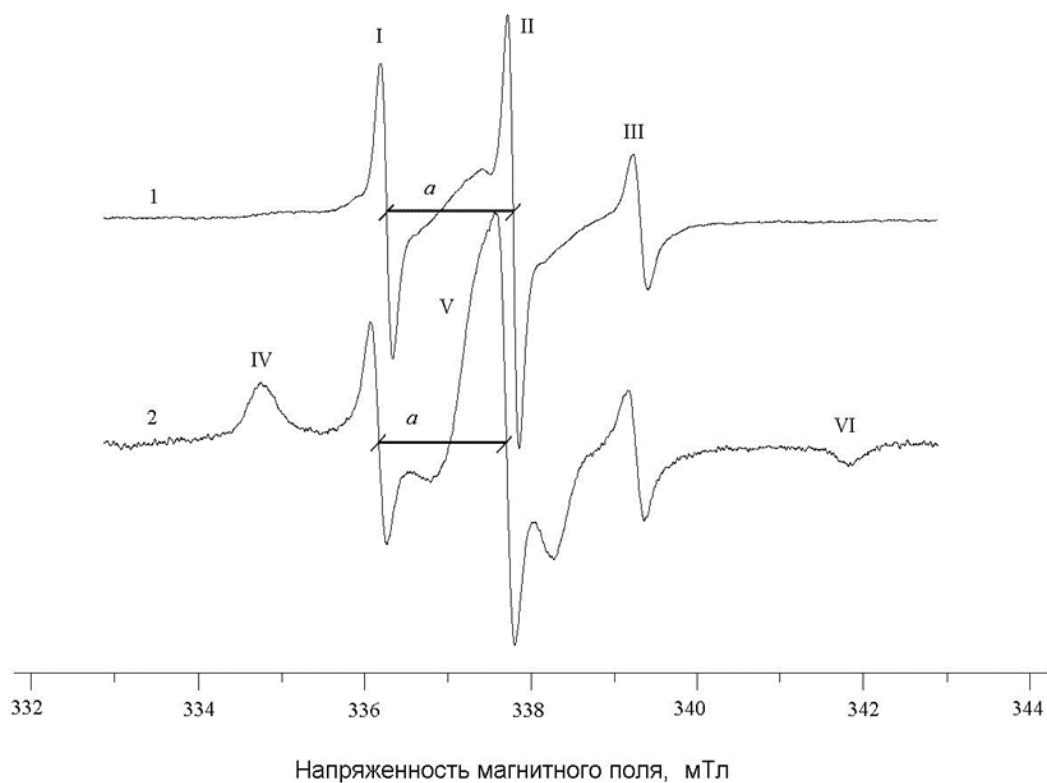


Рисунок 5.2 – Спектры ЭПР НР R1 в образцах КМ SiO₂: ПЦ (68 % мас. SiO₂) при $pH^{ext}=3,7$ (1) и $7,8$ (2). I, II, II – сигналы изотропного спектра; IV, V, VI – сигналы анизотропного спектра [199].

5.1 Кислотно-основные равновесия, заряд и потенциал вблизи поверхности оксидов алюминия, кремния, титана и циркония и систем на их основе

5.1.1 Немодифицированные оксидные материалы

Сопоставление кривых ЭПР титрования быстро движущихся НР R1 и R3 в порошковых и мембранных γ -Al₂O₃, α -Al₂O₃, а также в BS-50 SiO₂-геле и ксерогелях TiO₂, SiO₂ и ZrO₂ с градуировочными кривыми (ГК) этих НР (см. рисунок 5.3-5.7) показывает, что кривые для этих НР сдвинуты как влево, так и вправо. Измерения проводили при фиксированной ионной силе раствора НР $I = 0,1$ по причине того, что ранее нами был установлен факт значительного влияния этой характеристики на кажущиеся pK_a НР (п.2.7, см. рисунок 2.11, см. таблицу 5.1).

Диссоциация кислотных функциональных групп гидрогелей и ксерогелей SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , например, силанольных



вызывает сдвиг кривых титрования вправо [199, 327].

Ранее в главах 3 и 4 мы уже отмечали подобную тенденцию для мезопористых молекулярных сит (ММС), имеющих силикатную матрицу, при титровании НР в диапазоне его рН-чувствительности, которую объясняли, высвобождением ионов H^+ , сопровождающимся уменьшением pH^{loc} и, соответственно, появлением отрицательного заряда поверхности [191, 192].

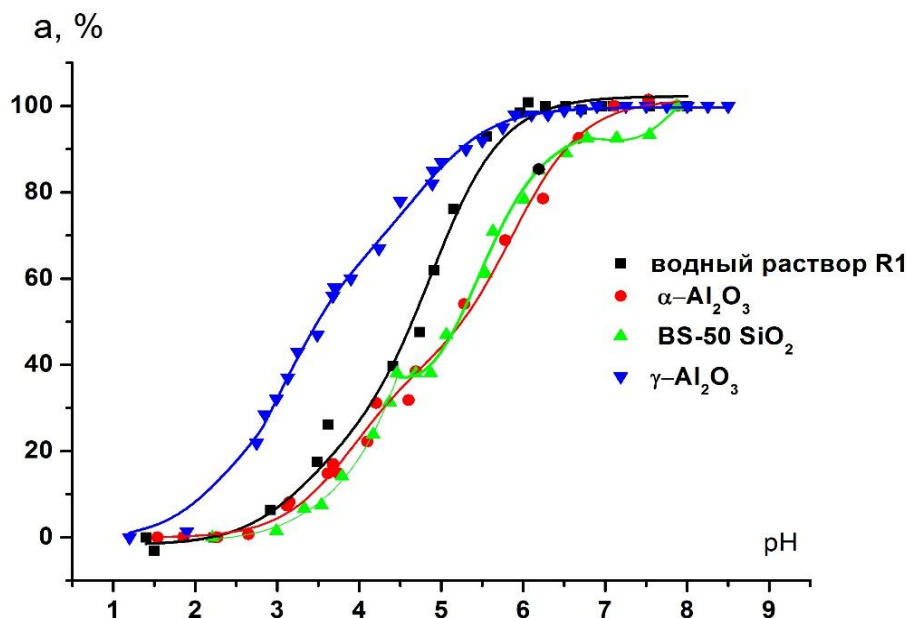


Рисунок 5.3 – Кривые ЭПР титрования НР R1 в водном растворе с $I = 0,1$ и в порах неорганических оксидов, $a = \frac{A_{iso} - A_{iso}(RH^{++})}{A_{iso}(R) - A_{iso}(RH^{++})} \times 100\%$ (3.9), a – безразмерная константа сверхтонкого расщепления, а $A_{iso}(R)$ и $A_{iso}(RH^{++})$ - параметры константы в Гс для НР R1 в непротонированной и дважды протонированной форм с $n=++$, соответственно.

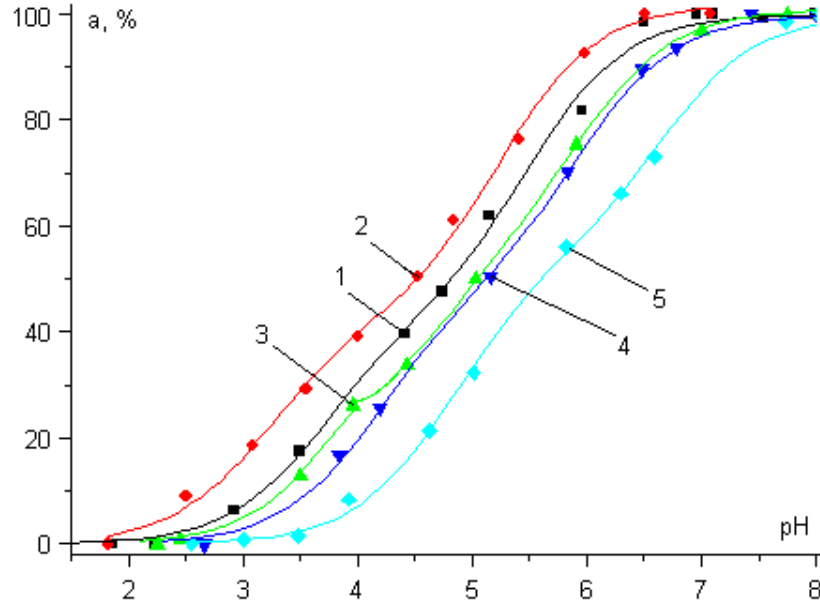
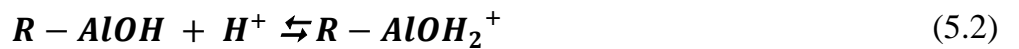


Рисунок 5.4 – Кривые ЭПР титрования НР R1 в водном растворе с $I = 0,1$ (1), порошковой целлюлозе (ПЦ) (2), ксерогелях SiO_2 (3), TiO_2 (4), ZrO_2 (5), $a = \frac{A_{iso} - A_{iso}(RH^{++})}{A_{iso}(R) - A_{iso}(RH^{++})} \cdot 100\%$ (3.9), a – безразмерная константа сверхтонкого расщепления, а $A_{iso}(R)$ и $A_{iso}(RH^n)$ – параметры константы в Гс для НР R1 в непротонированной и в дважды протонированной форме с $n=++$, соответственно; $pH = pH^{ext}$

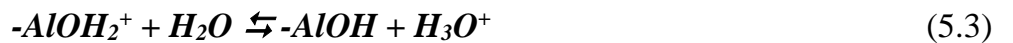
Аналогичным образом мы можем утверждать, что связывание ионов H^+ поверхностью Al_2O_3 делает pH^{loc} больше pH внешнего раствора (pH^{ext}), что одновременно сопровождается появлением положительного заряд поверхности и сдвигом кривых титрования влево, например,



где R – матрица сорбента [199, 208, 327].

Согласно [355] возможные для гидратированного оксида алюминия реакции кислотной диссоциации (две стадии) можно представить следующими соотношениями:

1 стадия



2 стадия



В [356] приведены следующие значения pK_a для рассматриваемых двух равновесий: $pK_{a1}=5,87$; $pK_{a2}=7,50$. Используя здесь НР в качестве спинового рН зонда, можно определить только те значения pH^{loc} , которые находятся в зоне чувствительности НР от 2,5 до 6,5 pH^{ext} (см. рисунок 5.3, ■), т.е на участке градуировочной кривой (**ГК**), на котором изменению значения pH соответствует изменение параметра a . Если приведенные выше данные о pK_a хотя бы качественно отражают значение pK_a диссоциации функциональных групп для исследованного порошкообразного γ - Al_2O_3 , то из сопоставления зоны чувствительности НР R1 со значениями pK_a следует, что с помощью НР мы исследуем лишь ту область pH , в которой γ - Al_2O_3 либо заряжен положительно, либо электронейтрален.

Ранее ξ (дзета) потенциал, **ТНЗ** и изоэлектрическая точка (**ИЭТ**) мезопористых Al_2O_3 и поверхности мембран на основе анодного оксида алюминия (ААО мембран) были найдены с помощью потенциометрического титрования и из измерений потенциалов течения многими исследователями [357-360]. Было установлено, что, как правило, **ТНЗ** и близкая к ней по значению для γ - Al_2O_3 **ИЭТ** соответствуют значениям pH^{ext} $9,0 \pm 0,8$ [361, 362]. В работе [363] установлено, что для гидратированного Al_2O_3 **ТНЗ** равняется 8 и снижается в результате модификации поверхности Al_2O_3 с помощью алкилфосфатных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Из этих данных также следует, что в изученном диапазоне значений pH^{ext} поверхность γ - Al_2O_3 заряжена положительно, что согласуется со сдвигом кривой его титрования влево (см. рисунок 5.3, ●).

В отличие от вышеперечисленных образцов γ - Al_2O_3 , для порошкообразного образца α - Al_2O_3 кривая титрования НР сдвинута вправо от **ГК** (см. рисунок 5.3, ▼). Сдвиг кривой ЭПР титрования НР R1 вправо в α - Al_2O_3 указывает на отрицательный заряд его поверхности [192, 199, 327]. Различия в строении поверхности γ - Al_2O_3 и α - Al_2O_3 , возникающие при прокаливании γ - Al_2O_3 до температур выше 1000 °С хорошо известны [364-366] и сводятся к формированию структуры корунда, на поверхности которого присутствуют только анионы кислорода. Ими и определяется отрицательный заряд поверхности α - Al_2O_3 .

При значениях pH^{ext} $7 \div 5,4$ кривая ЭПР титрования НР R1 в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и его GK идут практически параллельно, а затем, при дальнейшем понижении pH^{ext} параллельность нарушается, и кривая титрования НР в образце начинает сближаться с GK . С учетом того, что $\Delta pH > 0$ и остается неизменным в пределах диапазона чувствительности НР, из выражения (5.5), представляющего собой выражение (3.11) с учетом вклада ΔpK^{pol} (см. выражение 3.6), следует, что происходит уменьшение величины отрицательного заряда поверхности образца и, даже изменение знака заряда с отрицательного на положительный.

$$pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH - \Delta pK_a^{el} - \Delta pK_a^{pol} \quad (5.5)$$

С понижением pH^{ext} происходит протонирование поверхностных анионов кислорода. Не зная точного значения ΔpH для нашего образца, мы не можем установить значение pH^{ext} , при котором (см. выражение (5.5)) ΔpK_a^{el} и, следовательно, Ψ будет равно нулю, то есть не можем точно установить точку нулевого заряда ($ТНЗ$). Однако понятно, что $ТНЗ$ лежит в пределах значений pH $5 \div 4,5$, поскольку обычно $\Delta pH > 0,5$ [344]. Это значение хорошо согласуется с величинами $ТНЗ = 4,8 \div 5,2$ единицы рН, найденными для поверхностей $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [360], хотя сообщалось и о значении pH^{ext} 7,8 [361].

Для изучения влияния диаметра пор ААО мембран на локальное значение pH^{loc} во внутрипоровых растворах были построены кривые ЭПР-титрования НР R3, т.е. зависимости $a = F(pH^{ext})$ [208]. ЭПР-титрование НР R1 внутри пор ААО-1 показал тенденцию к увеличению значений pK_a на $0,05 \div 0,10$ единиц pH внутри пор по сравнению с водным раствором при $I=0,1$ (см. рисунок 5.5).

К этой тенденции следует относиться с осторожностью, измеренные значения pK_a оказались сопоставимы с погрешностями эксперимента. Кривые $a = F(pH^{ext})$ внутри пор этой мембраны (кривые не приведены) почти совпадают как для $I = 0,1$ и 3. Таким образом, для данной мембраны ААО-1 с наибольшим диаметром пор около 230 нм, равновесие ионизации НР R3 внутри пор практически соответствовало равновесию данного НР в водной фазе в диапазоне $I = 0,1$ до 3 (были измерены практически одинаковые pK_a для водных растворов НР R3 и внутри пор для этой ААО мембраны при $I = 0,1$ до 3, соответственно).

В случае ААО-2 мембраны со значительно меньшим диаметром пор $d_{nop}=58\pm 9$ нм, чем ААО-1 (228 ± 28 нм), кривая ЭПР-титрования оказалась близка к кривым для водного раствора (ГК), а также к кривой для ААО-1 (см. рисунок 5.5, см. таблицу 5.1). Однако дальнейшее уменьшение d_{nop} приводило к большему закономерному сдвигу кривых ЭПР-титрования для НР R1 вправо. В частности, для ААО-3 ($d_{nop} = 29\pm 3$ нм) и ААО-4 ($d_{nop} = 18\pm 3$ нм) кажущиеся pK_a составляют $6,4\pm 0,1$ и $6,5\pm 0,1$, соответственно. Наблюдаемое увеличение кажущегося pK_a при уменьшении d_{nop} свидетельствует об уменьшении pH^{loc} по сравнению с pH^{ext} .

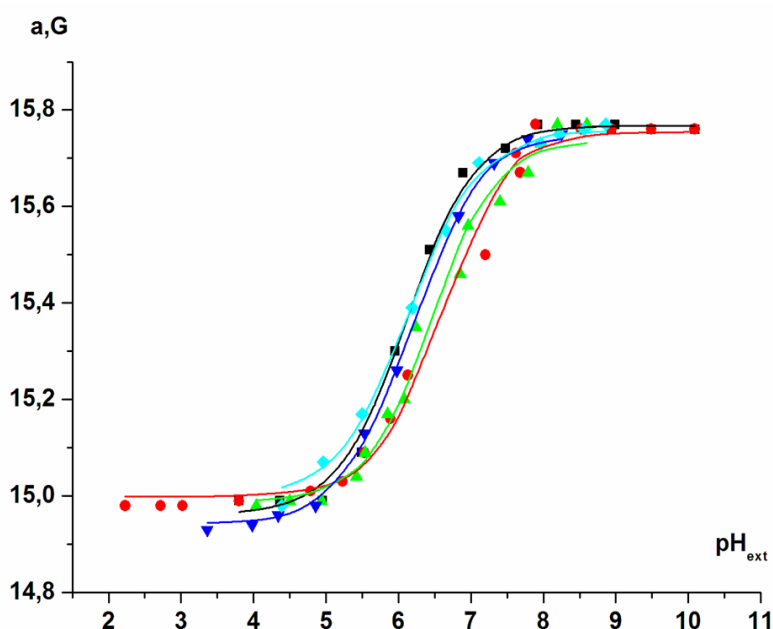


Рисунок 5.5 – Экспериментальные кривые ЭПР-титрования при комнатной температуре $a = F(pH^{ext})$ водных растворов НР R3 при $I=0,1$ (■) и внутри нанопор ААО-1 (▼), ААО-2 (◆), ААО-3 (▲) и ААО-4 (●). Наилучшие аппроксимации с помощью модифицированного уравнения Гендерсона-Хассельбаха (2.9) показаны сплошными линиями того же цвета, что и соответствующие символы [208].

Таблица 5.1 – Экспериментальные значения pK_a НР R3 в водных растворах с различной ионной силой и внутри пор мембран ААО, измеренные по данным ЭПР-титрования.

	I, M	$pK_a, \pm 0,1$
Водный раствор	0,1	6,11±0,06
Водный раствор	1,0	6,5
Водный раствор	3,0	6,8
ААО-1	0,1	6,2
ААО-1	3,0	6,9
ААО-2	0,1	6,2
ААО-3	0,1	6,4
ААО-4	0,1	6,5

Экспериментальные данные для НР R1, приведенные на рисунке 5.5 были использованы для расчета pH^{loc} внутри нанопор в зависимости от pH^{ext} (См. рисунок 5.6). Диапазон pH^{loc} и pH^{ext} на этом рисунке определяется диапазоном чувствительности НР R1. Поэтому на графике нанесены только точки данных в этом диапазоне. Диапазон охватывает значения pH^{ext} вблизи нейтральных значений и показывает, что средние различия между pH^{ext} и pH_{int} (pH^{loc}), $\Delta pH = pH^{ext} - pH^{loc}$, практически не зависят от pH^{ext} и равны $0,3 \pm 0,1$ и $0,6 \pm 0,1$ ед. рН для образцов ААО-3 и ААО-4, соответственно. Эта тенденция увеличения ΔpH с уменьшением диаметра пор оксида алюминия полностью согласуется с предыдущим наблюдением $\Delta pH \approx 1$ для порошкообразного $\alpha-Al_2O_3$ со средним диаметром пор всего ≈ 6 нм [327].

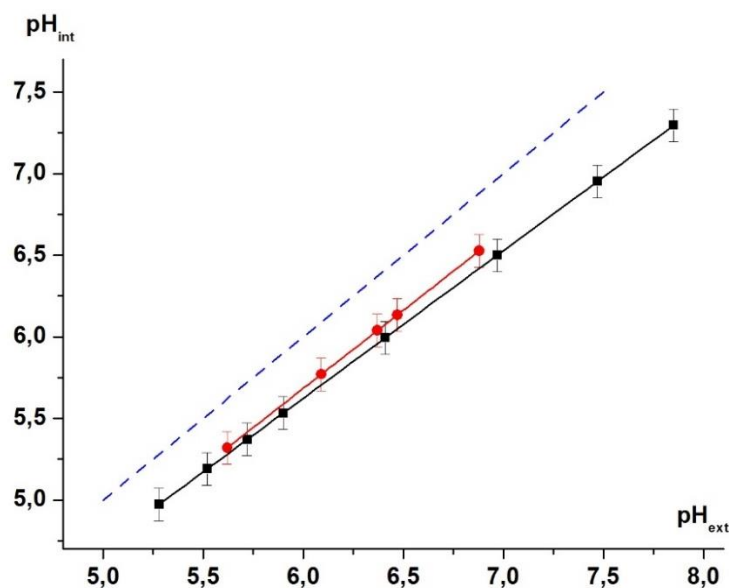


Рисунок 5.6 – Экспериментальные зависимости pH_{int} (pH^{loc}) от pH_{ext} для НР R1, используемые для расчета pH^{loc} из pH_{ext} для ААО-3 (●) и ААО-4 (■), измеренных при $I = 0,1$ с помощью ЭПР-титрования НР R1 при комнатной температуре (См. рисунок 5.5). Синяя пунктирная линия показывает pH_{int} (pH^{loc}) = pH_{ext} в качестве ориентира «на глаз» [208].

Ранее было установлено, что локальные значения pH^{loc} для водных микро- или нанофаз, образующихся в порах органических (глава 6) и неорганических сорбентов (главы 3 и 4), отличаются от pH_{ext} , наблюдаемых в водном растворе [199, 230, 327, 367-370] справа для анодного оксида алюминия нанопоры, наблюдаемые здесь и описанные ранее для порошков $\alpha-Al_2O_3$ [199, 327] и катионообменных смол [230, 371-373], указывают на высвобождение ионов H^+ с поверхности ($pH^{loc} < pH_{ext}$) и отрицательный заряд внутренней поверхности нанопор.

Наблюдаемый рост ΔpH при уменьшении среднего диаметра пор ААО мембран ААО-3 и ААО-4, вероятно, связан с диссоциацией поверхностных функциональных групп, а также со знаком и величиной поверхностного заряда [192, 370]. Ожидается, что этот эффект будет более выраженным в приповерхностном слое ААО мембран и, следовательно, лишь на часть рН-чувствительных зондов в нанопорах будет он оказывать влияние. Из-за наноразмерного диаметра пор и быстрой диффузии НР в нанопорах

химический обмен происходит быстро в масштабе времени ЭПР. Спектр ЭПР НР в порах ААО мембран представляет изотропный спектр с слегка уширенными компонентами (см. рисунок 3, [208]). Следовательно, для таких нанопористых систем спектр ЭПР отражает среднее значение pH внутри пор. Тогда для каналов большого диаметра (например, в образцах ААО-1 и ААО-2) доля молекул-радикалов, находящихся на поверхности, мала по сравнению с объемом пор, и ожидается, что усредненный регистрируемый изотропный спектр ЭПР НР в этих материалах не будет отличаться от спектров ЭПР в водном растворе. При уменьшении диаметра пор относительная доля молекул-радикалов, находящихся в поверхностном слое, увеличивается, и их вклад в среднее значение сигнала ЭПР становится все более очевидным, о чем свидетельствует параметр ЭПР a , на который влияет H^+ . Представленные здесь данные показывают, что pH^{loc} в нанопорах начнут отклоняться от таковых для водного раствора НР при среднем диаметре пор ААО 29 нм и меньше.

Согласно уравнению (5.5), член ΔpK_a^{el} пропорционален локальному электростатическому потенциалу Ψ и, поэтому изменения этой величины указывают на изменение поверхностного заряда. Величина отрицательного поверхностного заряда уменьшается с падением pH^{ext} , а поверхность может даже получить положительный заряд при низких pH^{ext} . Значение pH^{ext} при $\Delta pK_a^{el}=0$ будет соответствовать нулевой точке нулевого заряда ($TНЗ$) поверхности.

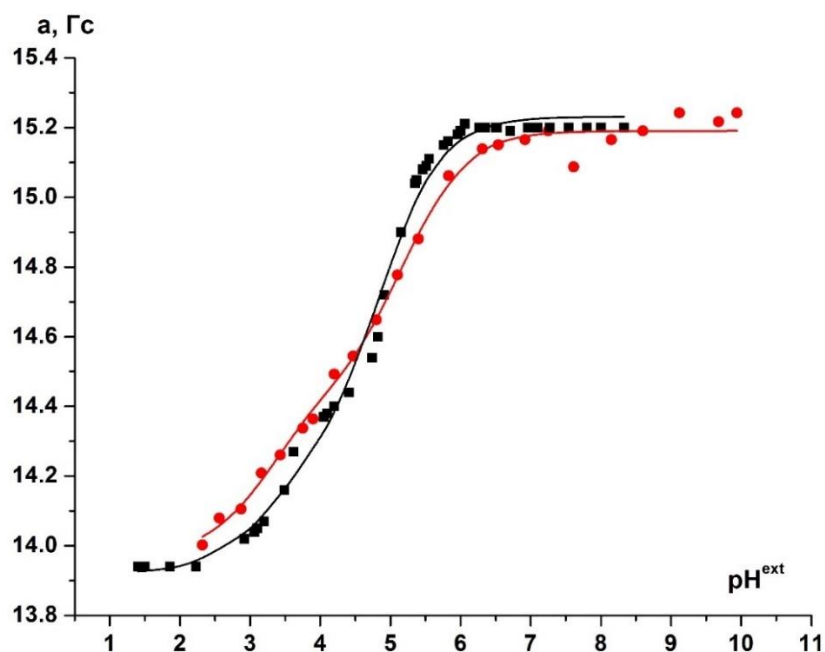


Рисунок 5.7 – Кривые ЭПР титрования НР R1 при комнатной температуре в водном растворе с $I = 0,1 \text{ М}$ (\blacksquare) и внутри нанопор ААО мембраны с $d_{nop} = 18 \text{ нм}$ ААО-4 (\bullet), прокаленная при $T = 1100^\circ\text{C}$ [208].

В исследованиях ММС на основе SiO_2 (глава 3 и 4) установлен факт изменения отрицательного заряда поверхности на положительный в ТНЗ при уменьшении pH^{ext} [191, 192, 233]. Подобное явление также наблюдалось как для порошкообразного образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, так и для ААО мембраны, прокаленной при $T = 1100^\circ\text{C}$ с $d_{nop} = 18 \text{ нм}$ (см. рисунок 5.7). Как показано на этом рисунке, кривая ЭПР титрования НР R1 в ААО мембране пересекает ГК НР в водном растворе приблизительно при $pH^{ext} \approx 4,7$, а в диапазоне более низких низки лежит левее нее. Нужно подчеркнуть, что внутри наноканалов и нанопор [199, 208] измеряемая с помощью рН зондов величина pH^{loc} является суперпозицией двух вкладов, то есть отражает воздействие двух факторов – изменение структуры воды в замкнутом пространстве нанопоры и влияние заряда поверхности с формированием вблизи нее двойного электрического слоя. Изменение знака заряда поверхности и связанную с этим перестройку двойного электрического слоя определяет лишь один из вкладов в величину pH^{loc} . Поэтому для достижения равенства $pH^{loc} = pH^{ext}$, соответствующего точке пересечения кривых титрования на рисунке 5.7, требуется,

вероятно, наличие положительного ξ - потенциала. Его величина должна быть больше нуля, чтобы компенсировать вклад в величину pH^{loc} первого из факторов – разрушения структуры воды. Поэтому мы считаем, что точке нулевого заряда (*ТНЗ*) должно соответствовать значение pH^{ext} несколько выше, чем значение 4,7.

Для ААО мембран авторы [360] предположили, что в результате формирования пор на их поверхности присутствуют функциональные группировки двух типов Al-OH и Al₂-OH. Al₂-OH группы локализованы в областях «входа» в нанопоры, имеют кислотный характер и существенно более низкое значение pK_a . С учетом доли таких групп авторы рассчитали ожидаемое значение *ИЭТ* и смогли объяснить экспериментально установленный ими факт понижения значения *ИЭТ* до pH 6,7 с уменьшением диаметра пор до 15 нм. Следует особо отметить, что, учитывая ограничения использованного метода определения ζ -потенциала из измерений потенциалов течения, авторы пренебрегли вкладом в *ИЭТ* внутренней поверхности нанопор. Принципиально иной метод измерения электростатического потенциала гидратированной поверхности оксида алюминия использован G.O.Yelken и M.Polat в [373]. Ими методом атомно-силовой микроскопии количественно измерено распределение электростатического потенциала на поверхности монокристалла сапфира в водной среде при различной ее кислотности. Было установлено, что усредненное значение потенциала поверхности с ростом pH варьируется в пределах +40 ÷ -60 мВ и обращается в ноль при $pH = 5,2$ (*ИЭТ*). С учетом выше изложенного, эта величина хорошо согласуется с установленным нами значением pH 4,7 точки пересечения кривых титрования на рисунке 5.7.

Основываясь на методике определения pH^{loc} из кривых титрования в водном растворе НР (*ГК*) и в порах (каналах) материалов [191, 192, 202, 208, 230, 327, 371, 372], нами найдено, что значения pH внутри пор исследованных неорганических сорбентов (pH^{loc}) отличаются от значений pH внешнего водного раствора (pH^{ext}) на 0,5-1,5 единицы (см. таблицу 5.2). Меньшие значения pH^{loc} по сравнению с pH^{ext} для всех изученных образцов (за исключением γ -Al₂O₃) отражают факт сдвига кривых титрования НР R1 в их фазе вправо относительно *ГК*, аналогично показанному для SiO₂ на рисунке 5.3.

Таблица 5.2 – Значения pH^{ext} и соответствующие им pH^{loc} для исследованных неорганических оксидов, определенных с использованием НР R1 из их кривых ЭПР титрования (см. рисунки 5.3-5.7).

Образец	$pH^{ext} \pm 0,01$ раствора R1 над образцом после установления равновесия	$pH^{loc} \pm 0,1$, определенный из ГК НР R1
BS-50 SiO ₂ [327]	6,00	5,50
α - Al ₂ O ₃ [327]	6,00	5,00
α - Al ₂ O ₃ (мембрана ААО-4) [208]	6,00	5,65
γ - Al ₂ O ₃ [327]	4,00	4,80
γ - Al ₂ O ₃ (ААО-1 мембрана) [209]	4,50	6,00
Наноструктурированный Al ₂ O ₃ [202]	4,50	5,50
Наноструктурированный TiO ₂ [202]	4,00	4,50
TiO ₂ ксерогель [327, 369]	6,00	5,50
SiO ₂ ксерогель [369]	6,00	5,70
ZrO ₂ ксерогель [367]	6,00	5,00
Ксерогель SiO ₂ , модифицированный ПЦ [369]	5,00	4,75
SiO ₂ (58%): ПЦ (42%)[369]	3,35	3,50
Ксерогель SiO ₂ , модифицированный ионами Cu ²⁺ [327]	2,50	3,30

Отметим, что для α -Al₂O₃ определенное нами значение pH^{loc} гидратированного сорбента хорошо согласуется с установленным в [233] значением *ТНЗ*. Исходя из табличных данных, можно утверждать, что в отличие от γ - Al₂O₃, в остальных изученных образцах, в том числе в α - Al₂O₃ и ксерогелях TiO₂, ZrO₂ и SiO₂ преобладают кислотные Льюисовские центры, хотя по своим кислотным свойствам поверхность диоксида титана является амфотерной, а диоксида циркония носит основной характер.

Большой положительный заряд мезопористого γ -Al₂O₃ обусловлен образованием значительного количества кислотных центров Льюиса в виде катиона Al³⁺, образующих (O-Al₂⁺ или O₂-Al⁺). Отрицательный заряд поверхности α -Al₂O₃, вероятно, возникает из-за

низкого сродства к протонам атомов кислорода поверхности, входящих в состав $(Al_2O)_-$ и $(Al_3O)_-$ – анионов.

На кривой титрования НР R1 в фазе BS-50 SiO₂ геля обнаружены 2 горизонтальных участка (плат), соответствующие двум постоянным pH^{loc} , определенным вблизи поверхности SiO₂ при изменении pH^{ext} . (см. рисунок 5.3). Существование горизонтальных участков на кривых титрования в ММС мы ранее (главы 3 и 4) связывали с расходом раствора титранта на нейтрализацию функциональных групп материалов [199, 233, 327]. Значения pK_a для этих групп определялись по кривым ЭПР титрования, как описано в главе 2 (п.2.5), и составляли $pK_{a1} = 4,4 \div 4,7$ и $pK_{a2} = 6,5 \div 6,8$.

Согласно [294-296] аморфный SiO₂ содержит группы трех типов: силанольные, силандиольные и силоксановые в соотношении 59,2, 14,7 и 26,1%, соответственно. Ранее нами из горизонтальных участков кривых титрования НР R1, R2 и R3 в ММС SBA-15 и MCM-41 были найдены значения $pK_{a1} = 5,5-5,6 - 6$ и $pK_{a2} = 6,75-6,8$ (глава 3, п.3.3.2). Появление нижнего горизонтального плато мы связывали с процессом титрования функциональных групп поверхности SiO₂, а верхнее плато, соответственно, титрованию силандиольных групп. В другой работе [296] для силикагелей, были найдены немного другие интервалы изменений констант диссоциации $pK_1 = 3,51 \div 4,65$ и $pK_2 = 6,17 \div 6,84$, соответственно. Такие же значения констант диссоциации для силанольных и силандиольных групп кремнезема были определены и опубликованы в [297, 374].

В диапазоне чувствительности НР R1 на его кривых титрования в γ - и α -Al₂O₃ горизонтального участка не обнаружено (см. рисунок 5.5-5.7). Это может указывать как на наличие в Al₂O₃ очень небольшого количества кислотных функциональных групп, так и на несовпадение pK_a этих кислотных групп с диапазоном чувствительности использованного НР.

Из анализа сдвигов кривых титрования НР R1 в ксерогелях SiO₂, TiO₂ и ZrO₂ (см. рисунок 5.4) следует, что наибольший отрицательный электрический потенциал поверхности имеет ксерогель ZrO₂. Кривые титрования НР R1 в ксерогелях TiO₂ и SiO₂, примерно находятся на одинаковом расстоянии от GK НР. Это указывает на приблизительно одинаковый отрицательный заряд их поверхности при pH^{ext} выше 4,3. В диапазоне pH^{ext} от 3,75 до 4,25, кривая ЭПР титрования НР R1 вблизи поверхности

ксерогеля SiO_2 (см. рисунок 5.4, кривая 3) меняет ход из-за, по-видимому, процесса, отражающего титрование силанольных групп поверхности ксерогеля, как это было постулировано в случае ММС и BS-50 SiO_2 геля [192, 233, 327], но в небольшом количестве.

При меньших значениях pH^{ext} (ниже горизонтального участка) кривая ЭПР титрования этого НР в SiO_2 максимально приближена к $ГК$. Наличие этого участка отражает существование небольшого отрицательного заряда поверхности SiO_2 , имеющего место до начала титрования силанольных групп, поскольку, что точка нулевого заряда у кремнезема находится при pH^{ext} порядка 2 и существенно ниже pK_a силанольных групп [336]. Отсутствие горизонтальных участков на кривых титрования НР R1 вблизи поверхности ксерогелей TiO_2 и ZrO_2 указывает, что их функциональные группы титруются при pH^{ext} выше 7 (предела чувствительности радикала НР R1) (см. рисунок 5.3, кривые 4,5). Это связано с тем, что в амфотерном TiO_2 и в ZrO_2 преобладают в основном терминальные OH^- группировки, обладающие основными свойствами, а их область титрования лежит выше диапазона чувствительности используемого в работе рН-чувствительного радикала. Для силанольных групп ксерогеля SiO_2 в нашем случае $pK_a = 3,95$. Это значение несколько ниже опубликованных ранее данных о кислотности силанольных групп пористых силикатных материалов: $pK_a = 4,25$ в силикагеле [375] или $5,5 \div 6$ в ММС (глава 3). Однако оно вполне укладывается в диапазон значений pK_a силанольных групп различных кремнеземов $3,5 \div 4,6$, определенный в [297, 374-376].

Таким образом, можно заключить, что электрический потенциал поверхности исследованных ксерогелей в протонированной форме (до начала диссоциации их функциональных групп) имеет тенденцию к возрастанию по абсолютной величине в ряду $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2$. Подобные изменения заряженности поверхности ксерогелей наряду с их природой должны оказывать влияние на их свойства. В главе 7, в частности, проанализировано влияние этого фактора на каталитическую активность ксерогелей. Диссоциация силанольных групп поверхности ксерогеля SiO_2 , вызывающая рост ее отрицательного заряда поверхности, изменяет соотношение величин электрического потенциала поверхностей ($\Psi(SEP)$) трех исследованных ксерогелей (см. рисунок 5.4) и,

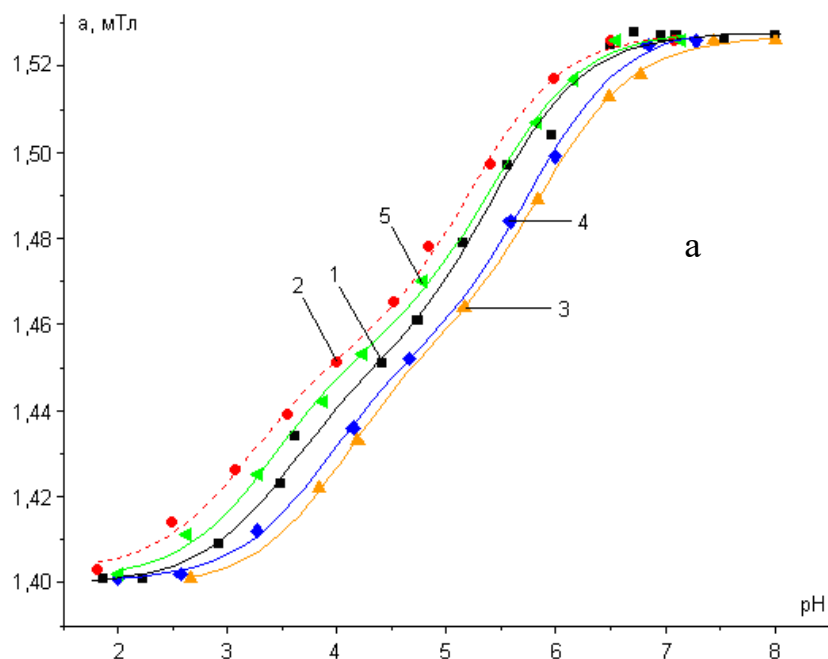
по крайней мере, вплоть до рН внешнего раствора 7 (верхний предел чувствительности НР R1) наблюдается следующая тенденция: $\text{SiO}_2 \cong \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2$.

5.1.2 Органо-неорганические системы на основе оксидов элементов с порошковой целлюлозой

Ксерогели диоксидов кремния и титана находят широкое применение в качестве сорбентов и (при определенной модификации) катализаторов [204, 221, 377]. Эффективность их использования зависит, главным образом, от развитости поверхности, текстурных и структурных характеристик, доступности активных центров и, по-видимому, кислотности среды вблизи этих центров. Получение ксерогелей любым методом приводит к снижению удельной поверхности при сушке. Существует ряд способов поддержания величины удельной поверхности, в том числе использование добавок [378]. Одной из таких добавок [379] может быть порошковая целлюлоза (ПЦ). Целлюлоза – высокомолекулярный полисахарид линейного строения – за счет межмолекулярных водородных связей образует жесткоцепные структуры. Их природное предназначение обеспечить довольно высокую механическую прочность растительным тканям [380]. Осаждение ксерогелей SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 на поверхности ПЦ позволяет получить композиционные материалы (КМ) с большей дисперсностью частиц [381].

Как показано на рисунках 5.8-5.10 кривые ЭПР титрования НР R1 в КМ TiO_2 : ПЦ с 70 (не показаны) и 53 % мас. TiO_2 , в КМ с 82% и 60% мас. ZrO_2 , а в КМ SiO_2 : ПЦ с 58 и 35 % мас. SiO_2 (участки кривых, в пределах которых поверхностные функциональные группы оксидов непротонированы), смещены вправо относительно градуировочной кривой (ГК), как и в случае ксерогелей TiO_2 , SiO_2 и ZrO_2 . Для исходных немодифицированных КМ на основе SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и порошка целлюлозы $\Delta pH = pH^{ext} - pH^{loc}$ уменьшалось по мере увеличения содержания ПЦ в образцах (кривые титрования смещены влево относительно кривых для исходных ксерогелей). Это соответствует уменьшению отрицательного заряда поверхности КМ. Это связано с более низкой кислотностью целлюлозы по сравнению с кислотностью раствора (целлюлоза имеет в своей структуре основные спиртовые функциональные группы) и положительным

зарядом ее поверхности [369]. Это доказывает, что поверхность исследованных композитов несет меньший отрицательный заряд по сравнению с исходными ксерогелями. Сдвиг влево кривой ЭПР титрования НР R1 в КМ TiO_2 : ПЦ с 43% масс. TiO_2 и в КМ ZrO_2 : ПЦ с 48% масс. ZrO_2 относительно *ГК* влево можно объяснить исходным положительным зарядом поверхности этого КМ за счет связывания ионов H^+ . Таким образом, можно заключить, что потенциал поверхности КМ на основе $\text{TiO}_2/\text{ZrO}_2$ и ПЦ (Ψ (*SEP*)) варьируется в широких пределах и даже меняет знак с отрицательного на положительный с увеличением содержания ПЦ. При этом, из рисунков 5.8 и 5.10 видно, что уменьшение процентного содержания ксерогеля TiO_2 в КМ от 53 до 43 мас.% и ксерогеля ZrO_2 от 60 до 48 мас.% приводит к тому, что pH^{loc} становится больше, чем pH^{ext} . Этот факт можно объяснить положительным зарядом поверхности целлюлозы за счет наличия в ее структуре спиртовых групп.



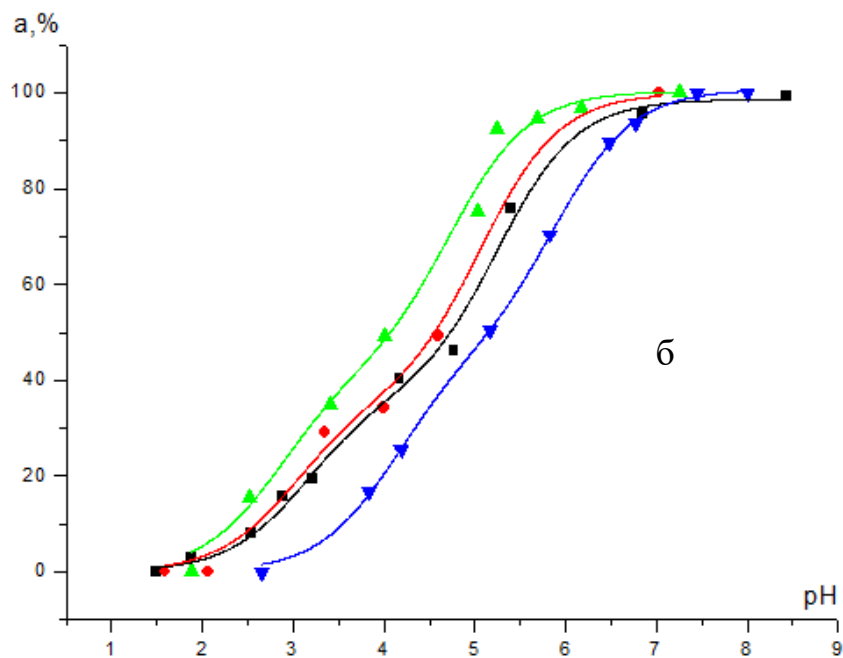
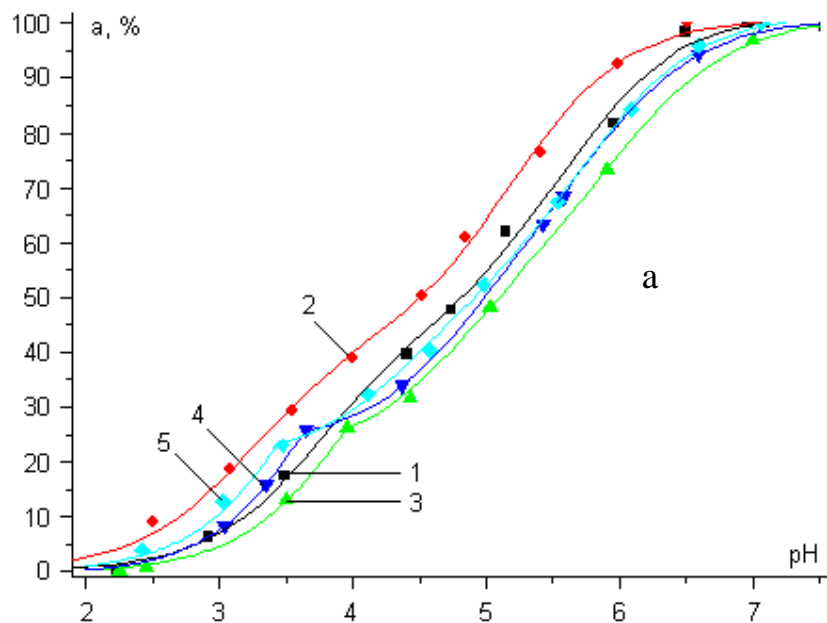


Рисунок 5.8 – Кривые титрования быстро движущихся НР R1: а - в водном растворе (1), ПЦ (2), ксерогеле TiO_2 (3) и КМ TiO_2 :ПЦ: TiO_2 (53%):ПЦ (4), TiO_2 (43%) : ПЦ (5); б - в водном растворе (■), исходном ксерогеле TiO_2 (▼), TiO_2 - Cu^{2+} (0,33 г/моль) (●), TiO_2 - Cu^{2+} (0,8 г/моль) (▲).



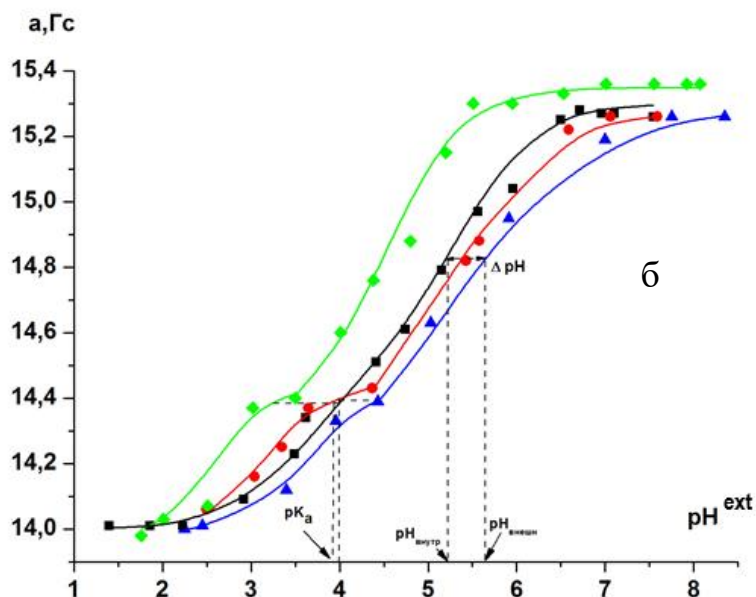


Рисунок 5.9 – Кривые ЭПР титрования быстро движущихся НР R1: а- в растворе с $I = 0,1$ (1), ПЦ (2), ксерогеле SiO_2 (3) и КМ SiO_2 :ПЦ: $\text{SiO}_2(58\%):$ ПЦ (4), $\text{SiO}_2(35\%):$ ПЦ (5); б- в исходном SiO_2 (\blacktriangle) и образцах, модифицированных ПЦ (\bullet), Cu^{2+} ($c_{\text{Cu}^{2+}} = 0,44$ ммоль Cu^{2+} / г. SiO_2) (\blacklozenge), в растворе с $I = 0,1$ (\blacksquare); $pH = pH^{ext}$.

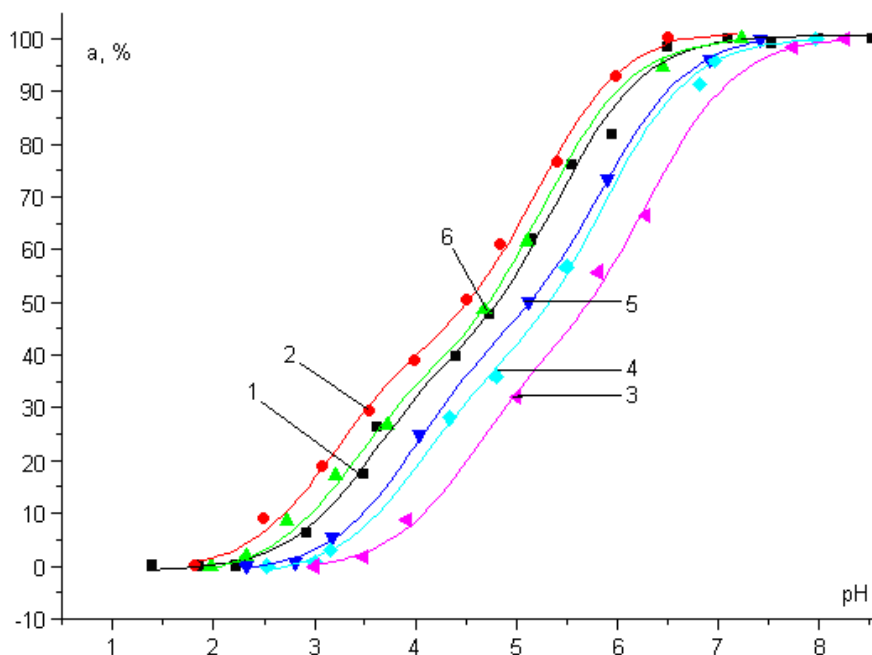


Рисунок 5.10 – Кривые титрования НР R1 в буферном водном растворе (1), ПЦ (2), ксерогеле ZrO_2 (3) и КМ ZrO_2 :ПЦ: $\text{ZrO}_2(82\%):$ ПЦ (4), $\text{ZrO}_2(60\%):$ ПЦ (5), $\text{ZrO}_2(48\%):$ ПЦ (6).

Для всех синтезированных КМ на основе ксерогеля SiO_2 и ПЦ после полного протонирования силанольных групп кривые ЭПР титрования НР R1 были смещены влево относительно ГК и, следовательно, поверхность исследуемых образцов становилась положительно заряженной (см. рисунок 5.9). В отличие от композитов на основе TiO_2 и ZrO_2 с ПЦ увеличение процентного содержания ПЦ в композитах SiO_2 : ПЦ приводит к изменению поверхностного заряда с положительного на отрицательный за счет диссоциации функциональных групп с увеличением pH^{ext} (выше горизонтального плато на кривых ЭПР титрования). Введение ПЦ в состав образцов не изменяет кислотность силанольных групп и не оказывает поляризующего действия на связь Si-O-H, так как протяженность горизонтального плато несколько увеличивается в соответствии с количеством силанольных групп и процентным содержанием ПК в КМ на основе SiO_2 . Это может быть связано с повышенной дисперсностью SiO_2 из-за увеличения $S_{уд}$ КМ (см. таблицу 2.3, глава 2).

Изменяя процентное содержание порошковой целлюлозы в композитах и значения pH^{ext} , можно варьировать значения pH^{loc} и заряд поверхности (и, следовательно, ее электрический потенциал) в широком диапазоне. Эта информация необходима для оптимизации условий pH-зависимой адсорбции и каталитических процессов за счет выбора КМ с определенным pH^{loc} и Ψ (φ) в качестве субстрата катализатора или адсорбента.

5.2 Кислотно-основные и электроповерхностные свойства композиционных и гибридных материалов на основе диоксидов элементов

Эффективность применения оксидных материалов зависит от степени развитости поверхности, текстурных и структурных характеристик, наличия активных центров и, возможно, усредненной кислотности среды вблизи этих центров. Для варьирования этих характеристик в широком диапазоне создаются новые материалы, сочетающие разнородные вещества, что приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих.

Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Также изменять свойства материалов можно посредством введения гетероатомов элементов и ионов металлов при синтезе [193, 319] или посредством сорбции и функционализацией их поверхности привитыми поверхностными соединениями [321].

5.2.1 Композиционные материалы (КМ) на основе ксерогелей диоксидов кремния, титана и циркония с порошковой целлюлозой (ПЦ) (исходные и с Cu^{2+})

Поскольку поверхность порошковой целлюлозы (ПЦ) во всем диапазоне чувствительности НР заряжена положительно (см. рисунок 5.8а, 5.9а, 5.10а)), то осаждавая ксерогели диоксидов на ПЦ и варьируя соотношение ЭО_2 : ПЦ, мы ожидаем изменения электрического потенциала поверхности полученных КМ в широких пределах.

5.2.1.1 Влияние изменения содержания порошковой целлюлозы (ПЦ) и допирования ионами меди (II) в КМ на заряженность поверхности и кислотно-основные свойства этих материалов

На рисунках 5.8-5.10 представлены кривые ЭПР титрования быстро движущихся НР R1 (вблизи поверхности) в ксерогелях SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 с различным процентным содержанием ПЦ.

Из рисунков 5.8 и 5.10 видно, что кривые титрования НР в КМ TiO_2 (53%):ПЦ и TiO_2 (43%): ПЦ, ZrO_2 (82%):ПЦ и ZrO_2 (60%):ПЦ как и немодифицированных ксерогелях сдвинуты вправо от градуировочной кривой (*ГК*) НР R1, причем увеличение доли ПЦ приводит к соответственному сдвигу кривой титрования НР в КМ влево, в сторону *ГК* НР, причем с увеличением доли ПЦ происходит приближение к *ГК*. Следовательно, величина отрицательного заряда поверхности КМ с ростом доли ПЦ убывает. Для КМ TiO_2 (43%): ПЦ и ZrO_2 (48%): ПЦ кривые титрования НР уже располагаются левее *ГК* и, следовательно, поверхность этих КМ приобретает положительный заряд, то есть происходит связывание поверхностью ионов H^+ как это уже отмечалось ранее (п.5.1).

Отсюда следует, что и электрический потенциал поверхности КМ варьируется в широких пределах и даже меняет свой знак с отрицательного на положительный с ростом содержания ПЦ. Из сдвигов кривых НР в ПЦ относительно немодифицированных оксидов установлено, что в их фазе pH^{loc} выше, чем в исходных немодифицированных ксерогелях и возрастает с ростом содержания ПЦ. Увеличение содержания ПЦ в композициях TiO_2 : ПЦ от 47% до 57% и ZrO_2 : ПЦ от 18 % до 52% приводит к pH^{loc} большим, чем pH^{ext} . Это связано с тем, что в случае преобладания доли целлюлозы в КМ начинает сказываться влияние положительного заряда поверхности целлюлозы, обусловленного наличием в ее структуре основных спиртовых функциональных групп.

Основные закономерности изменения заряженности поверхности в результате введения ПЦ, установленные для КМ на основе TiO_2 и ZrO_2 сохраняются и в случае КМ SiO_2 : ПЦ (см. рисунок 5.9). Увеличение содержания целлюлозы в этих КМ от 42 до 65 вес. % приводит к постепенному возрастанию pH^{loc} (сдвиг кривых влево относительно кривой для немодифицированного SiO_2). Одновременно подобный сдвиг кривых титрования соответствует уменьшению отрицательного заряда поверхности КМ. После полного протонирования силанольных групп (участки кривых титрования ниже горизонтальных участков (плат)) для всех синтезированных нами КМ на основе SiO_2 кривые титрования идут левее GK и, следовательно, всегда поверхность образцов остается заряженной положительно. В отличие от КМ на основе TiO_2 (см. рисунок 5.8) и ZrO_2 (см. рисунок 5.10), рост содержания ПЦ в образцах на основе SiO_2 не обеспечивает положительной заряженности поверхности образцов с диссоциированными функциональными группами. В случае таких КМ, содержащих силанольные группы в протонированной форме (участки кривых титрования НР R1 ниже горизонтальных участков), с возрастанием доли ПЦ, их поверхность заряжается положительно. Следовательно, ростом pH^{ext} для КМ на основе SiO_2 заряд поверхности (и электрический потенциал вблизи нее) меняет знак с положительного на отрицательный в связи с диссоциацией силанольных групп. Из горизонтальных участков на кривых титрования НР R1 в ксерогеле SiO_2 и в КМ на его основе были определены значения pK_a силанольных групп, равные $3,95 \pm 0,07$, соответствующие постоянным значениям pH^{loc} по методике, используемой для ранее обсуждаемых оксидных систем (глава 3, глава 5, п. 5.1) [192, 199, 233, 327].

Введение Cu (II) на стадии синтеза немодифицированных КМ приводит к сдвигу кривых титрования быстродвижущихся НР R1 в таких материалах, влево (см. рисунок 5.8, б и 5.9, б), причем чем больше содержание Cu^{2+} в КМ ($c_{\text{Cu}^{2+}}$), тем существеннее этот сдвиг (см. рисунок 5.8, б). При $c_{\text{Cu}^{2+}} = 0,44$ ммоль Cu^{2+} / г. SiO_2 и $c_{\text{Cu}^{2+}} \geq 0,5$ ммоль Cu^{2+} / г. TiO_2 гарантированно создается положительный заряд на поверхности исследованных ксерогелей оксидов. При этом pH^{loc} становится больше pH^{ext} . Было обнаружено, что модификация исходного ксерогеля SiO_2 ионами Cu^{2+} в количестве 0,44 ммоль Cu^{2+} / г. SiO_2 не приводит к изменению pK_a силанольных групп.

Найдено, что значения pH^{loc} вблизи гидратированной поверхности исследуемых образцов отличаются от pH^{ext} на $0,15 \div 0,8$ единицы pH (см. рисунок 5.8 -5.10, таблица 5.3).

5.2.1.2 Влияние допирования ксерогелей исследуемых диоксидов элементов порошковой целлюлозой и ионами Cu (II) в КМ на электрический потенциал вблизи их поверхности

Анализ анизотропного сигнала в спектрах ЭПР НР R1 в исследованных КМ (см. рисунок 5.11) позволяет экспериментально измерить электрический потенциал поверхности исследуемых оксидных систем по формуле 3.5, поскольку молекулы НР, дающие этот сигнал, расположены в непосредственной близости от поверхности (разделы 3 и 4) [192, 199, 202, 208, 233, 327].

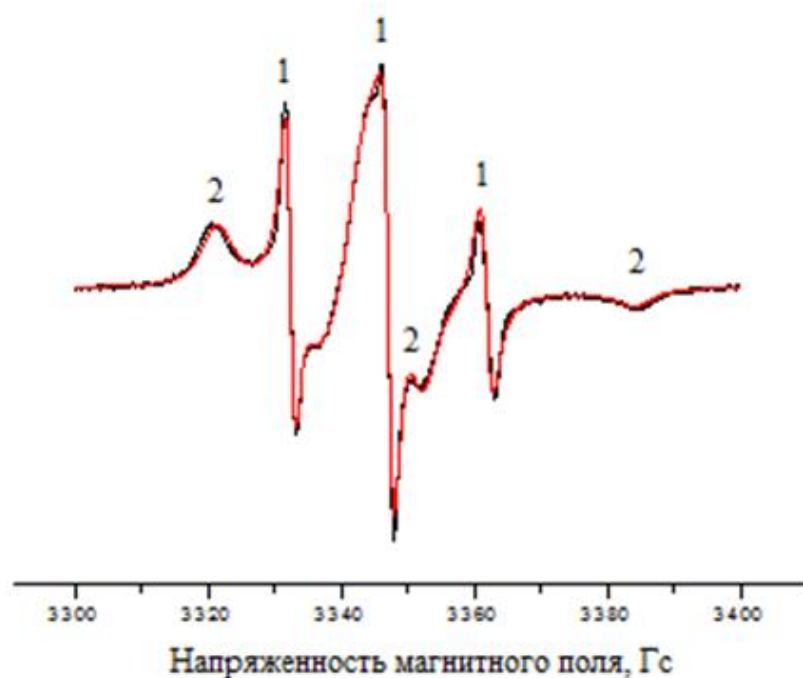


Рисунок 5.11 – Типичный спектр ЭПР НР R1 вблизи поверхности немодифицированного TiO_2 ($pH^{ext}=4,86$) и КМ на его основе при близких pH^{ext} : экспериментальный спектр и спектр, полученный в результате моделирования по программе Фрида [136], показаны черным и красным цветами, соответственно (1 – изотропный сигнал, 2 – анизотропный сигнал).

Кривые ЭПР титрования немодифицированных ксерогелей SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , а также КМ на их основе с ПЦ, для медленно движущихся молекул НР, локализующихся в приповерхностном слое исследуемых материалов (зависимости рН-чувствительного параметра $f = F(pH^{ext})$), представлены на рисунках 5.12-5.14.

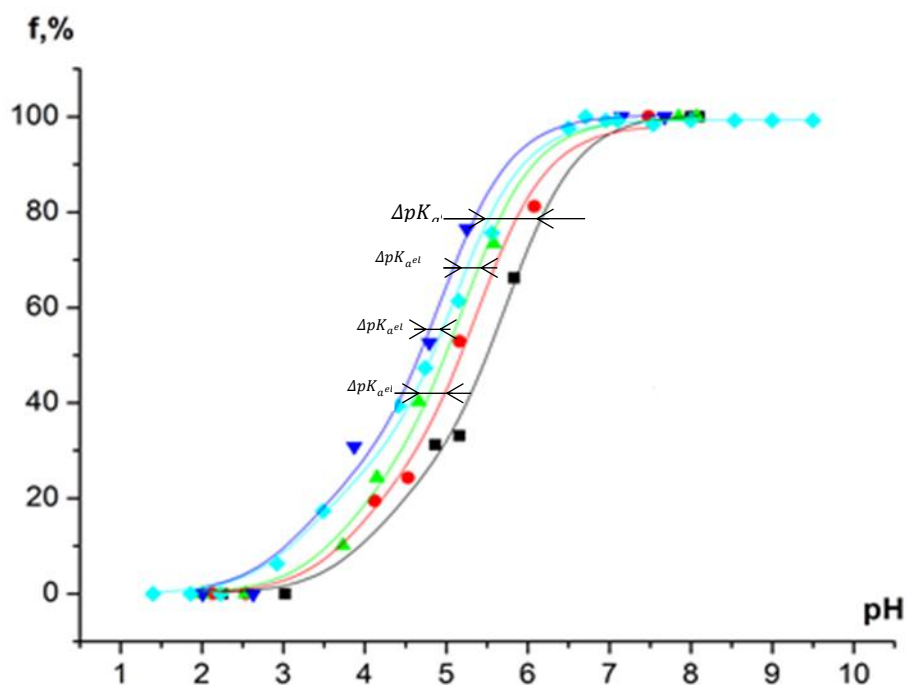


Рисунок 5.12 – Кривые ЭПР титрования НР R1 в водном растворе с (◆), ксерогеле TiO₂ (■) и КМ TiO₂: ПЦ: TiO₂ (70%): ПЦ (●), TiO₂(53%): ПЦ (▲), TiO₂ (43 %): ПЦ (▼) ($pH = pH^{ext}$).

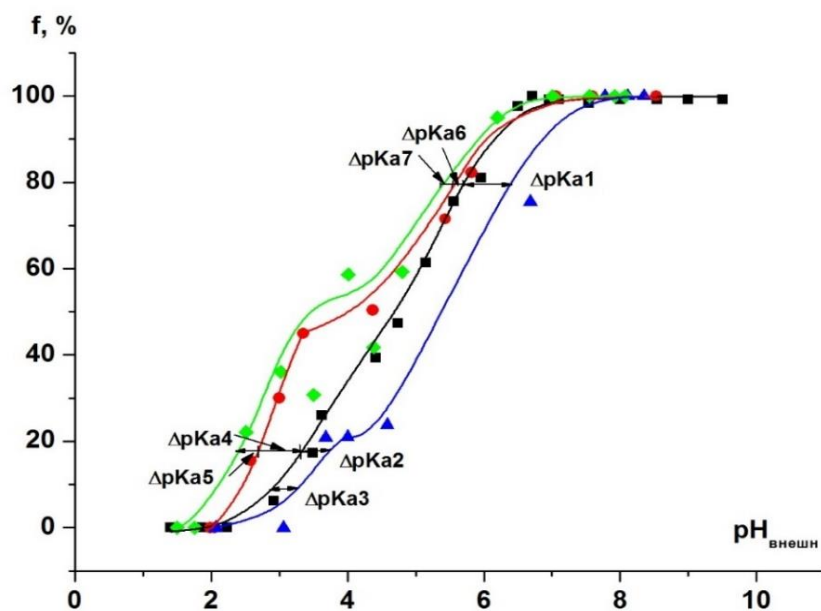


Рисунок 5.13 – Кривые ЭПР титрования медленнодвижущихся НР R1 в исходном ксерогеле SiO₂ (▲); SiO₂, модифицированных порошковой целлюлозой (ПЦ) (SiO₂ (58%) :

ПЦ) (●); Cu^{2+} ($c_{\text{Cu}^{2+}} = 0,44$ ммоль Cu^{2+} / г. SiO_2) (◆); в растворе с $I = 0,1$ (■) ($\text{pH} = \text{pH}_{\text{внешн.}} = \text{pH}^{\text{ext}}$).

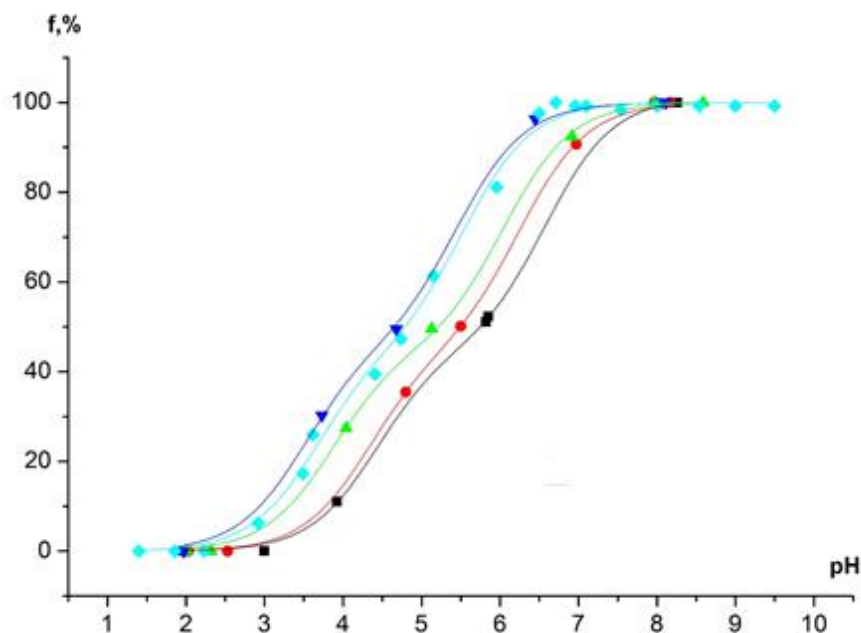


Рисунок 5.14 – Кривые ЭПР титрования NP R1 в водном растворе (◆), ксерогеле ZrO_2 (■) и KM ZrO_2 : ПЦ: ZrO_2 (82%): ПЦ (▼), ZrO_2 (60%): ПЦ (●), ZrO_2 (48%): ПЦ (▲) ($\text{pH} = \text{pH}^{\text{ext}}$).

Тенденция взаимного расположения кривых титрования, выявленная по данным быстро движущихся молекул NP R1 в исследуемых ксерогелях (см. рисунок 5.8-5.10), сохраняется и в случае их медленного движения (см. рисунок 5.12-5.14).

Также как и было показано ранее в главах 3 и 4 для ММС, наличие на кривых ЭПР титрования NP R1 в KM участков, идущих параллельно **ГК**, в диапазонах pH^{ext} 4,4÷7,2; 4,5÷5,6; 3,5÷7,3, для немодифицированных SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 и KM на их основе, соответственно (см. рисунок 5.12-5.14), указывает на отсутствие изменений во влиянии поверхности материалов на pH-чувствительный параметр NP (в данном случае f) в пределах определенного диапазона pH^{ext} , к которому относятся эти участки. То есть в диапазонах pH^{loc} , к которым относятся эти параллельные участки, ход кривых титрования также как и **ГК** обусловлен лишь этим изменением. В том же случае, когда параллельность хода кривых нарушается, следует говорить о влиянии на NP не только изменения pH^{ext} , но

и изменений, происходящих с поверхностью материала. Расстояние между этими кривыми, имеющими соответствующие pK_a , может быть обозначено как ΔpK_a^{el} , численное значение которого определяется зарядом и потенциалом поверхности (Ψ), который принято определять по формуле (3.5). Значения сдвигов pK_a (ΔpK_a^{el}) НР R1 в исследуемых ксерогелях и КМ на их основе относительно $ГК$ НР определялись из кривых ЭПР титрования этого НР в исследуемых системах и в водном растворе в диапазоне pH^{ext} , в пределах которого кривые идут параллельно.

Результаты расчетов рН-чувствительного параметра f , % и электрического потенциала вблизи поверхности ксерогеля SiO_2 и КМ (φ) на его основе приведены в см. таблицу 5.3, а вычислений электрического потенциала вблизи положительно и отрицательно заряженной поверхности TiO_2 и ZrO_2 и КМ с ПЦ на их основе ($\varphi_{+/-}$) – в см. таблицу 5.4.

Таблица 5.3 – Значения ΔpK_a и φ в исследуемых ксерогеле SiO_2 и КМ с ПЦ на его основе (см. рисунок 5.13).

Образец	f , % ± 5	$\Delta pK_a \pm 0,1$	$\varphi \pm 6$, мВ
Ксерогель SiO_2	80,0	+0,7	-41 (φ_1)
	17,3	+0,4	-24 (φ_2)
	5,0	+0,3	-22 (φ_3)
Ксерогель SiO_2 , модифицированный ПЦ $SiO_2(58\%):$ ПЦ	80,0	+0,2	+12 (φ_4)
	17,3	+1,0	+24 (φ_5)
Ксерогель SiO_2 , модифицированный $Cu^{2+}(c_{Cu^{2+}} = 0,44$ ммоль Cu^{2+} / г. $SiO_2)$	80,0	+0,4	+24 (φ_6)
	17,3	+0,7	+41 (φ_7)

Таблица 5.4 – Электрический потенциал вблизи поверхности исходных ксерогелей TiO_2 и ZrO_2 и КМ с ПЦ на их основе (см. рисунок 5.12, 5.14)*.

Образец	pK_{a1} $\pm 0,08$	$pK_{a2} \pm 0,08$	ΔpK_{a1} $\pm 0,08$	$\varphi_1 \pm 6$, мВ	$\Delta pK_{a2} \pm 0,08$	$\varphi_2 \pm 6$, мВ

TiO ₂	5,75	4,17	0,41	-24	+0,41	-24
TiO ₂ : ПЦ (30%)	5,68	4,10	0,34	-20	+0,34	-20
TiO ₂ : ПЦ (47%)	5,58	4,00	0,24	-14	+0,24	-14
TiO ₂ : ПЦ (57%)	5,10	3,58	-0,24	+14	-0,18	+10
ZrO ₂	6,58	4,43	1,12	-65	+0,83	-48
ZrO ₂ : ПЦ (18%)	6,27	4,23	0,81	-47	0,63	-36
ZrO ₂ : ПЦ (40%)	6,05	3,86	0,61	-35	0,26	-15
ZrO ₂ : ПЦ (52%)	5,37	3,49	-0,09	5	-0,11	+6

* pK_{a1} (pK_{a2}) – константа ионизации в непротонированной форме (протонированной), ΔpK_{a1} (ΔpK_{a2}) – сдвиг pK_a НР в образце относительно такового в водном растворе НР, обусловленный возникновением электрического потенциала на его поверхности в непротонированной форме (протонированной), φ_1 (φ_2) – электрический потенциал в непротонированной форме (протонированной).

Сопоставление кривых ЭПР титрования НР R1 в ксерогеле SiO₂ и в КМ с ПЦ на его основе с **ГК** позволяет выделить на них несколько характерных участков (см. рисунок 5.13, см. таблицу 5.3).

В случае непротонированной формы исходного ксерогеля SiO₂ значение φ_1 , соответствующее ΔpK_{a1} , оказалось равным -41 мВ. Ниже горизонтального участка, обусловленного титрованием функциональных групп ксерогеля SiO₂, по мере уменьшения pH^{ext} заряд и потенциал поверхности становятся менее отрицательными ($\varphi_2 = -24$ мВ при $f = 17,3\%$). Дальнейшее снижение pH^{ext} приводит к связыванию избыточных ионов Н⁺ неподеленной парой электронов атома кислорода силанольной группировки, приводя к присоединению дополнительного количества этих ионов отрицательно заряженной поверхностью ксерогеля SiO₂, что незначительно уменьшает потенциал поверхности ($\varphi_3 = -22$ мВ).

Модификация поверхности SiO₂ ПЦ и ионами Cu²⁺ приводит к сдвигу кривых ЭПР титрования НР R1 в соответствующих образцах левее **ГК**, что означает, что медленно движущиеся НР, находясь максимально близко к поверхности образцов,

оказываются чувствительны к положительному потенциалу их поверхности даже в случае образца с ПЦ. В последнем случае данный факт может быть объяснен предпочтительным расположением НР в местах нахождения ПЦ в КМ. Как известно [369] (см. рисунок 5.9), для ПЦ был зафиксирован положительный заряд во всем диапазоне pH^{ext} . В таблице 5.3 также приведены потенциалы поверхности модифицированных материалов (φ_{4-7}), измеренные в месте локализации НР при $f = 17,3\%$ и 80% (φ_{4-7} , ΔpK_{a4-7}). Полученные данные отражают факт увеличения φ по знаку и величине в ряду $SiO_2 - SiO_2$ (58%): ПЦ - SiO_2 с Cu^{2+} ($c_{Cu^{2+}} = 0,44$ ммоль Cu^{2+} / г. SiO_2). Изменение заряда поверхности в исследованных образцах по данным медленно движущихся НР также повлияло на способность функциональных групп протонироваться и депротонироваться вблизи их поверхности и на кажущиеся значения pK_a функциональных групп с тенденцией к их увеличению в выше приведенном ряду.

Измерение электрического потенциала вблизи поверхности (φ) вполне согласуется с имеющимися в литературе оценками значений этих величин [327]. Обращает на себя внимание тот факт, что для TiO_2 и КМ на его основе кривые титрования идут строго параллельно (одни и те же значения φ) и в верхней, и в нижней части кривых. Это говорит о неизменности потенциала вблизи поверхности каждого из упомянутых материалов в достаточно широком диапазоне pH^{ext} (см. рисунок 5.12).

Полученные в результате расчета по формуле 3.5. данные подтверждают факт увеличения φ по знаку и по величине в ряду: ZrO_2 (48 %): ПЦ < ZrO_2 (60%): ПЦ < ZrO_2 (82%): ПЦ < ZrO_2 , тенденция роста значений pK_{a1} соответствует данному ряду. Изменение заряда поверхности образца в исследованных образцах влияет на способность функциональных групп протонироваться и депротонироваться. Однако, следует отметить, что для серии образцов на основе диоксида циркония при низких значениях pH^{ext} кривые ЭПР титрования отклоняются влево от таковой кривой для исходного в сторону уменьшения абсолютной величины φ . Это означает, что с ростом кислотности среды происходит уменьшение φ . Данное явление может быть вызвано тем, что на НР влияет не только изменение pH^{ext} , но и изменения, происходящие с композиционным материалом.

Полученные экспериментальные данные для исследуемых систем на основе ксерогелей диоксидов титана и циркония (исходные, модифицированные порошковой

целлюлозы и ионами Cu (II)) могут служить необходимой базой для оптимизации условий проведения рН – чувствительных адсорбционных и каталитических процессов с использованием КМ в качестве катализаторов или адсорбентов с определенными pH^{loc} и электрическим потенциалом поверхности.

Варьированием содержания целлюлозы в композициях и pH^{ext} можно регулировать значения pH^{loc} , также как и электрический потенциал поверхности в широком диапазоне.

Такая информация необходима для оптимизации условий проведения рН-чувствительных адсорбционных и каталитических процессов посредством выбора КМ в качестве катализатора или адсорбента с определенным pH^{loc} и определенной величиной электрического потенциала поверхности.

5.2.2 Гибридные органо-неорганические системы на основе оксидов элементов, хитозана и целлюлозы в отсутствие и присутствии ионов Co^{2+} [370]

Гибридные органо-неорганические системы (SiO_2 , Al_2O_3 , микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ)) – хитозан были получены по следующей схеме (см. рисунок 5.15).

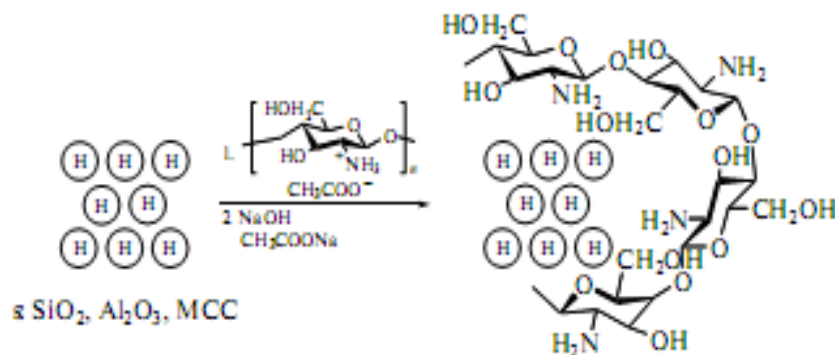


Рисунок 5.15 – Схема получения гибридных органо-неорганических материалов на основе SiO_2 , Al_2O_3 , целлюлозы (МКЦ- микроцеллюлозы) и хитозана.

Использование в качестве носителей гибридных органо-неорганических материалов позволяет создавать специфическую поверхность носителя, способную к более сильному удерживанию металлической составляющей каталитической системы.

Наличие на поверхности носителя биополимера, способного к высокой координации ионов металлов, необходимо для их более прочного закрепления на металлсодержащих композитах. Такую роль выполняет хитозан на поверхности неорганических (SiO_2 , Al_2O_3) и органических (МКЦ) носителей.

Поскольку полученные гибридные системы должны быть электронейтральными, мы должны предположить, что в случае SiO_2 носитель, будучи слабой кислотой, образует ионную связь с аминогруппой хитозана. В случае Al_2O_3 такая же ситуация возможна, но некоторые amino- и гидроксильные группы хитозана участвуют в комплексообразовании с алюминием. В случае МКЦ взаимодействие происходит через водородные связи.

Был проведен элементный анализ полученных гибридных материалов, который приведен в таблице 2.3 (глава 2). Элементный анализ поверхности материалов показал, что хитозан не полностью ее покрывает, оставляя часть функциональных групп на поверхности носителя свободными.

Методом ЭПР спиновых зондов – рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) было проведено более детальное исследование строения поверхности гибридных систем с изучением электроповерхностных и кислотно-основных свойств.

5.2.2.1 Влияние введения хитозана на заряженность поверхности и кислотно-основные свойства гибридных органо-неорганических материалов и микрокристаллической целлюлозы (МКЦ) [370]

Спектры ЭПР НР R1 в гибридных системах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – хитозан содержали только изотропный сигнал, хотя и незначительно уширенный ($\tau_c \sim 10^{-10}$ с) по сравнению с триплетом узких линий спектров (проверить) ЭПР НР R1 в растворе ($\tau_c \sim 10^{-11}$ с) (спектры ЭПР подобны спектрам на рисунке 5.1), в то время как нами наблюдалась суперпозиция изотропного и анизотропного сигналов в спектре ЭПР НР R1 в системе SiO_2 -хитозан подобно упоминаемым нами материалам на основе SiO_2 (см. рисунок 5.2). В последнем случае нами анализировался только изотропный сигнал. Он указывал на отсутствие ковалентных связей между НР и поверхностью гибридной системы и нахождение этого НР во внутреннем объеме этой системы вблизи ее поверхности.

На основании анализа ЭПР спектров НР R1 в гибридной системе $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -хитозан ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-X}$) было обнаружено незначительное увеличение поверхностного отрицательного заряда, что подтверждается смещением кривой титрования НР вправо относительно градуировочной кривой (**ГК**) НР R1 и кривой его титрования в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. рисунок 5.16). Кривые титрования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – хитозан идут непараллельно градуировочной кривой при низких значениях pH из-за постепенного растворения частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в слабокислых средах, как было отмечено при исследовании образцов, содержащих алюминат-ионы [2, 335, 340].

Для системы SiO_2 – хитозан ($\text{SiO}_2\text{-X}$) кривая титрования НР в диапазоне высоких pH^{ext} в пределах горизонтального участка кривой титрования для силандиольных групп накладывается на соответствующую кривую для SiO_2 (см. рисунок 5.17). Соответственно, мы можем утверждать, что в этой области pH^{ext} поверхность образцов имеет одинаковый заряд в независимости от того имеет место осаждение хитозана или нет. При уменьшении pH^{ext} ниже 6 кривая титрования для $\text{SiO}_2\text{-X}$ несколько смещается вправо, относительно соответствующей для SiO_2 , указывая на определенную отрицательную подзарядку поверхности. Горизонтальное плато на кривой титрования для силанольных групп располагается ниже в случае системы $\text{SiO}_2\text{-X}$ (pH^{ext} 4,5÷5), а значение pK_a для силанольных групп в присутствии хитозана незначительно уменьшается. Аналогичное изменение данного параметра наблюдалось при модификации поверхности мезопористых молекулярных сит (ММС) на основе SiO_2 , алюминат- и борат- ионами (глава 4, рисунок 4.10). Ниже горизонтального плато, отражающего титрование силанольных групп при $pH^{ext} < 4,2$ кривые титрования систем SiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-X}$ снова накладываются друг на друга, что указывает на одинаковый заряд поверхности.

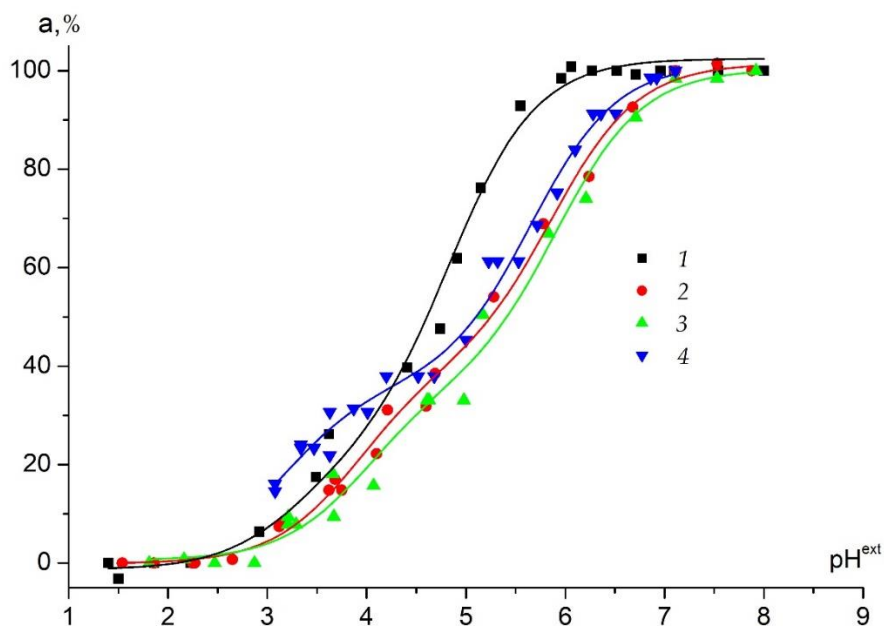


Рисунок 5.16 – Кривые титрования HP R1 в водном растворе (■) и вблизи поверхности Al_2O_3 (●), гибридной системы Al_2O_3 – хитозан (▲) и гибридной системы Al_2O_3 – хитозан - Co^{2+} (▼) при 293 К; $a, \% = (a - a_{NRH^{++}})/(a_{NR} - a_{NRH^{++}}) \times 100\%$ (3.9).

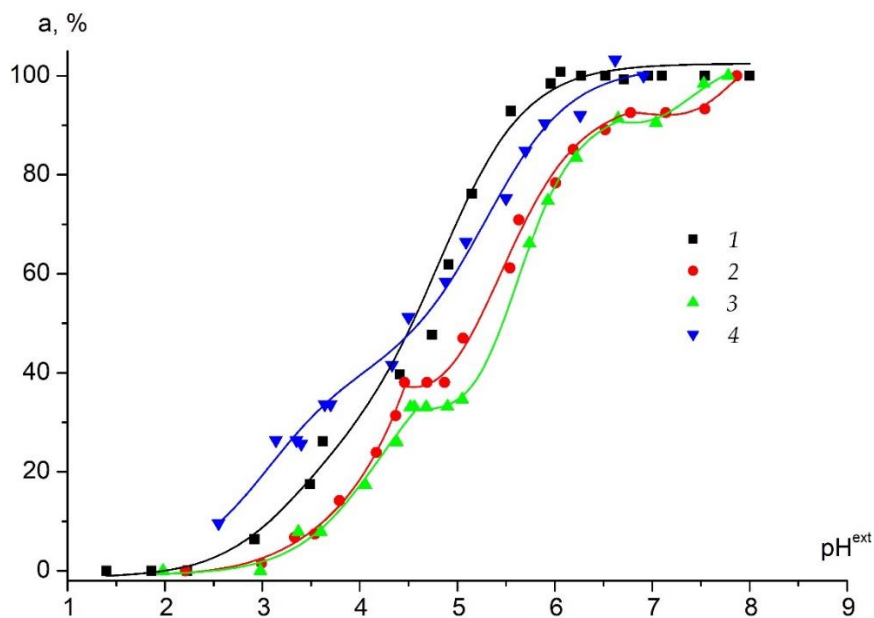


Рисунок 5.17 – Кривые титрования HP R1 1) в водном растворе (■) и вблизи поверхности SiO_2 (●), гибридной системы SiO_2 – хитозан (▲) и гибридной системе SiO_2 – хитозан - Co^{2+} (▼) при 293 К. $a, \% = (a - a_{NRH^{++}})/(a_{NR} - a_{NRH^{++}}) \times 100\%$ (3.9).

Осаждение хитозана на МКЦ приводит к сдвигу кривой ЭПР титрования вправо относительно как градуировочной кривой (ГК), так и кривой ЭПР титрования HP в

исходном образце МКЦ (см. рисунок 5.18), что указывает на отрицательную «подзарядку» поверхности, как и в случае Al_2O_3-X и SiO_2-X . Особенностью данного носителя является изменение заряда поверхности при осаждении хитозана с положительного для МКЦ на отрицательный для системы МКЦ–хитозан (МКЦ–Х). Причем, закономерность изменения заряженности поверхности с уменьшением pH^{ext} , отмеченная для МКЦ, сохраняется и в случае осаждения на нее хитозана. Из рисунка 5.18 видно, что, изменяясь симбатно с кривой, характерной для исходной МКЦ, кривая ЭПР титрования МКЦ–Х в диапазоне $pH^{ext} \leq 4,5$) практически накладывается на ГК.

Следовательно, в этом диапазоне рН потенциал поверхности системы МКЦ–Х близок к нулю.

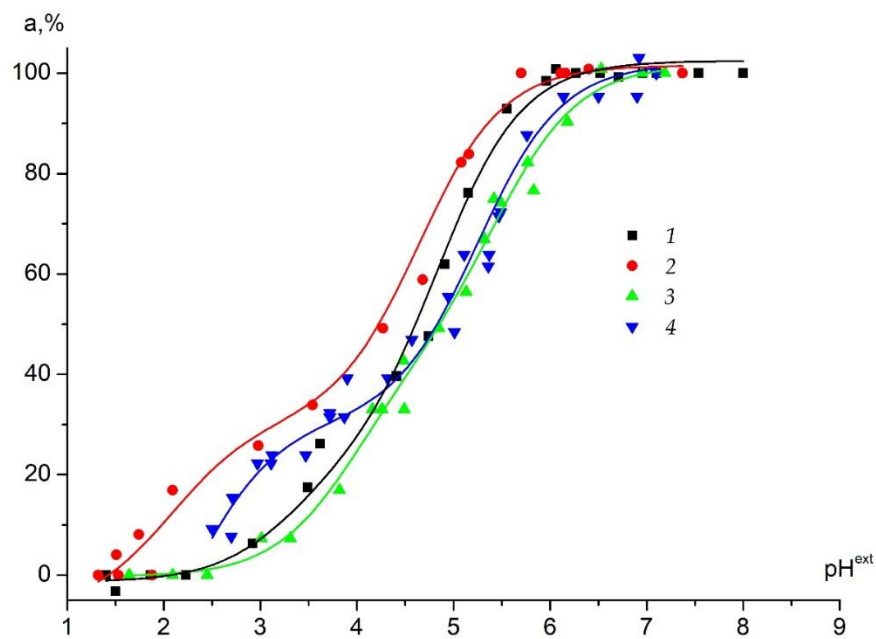


Рисунок 5.18 – Кривые титрования НР R1 1) в водном растворе (■) и вблизи поверхности МКЦ (●), гибридной системы МКЦ– хитозан(▲) и гибридной системы МКЦ– хитозан - Co^{2+} (▼) при 293 К. $a, \% = (a - a_{NRH^{++}})/(a_{NR} - a_{NRH^{++}}) \times 100\%$ (3.9).

Таким образом, вне зависимости от характера подложки, осаждение хитозана на ней всегда сдвигает кривую титрования радикала вблизи поверхности гибридного материала вправо, т.е. приводит к отрицательной «подзарядке» поверхности. Причем, если в случае неорганических подложек покрытие хитозаном приводит к относительно небольшим

изменениям потенциала поверхности, то в случае МКЦ эти изменения оказываются столь большими, что даже меняют знак заряда поверхности.

Некоторые различия в ходе кривых ЭПР титрования НР в хитозан-содержащих композитных материалах на неорганических подложках в области высоких pH^{ext} могут объясняться близкими значениями pK_a силандиольных групп подложки SiO_2 ($pK_a = 6.5 \div 6.8$) и хитозана ($pK_a = 6,42$) [382]. Так, при понижении pH^{ext} аминогруппы хитозана или силандиольные группировки подложки SiO_2 протонируются и формируют водородную связь друг с другом. В результате, заряженность поверхности исходной подложки и гибридного материала совпадают. По мере дальнейшего протонирования как силандиольных, так и аминогрупп, происходящего в одном и том же диапазоне значений pH^{ext} , такое взаимодействие между ними становится невозможным и заряд поверхности гибридного материала SiO_2-X становится несколько отрицательнее, по сравнению с SiO_2 . Это полностью согласуется с взаимным расположением кривых ЭПР титрования НР для Al_2O_3 и Al_2O_3-X . Следует подчеркнуть, что pK_a диссоциации гидроксильных групп Al_2O_3 выше и не попадает в зону чувствительности использованного в работе радикала. Осаждение хитозана на МКЦ разрушает ее на более мелкие частицы (см. таблицу 2.4, глава 2). К этому эффекту приводит, по-видимому, изменение заряда поверхности с положительного на отрицательный. Размеры молекул хитозана значительно меньше размеров частиц МКЦ, поэтому возникающий отрицательный заряд усиливает «расталкивание» внутри больших частиц МКЦ, отрывает их друг от друга и, таким образом, увеличивает общую площадь поверхности материала. Хитозан, в данном случае, выступает в роли дезагрегирующего ПАВ. В ситуации с неорганическими подложками, при покрытии их поверхности хитозаном частицы, наоборот, несколько увеличиваются в размерах и, соответственно, площадь их поверхности уменьшается (см. таблицу 2.4, глава 2). В результате, хитозан по отношению к неорганическим подложкам показывает свойства слабо агрегирующего ПАВ. Для аминогрупп хитозана pK_a составляет 6,42 [382]. Следовательно, в исследуемой области $pH^{ext} \leq 6$ молекулы биополимера должны быть заряжены положительно за счет образования аммонийных групп – NH_4^+ . Если бы молекулы хитозана адсорбировались на поверхности неорганических оксидов таким образом, чтобы протонированные аминогруппы оказались сверху на поверхности

материала, то такая адсорбция оказала бы влияние на кривые ЭПР титрования модифицированных образцов и привела бы к сдвигу кривой титрования влево относительно кривых ЭПР титрования НР в случае исходных оксидов. Так как этого не происходит, то можно предположить, что изначально при получении гибридного материала аминогруппы хитозана образуют слабые водородные или Ван дер Ваальсовы связи с функциональными группами подложек (органических и неорганических), что приводит к такому расположению молекул хитозана на поверхности подложек, при котором аминогруппы в глюкозаминовых кольцах ориентированы в сторону подложки.

Таким образом, анализ поверхностей гибридных органо-неорганических систем путем оценки их кислотно основных свойств с помощью рН зондов на основе нитроксильных радикалов позволил не только характеризовать заряд поверхности, но и выявлять закономерности изменения ее свойств при дальнейшем модифицировании. Дополнительно данный метод позволяет качественно оценить процессы структурообразования гибридных систем.

5.2.2.2 Кислотно-основные и электроповерхностные свойства гибридных материалов, модифицированных ионами кобальта Co^{2+} [368]

Наличие на поверхности носителя полимера, способного к высокой координации ионов металлов, необходимо для их более прочного закрепления на металлсодержащих композитах. Такую роль выполняет хитозан на поверхности неорганических (SiO_2 , Al_2O_3) и органических (МКЦ) носителей. Сорбцию ионов Co (II) проводили из водно-этанольного раствора (см. рисунок 5.19). Состав полученных композитов характеризовали элементным анализом. Как следует из полученных данных, сорбционная способность гибридных систем по отношению к ионам Co (II) различна и уменьшается в ряду подложек $\text{SiO}_2 > > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{МКЦ}$. Следует предположить, что в этом случае оказывает влияние различие в механизме связывания ионов Co (II) разными носителями, так как их поверхность покрыта функциональными группами хитозана.

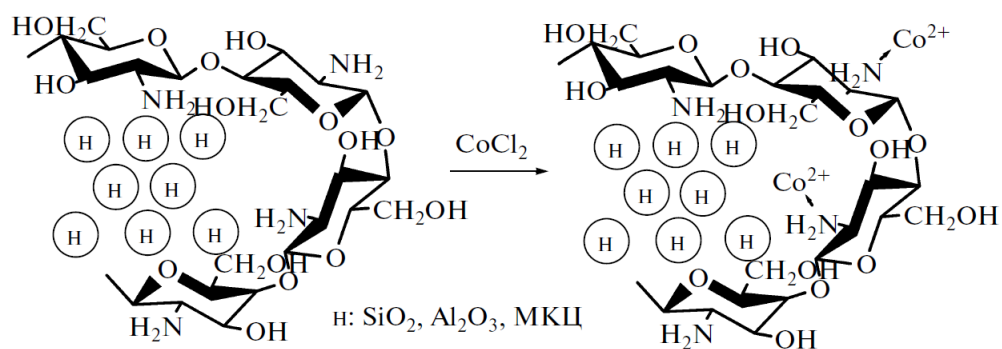


Рисунок 5.19 – Схема получения кобальтсодержащих гибридных систем, н – носитель [368].

Как следует из данных элементного анализа, хитозан на поверхности носителя выступает в роли комплексообразователя, при этом практически все аминогруппы вовлекаются в координацию ионов кобальта (соотношение $\text{Co} : \text{NH}_2 = 1 : 1 \div 1,5$). В случае системы Al_2O_3 –хитозан (Al_2O_3 –X) часть аминогрупп не участвует в комплексообразовании, но соотношение $\text{Co} : \text{Cl}$ соответствует составу исходной соли, что обеспечивает координационный механизм связывания ионов $\text{Co}(\text{II})$ (см. рисунок 5.20). В случае системы SiO_2 –хитозан (SiO_2 –X) соотношение $\text{Co} : \text{Cl}$ соответствует ~ 1 . Необходимость соблюдения электронейтральности получаемых композитов требует предположить, что в этом случае носитель, являясь слабой кислотой, в том числе выполняет координационную роль по отношению к Co^{2+} в соответствии с ковалентным механизмом связывания ионов кобальта (см. рисунок 5.20). В случае системы МКЦ–хитозан (МКЦ–X) ионы металла сорбируются в виде основной соли, а гидроксильные группы на поверхности обеспечивают более слабое, по сравнению с Al_2O_3 , координационное связывание.

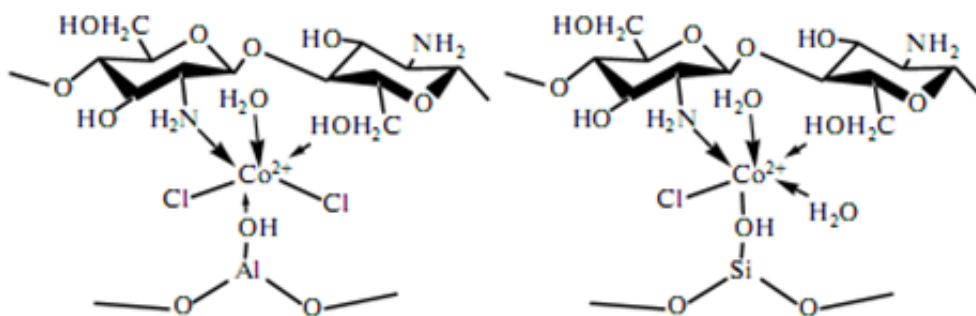


Рисунок 5.20 – Схема механизма связывания Co(II) гибридными системами [368].

Элементный анализ поверхности показывает, что во всех материалах хитозан неполностью ее покрывает, оставляя часть функциональных групп на поверхности подложки свободными.

Более детальное строение поверхности композитов характеризовали путем исследования ее кислотно-основных свойств с помощью спектроскопии ЭПР нитроксильных радикалов (НР), использованных в качестве рН-зондов.

Кривые ЭПР титрования НР на поверхности кобальтсодержащих систем представлены на рисунках 5.16-5.18, по сдвигу которых относительно *ГК* вправо или влево можно судить о заряде поверхности – отрицательном или положительном соответственно, а также можно получить информацию о pH^{loc} вблизи их поверхности (глава 3-4) [327].

Использованная нами методика введения ионов Co (II) в гибридные материалы из этанольных растворов приводит, по-видимому, к формированию на поверхности этих материалов осадков основного хлорида кобальта или хлоридно-алкоголятных мицелл. В случае гибридных систем Al_2O_3-X (см. рисунок 5.16) и МКЦ- X (см. рисунок 5.18) кривые титрования кобальтсодержащих материалов при $pH^{ext} > 5$ незначительно сдвинуты влево относительно кривых титрования исходных образцов. Следовательно, осаждение основного $CoCl_2$ на поверхности этих материалов не приводит к изменению знака заряда поверхности, но немного изменяет его величину. Это обеспечивается эффективной нейтрализацией положительного заряда Co(II) отрицательными хлорид- и гидроксид-ионами. Для подтверждения указанной гипотезы приведем литературные данные

исследования сорбции ионов Co^{2+} хитозаном из водных растворов и характера взаимодействия металлоцентра с аминогруппами хитозана. Согласно [383], максимальная адсорбция при увеличении pH начинает уменьшаться за счет образования гидроксокомплексов кобальта. Обнаруженная в работе [384] максимальная сорбция ионов кобальта хитозаном в области pH 6÷8 хорошо согласуется с данными [383] и обусловлена формированием фазы $\text{Co}(\text{OH})_2$ или плохо растворимых основных солей, но химического взаимодействия с аминогруппами хитозана в этом случае не происходит [385].

Иначе себя ведет система $\text{SiO}_2\text{-X}$. Кривая ЭПР титрования модифицированного кобальтом образца (см. рисунок 5.17) даже при самых высоких значениях исследованных pH^{ext} существенно сдвигается влево относительно кривой титрования НР исходного образца, хотя и остается справа от **ГК**. Следовательно, осаждение хлоридно-гидроксильных мицелл $\text{Co}(\text{II})$ сразу приводит к существенному снижению отрицательного заряда поверхности системы $\text{SiO}_2\text{-X}$. Возможно, что особенный ход кривой титрования системы III ($\text{SiO}_2\text{-X-Co}^{2+}$) связан с изначально меньшим содержанием ионов Cl^- в мицеллах кобальта ($\text{Co} : \text{Cl} = 1 : 1$), т.е. с бóльшим содержанием OH^- . Вероятно также, что кислотные центры поверхности SiO_2 (силанольные группы) принимают участие во взаимодействии с осаждающимися на поверхности частицами основного хлорида кобальта, замещая часть Cl^- ионов. В обоих случаях кривая ЭПР титрования должна сдвигаться влево из-за нейтрализации отрицательного заряда поверхности. Таким образом, при исследовании образцов в водной среде при высоких pH^{ext} происходит некоторая перестройка образовавшихся при синтезе Co^{2+} -содержащих систем, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-X-Co}^{2+}$ и МКЦ- X-Co^{2+} $\text{SiO}_2\text{-X-Co}^{2+}$ (I–III) путем первоначальной гидратации поверхности с последующим гидролизом и в результате формированием коллоидных частиц на основе хлоро-гидроксокомплексов $\text{Co}(\text{II})$.

При достижении $\text{pH}^{\text{ext}} \leq 5$ для всех исследованных систем I–III сформировавшиеся мицеллы хлорогидроксокомплексов $\text{Co}(\text{II})$ начинают растворяться. Действительно, зависимость сорбции ионов кобальта от **pH** [383] показывает, что максимальная адсорбция при $\text{pH} < 5$ начинает снижаться, а ионы Co^{2+} существуют в растворе в виде аквакомплексов [385]. Последние сорбируются хитозаном за счет первичных аминогрупп и заряжают поверхность образца положительно, что проявляется в сдвиге кривых ЭПР

титрования НР в системах I–III (см. рисунок 5.18, 5.16 и 5.17) влево относительно соответствующих кривых для исходных образцов и *ГК*. Дальнейшее понижение pH^{ext} приводит к нейтрализации OH^- групп и, следовательно, к неизменности pH^{loc} при изменении pH^{ext} . Это проявляется в наличии почти горизонтального участка (плата) на кривой ЭПР титрования НР R1 в этих системах. Значение pH^{loc} в случае системы III меньше, чем в случае I и II из-за того, что часть OH^- групп замещена на остатки кремневой кислоты. Изначально при высоких pH^{ext} ионы Co^{2+} приводят к бóльшему снижению отрицательного заряда поверхности в случае системы III, и поэтому их переход в координированную NH_2 группами хитозана форму при понижении pH^{ext} проявляется в заряде этой поверхности в меньшей степени. Полученные результаты свидетельствуют об участии аминогрупп хитозана в комплексообразовании с ионами Co^{2+} . Следовательно, при взаимодействии гибридных материалов с кобальтсодержащим раствором, по крайней мере, часть аминогруппы глюкозаминовых колец хитозана начинают располагаться снаружи, чтобы выступить в качестве лигандов. Таким образом, полученные данные всецело характеризуют строение поверхности кобальтсодержащих гибридных систем, в том числе, особенности строения в зависимости от использованного носителя и pH^{ext} среды. Это позволяет исследовать влияние различных факторов при использовании синтезированных гибридных систем в качестве гетерогенных катализаторов реакции трансформации терминальных алкенов на примере октена-1 (показано в главе 7).

5.3 Электроповерхностные свойства наноразмерных и нанопористых оксидных материалов по данным спиновых рН меток

Для объектов, имеющих развитую поверхность, можно выбрать условия, при которых рН-чувствительные НР будут регистрировать заряд на поверхности и потому позволят измерить электрический потенциал поверхности. Информация о электрическом поверхностном потенциале (*SEP*) будет необычайно важна для описания подобных объектов, так как *SEP* коррелирует напрямую с их активностью в разнообразных химических процессах [376, 386]. Измерение конкретных величин поверхностного

потенциала позволит открывать новые свойства объектов с развитой поверхностью и прогнозировать новые области их применения [94, 387].

Интереснейшими классами объектов, обладающих вышеуказанными особенностями, являются наноструктурированные оксидные материалы и мембраны на основе анодного оксида алюминия (ААО). Они являются новыми перспективными материалами в различных областях науки и техники (см. главу 1.1.3). Для определения *SEP* таких материалов принципиально важно знать расстояние, на котором мы измеряем эту величину т.е., расстояние НР от поверхности. Для этого нужно использовать рН-чувствительные НР не как зонды, а как метки, ковалентно связывая их с исследуемой поверхностью с помощью “цепи” известной длины. Это позволит, используя уравнения электротехники, провести расчет электрического потенциала поверхности наночастиц. Об успешной реализации такого подхода сообщалось в работах [139, 145, 146, 388, 389]. Проведя измерения с помощью ковалентно связанного с human serum albumin рН-чувствительного НР, авторы [388] рассчитали поверхностный потенциал при нулевой ионной силе. Для моющего средства (sodium dodecyl sulfates (SDS)) эта величина определена в [146]. Авторы статьи [389] измеряли поверхностный потенциал наночастиц золота, обработанных тиопропином на разных расстояниях от поверхности, варьируя длину углеводородного «мостика» между «пришитым» атомом серы и рН-чувствительным радикалом [146].

Таким образом, литературные данные свидетельствуют, что метод спиновых рН меток может быть применен к наноразмерным оксидным материалам с целью исследования их поверхностных свойств и, в частности, электрического потенциала поверхности (Ψ или *SEP*).

В данном подразделе исследован электрический потенциал поверхности для гидратированных наноструктурированных SiO₂ и ААО мембран с помощью рН-чувствительных радикалов R-Br (НР R4) и R-Cl (НР R5) в качестве спиновых меток [209, 226, 227].

Возможность исследования потенциала поверхности наноразмерных оксидных материалов с помощью рН-чувствительных радикалов как спиновых меток тесно связана с выбором оптимального способа спинмечения поверхности нанооксидов. Оптимальное

модифицирование поверхности НР, в нашем понимании должно обеспечивать образование прочной ковалентной связи НР с поверхностью и получение хорошо симулированных спектров ЭПР НР с целью определения из них соответствующих рН- и потенциало-чувствительных параметров.

5.3.1.1 Наноструктурированный оксид кремния

Спектр ЭПР НР R4, ковалентно связанного с поверхностью наноструктурированного SiO₂, представляет собой суперпозицию двух сигналов (см. рисунок 5.21): от быстродвижущихся (с временами корреляции $\tau_c \sim 10^{-10}$ с (изотропный уширенный спектр – сигнал 1) и НР, иммобилизованных вблизи поверхности наночастиц с $\tau_c \sim 10^{-7} \div 10^{-8}$ с (анизотропный спектр – сигнал 2).

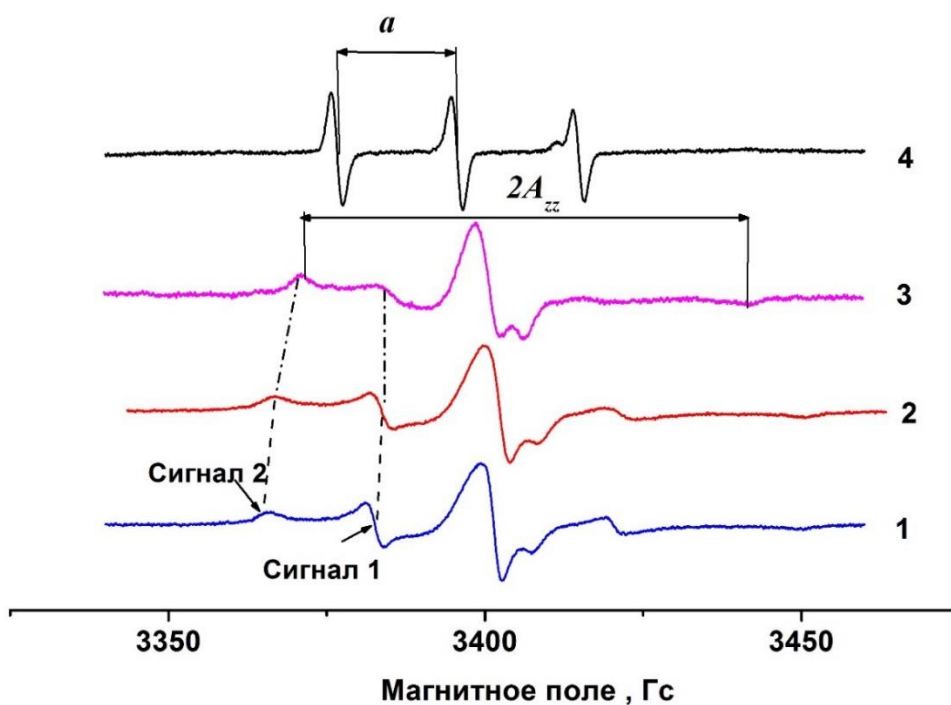


Рисунок 5.21 – Спектры ЭПР НР R4 в буферном водном растворе с рН 5,96 (4) и ковалентно-связанного с поверхностью наноструктурированного SiO₂ через аминопропилэтоксисилан (АПТЭС) (SiO₂ : НР (по массе) =200 мг : 2 мг), используя способы спинмечения 1(1), 2(2) и 3(3) при pH^{ext} =6,04, 6,09 и 6,1, соответственно. Сигналы

1 и 2 являются соответственно сигналами, даваемыми быстро и медленно движущимися НР [202]. Способы спинмечения приведены в главе 2 (п. 2.1.6).

Сравнение вида спектров «быстродвижущихся радикалов» в водном растворе (см. рисунок 5.21, спектр 4) и ковалентно-связанных с поверхностью (см. рисунок 5.21, сигнал 1 в спектрах 1 и 2) указывает на то, что последние связаны с поверхностью, однако находятся от нее на достаточном удалении. Они прецессируют вокруг оси, проходящей через цепь, связывающую их с поверхностью, и могут располагаться перпендикулярно к поверхности или под некоторым углом от перпендикуляра. Наоборот, НР, дающие сигнал 2, очень близко прилегают к поверхности наночастиц из-за чего их движение очень заторможено. «Пришитые» молекулы радикала располагаются на поверхности наночастиц далеко друг от друга, что проявляется в отсутствии уширения сигналов 1 за счет диполь-дипольного взаимодействия между радикалами при использованных нами массовых соотношениях SiO₂: НР. При отсутствии диполь-дипольного взаимодействия между радикалами, расстояние между соседними молекулами радикалов, должно быть порядка 3 нм или больше [136]. Из рисунка 5.21 (спектры 1,2 и 3) видно, что различные методики синтеза оказывают влияние на вид ЭПР спектров ковалентно связанных НР, а именно, на соотношение сигналов 1 и 2.

Методика применения рН чувствительных радикалов для измерения электрического потенциала вблизи поверхности частиц, также как и кислотности внутри пор неорганического твердого тела [192, 199, 327] основана на изменении рН чувствительных параметров ЭПР спектров (Глава 2) при изменении pH^{ext} . Варьирование с помощью буферной смеси pH суспензии наночастиц SiO₂ спин-меченных по методике 1 и 2 показало, что ни параметр a , ни параметр f , не меняются в результате изменения рН омывающего частицы SiO₂ водного раствора (pH^{ext}). То есть, НР, «пришитый» этими способами на поверхности нано- SiO₂, не чувствует изменения pH^{ext} (см. рисунок 5.22, кривая 2).

Мы считаем, что исследованные спин-меченные частицы, полученные методами 1 и 2, начинают обладать собственными буферными свойствами и, в результате, кислотность вблизи НР при изменении pH^{ext} не меняется. Данный результат имеет

самостоятельное значение, т.к. позволяет предположить, что обработка SiO_2 АПТЭС облегчит спекаемость модифицированных частиц, ввиду амфолитного характера их поверхности, заряд которой не зависит от pH среды и наличия частиц других оксидов с такой же модифицированной поверхностью.

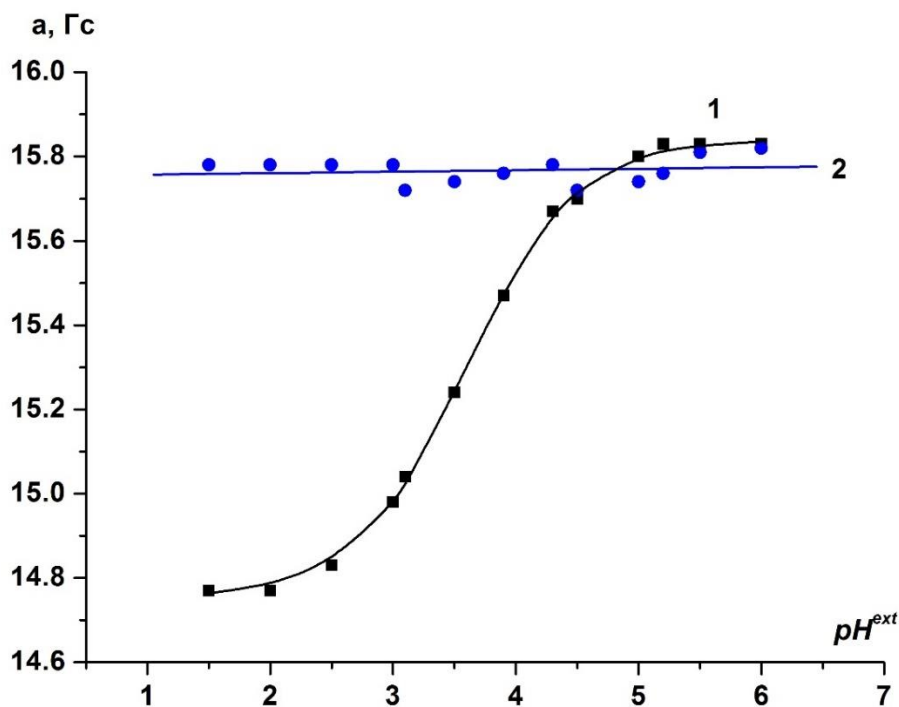


Рисунок 5.22 – Зависимость a в ЭПР спектрах НР R4 : в буферных растворах с $I = 0,1$ (1) и закрепленного на поверхности SiO_2 2 –способом (2), от pH буферного раствора (pH^{ext})[226, 227].

Мы полагаем, что поверхность наночастиц приобретает амфотерные свойства из-за появления группировки вторичного амина в ковалентно-связанном с ней АПТЭС. Для осуществления намеченных целей необходимо было разрушить возникшую буферную систему. Удалить, т.е. целиком закрыть кислотные силанольные и силандиольные функциональные группы SiO_2 теоретически было возможно, но, во-первых, труднодостижимо, а во-вторых, принципиально изменило бы свойства поверхности, которые мы собирались исследовать. Поэтому, необходимо было уменьшить основность аминогрупп АПТЭС. Обработка спин-меченного SiO_2 уксусным ангидридом позволяет

превратить вторичный амин (сильное основание) в третичный амид (очень слабое основание), так как это приведено (глава 2, рис.2.5, схема 3) [226].

Такую обработку спин-меченных образцов будем в дальнейшем называть **3-м способом** их получения. Проведенная обработка привела к значительному изменению вида ЭПР спектра ковалентно-связанных НР (см. рисунок 5.21, спектр 3). Уменьшилась подвижность той части НР, которая давала сигнал быстрого движения с $\tau_c \sim 10^{-9}$ с (см. рисунок 5.21, сигнал 1). В результате, хотя доля данного сигнала осталась практически неизменной, произошло его уширение и поэтому прямое (из спектра ЭПР) измерение параметра a стало невозможно. Мы считаем, что к уменьшению подвижности и, как следствие, уширению сигнала 1 в ЭПР спектре привело «утяжеление якорной цепи» вблизи НР в результате проведенного нами превращения аминокруппы АПТЭС в амидогруппу (глава 2, п.2.1.6, рис.2.5, схема 3). Варьирование рН взвеси меченных наночастиц в воде показало, что параметр $2A_{zz}$ (см. рисунок 5.21, спектр 3) зависит от рН среды и симулирование этих спектров с помощью программы Фрида и др. [136] позволяет построить зависимость расчетного рН-чувствительного параметра f (см.) для сигнала 2 (от медленно-движущихся, от pH^{ext} (см. рисунок 5.23).

Симулирование экспериментальных спектров рН-чувствительного НР R4 теоретическими при варьировании pH^{ext} (3-й способ получения спин-меченных образцов, п. 2.5) позволило построить зависимость доли ковалентно-связанных с поверхностью наночастиц радикалов, испытывающих быстрое движение (q) от pH^{ext} , омывающего наночастицы (см. рисунок 5.24). Из этого рисунка видно, что доля этого сигнала варьируется в диапазоне 32–44% и имеет чашеобразный вид в зависимости от pH внешнего раствора (pH^{ext}). Аналогичные зависимости наблюдались нами внутри наноканалов мезопористых молекулярных сит ([191], глава 3). Мы связываем ход этой зависимости с изменением заряженности радикала и поверхности наночастицы при изменении pH^{ext} .

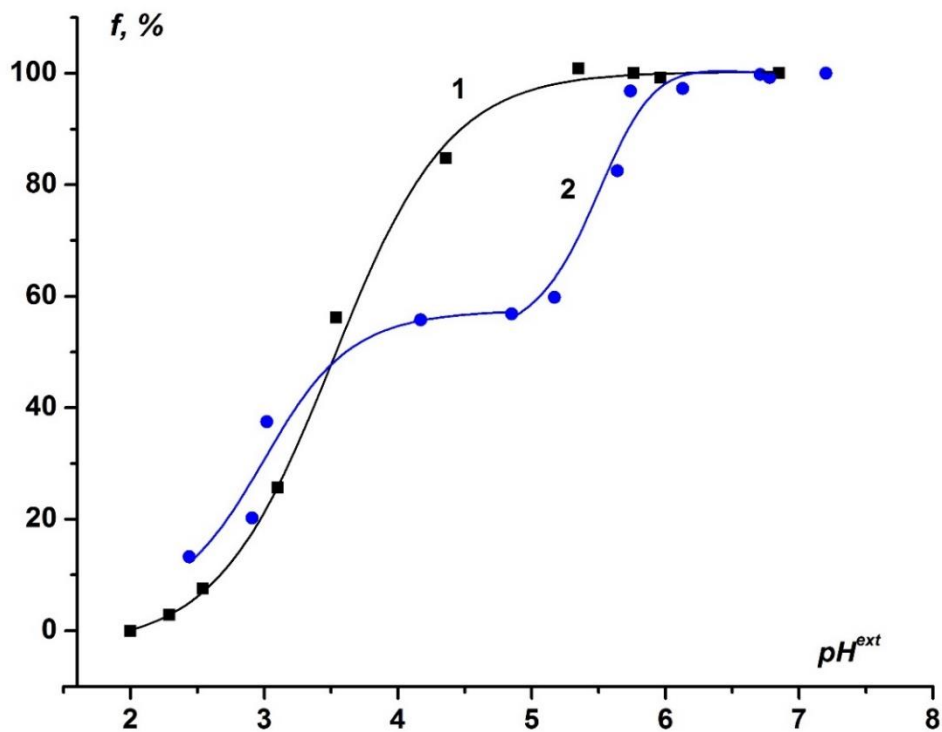


Рисунок 5.23 – Зависимость рН-чувствительного параметра f , рассчитанного из ЭПР спектров НР в буферном растворе (1) и для медленно движущихся молекул НР (2, сигнал 2, см. рисунок 5.21), «пришитых» к поверхности SiO_2 . $f, \% = n_{NR} / (n_{NR} + n_{NRH^+}) \cdot 100\%$, (2.10) где n_{NRH^+} и n_{NR} доли быстродвижущихся НР буферном растворе (1) и медленно движущихся молекул НР, ковалентно-связанного с поверхностью SiO_2 (2), в протонированной и непротонированной формах, соответственно [226].

Его снижение по сравнению с нейтральной средой при уменьшении pH^{ext} может быть связано лишь с постепенным переходом НР в протонированную форму и электростатическим притяжением азота в третьем положении имидазалидинового кольца радикала, заряжающегося положительно за счет протонирования и отрицательно заряженной поверхности частиц наноструктурированного SiO_2 . Отрицательный заряд поверхности SiO_2 в нейтральных и слабо кислых растворах и pK_a функциональных групп в силикагелях, ксерогелях и ММС зарегистрирован нами в [7, 192, 199, 327] и рядом авторов в [374, 390] (главы 3-5).

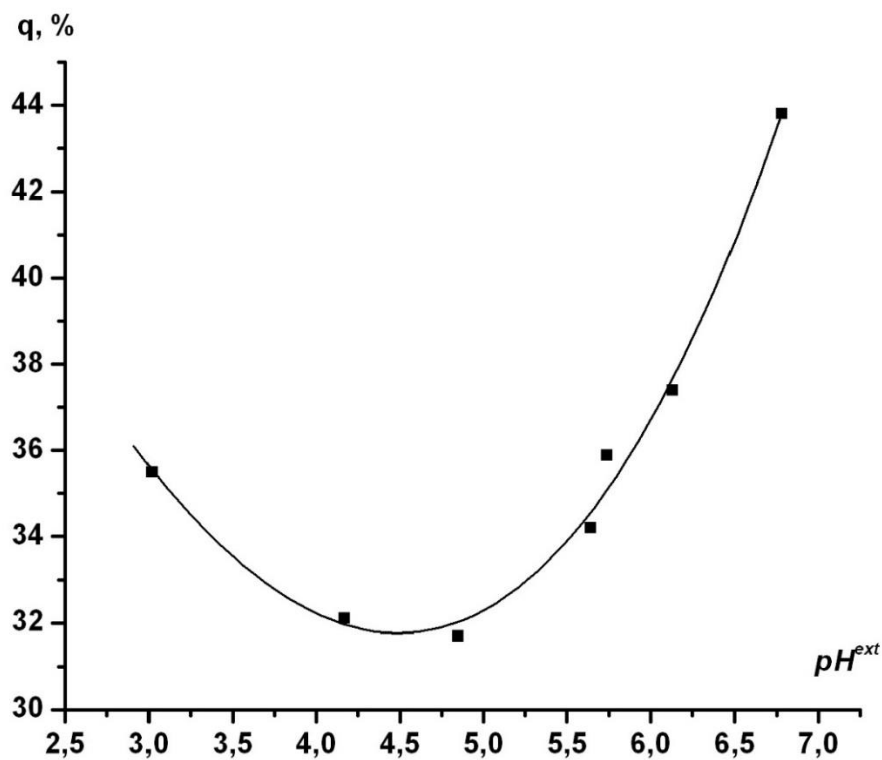


Рисунок 5.24 – Доля быстро движущихся молекул НР R4 ($q, \%$) в полученном 3 – им способом спинмеченом наноструктурированном SiO_2 от pH буферного раствора (pH^{ext}) [227].

Из-за увеличения времени корреляции вращения (τ_c) (замедления движения в шкале τ_c) спиновых меток, испытывающих быстрое движение, экспериментальное измерение зависимости параметра a от pH^{ext} (построение кривой титрования) быстро движущихся меток, ковалентно связанных с поверхностью SiO_2), которая позволила бы напрямую измерить pK_a силанольных групп исследуемых частиц, оказалось невозможно. Поэтому вынуждены искать аналогии и анализировать свои результаты, сопоставляя их с данными других исследователей. НР R4 в водном растворе имеет $pK_a = 3,68$ и pH чувствительность в диапазоне pH от 2,5 до 5 (глава 2). По-видимому, pK_a спиновой метки, «пришитой» к поверхности кремнезема несколько возрастает (непонятно), что обеспечивает сдвиг кривой ее титрования вправо и распространение диапазона чувствительности примерно до pH 6. Именно такой сдвиг в результате закрепления метки на наночастицах золота и на фосфолипидах наблюдали авторы [146, 291, 389]. То есть, начиная с pH 6 или чуть выше,

часть меток при понижении pH внешнего раствора (pH^{ext}) начинает протонироваться (заряжаться положительно) и притягиваться к поверхности кремнезема. В результате, доля меток, участвующих в быстром движении (q), уменьшается. Прохождение параметра q через минимум при pH около 4,5 объясняется соотношением pK_a силанольных групп поверхности и «пришитого» радикала. По мере дальнейшего снижения pH^{ext} «пришитые» НР все более заряжаются положительно, переходя в протонированную форму. Одновременно протонируются силанольные группы и уменьшается отрицательный заряд поверхности наночастиц. Следовательно, сила притяжения положительно заряженных молекул «пришитого» радикала к поверхности частиц ослабевает. При pH^{ext} порядка 3,7 протонирование силанольных групп заканчивается (конец ступеньки на кривой титрования f) (см. рисунок 5.24). Однако известно, что точка нулевого заряда (ТНЗ) для поверхности кремнезема существенно ниже, чем точка полного протонирования силанольных групп [336], поэтому, ход зависимости q от pH^{ext} носит на этом участке такой пологий, затянутый вид. Приблизительно при pH^{ext} 2,5 ÷ 3 поверхность кремнезема имеет нулевой заряд, о чем свидетельствует параллельный ход кривой титрования $f = F(pH^{ext})$ и градуировочной кривой [192]. При этом электростатическое притяжение положительно заряженных молекул радикала и поверхности прекращается и происходит возрастание доли быстродвижущихся молекул q (восстановление их количества, существовавшего до начала их протонирования). Зона рН чувствительности использованного радикала не позволяет исследовать меньшие значения рН, когда поверхность кремнезема должна приобрести слабый положительный заряд и начать отталкивать положительно заряженную спиновую метку [336].

Ранее в [94, 388] было показано что разность констант ионизации рН чувствительных радикалов вблизи поверхности или внутри пористого твердого тела (pK_a^{loc}) и в водном растворе (pK_a^{ex}) ΔpK_a может быть представлена как сумма двух вкладов ΔpK_a^{el} и ΔpK_a^{pol} (глава 3, формулы 3.4 -3.6).

На рисунке 5.23 показано, что рН-чувствительные параметры f непротонированной формы НР R4 в спин-меченных образцах и в водном растворе (см. рисунок 5.21, сигналы 1 и 4, соответственно) одинаковы. Добавив в суспензию со спин-меченными образцами значительное количество соляной кислоты, чтобы преодолеть буферную емкость

системы, мы смогли измерить параметр f протонированной формы радикала в спин-меченных образцах. Конечно, при этом мы существенно превысили используемую в данной работе заданную ионную силу раствора $I = 0,1$. Однако оказалось, что расчетное значение параметра $a = 14,75$ Гс протонированной формы радикала в спин-меченных образцах, соответствующее $f = 0$, оказалось равным (в пределах погрешности измерения) a протонированной формы НР R4 в водном растворе. Отсюда нами могут быть сделаны два вывода. Во-первых, диэлектрическая проницаемость среды ϵ в месте нахождения радикального фрагмента пришитого НР R4 не отличается от ϵ_{HON} и, следовательно, вклад ΔpK_a^{pol} в нашем эксперименте равен нулю. Это указывает на отсутствие влияния полярности на ΔpK_a [146]. Во-вторых, присоединение АПТЭС к НР не оказывает влияния на наблюдаемые значения рН-чувствительных параметров f спектров ЭПР спинмеченого НР в SiO₂ и в водном растворе. С другой стороны, вполне вероятно [359], что присоединение АПТЭС к НР вызывает увеличение pK_a радикала, сдвигая кривую его титрования вправо.

Было показано [191, 192], что для расчета электрического потенциала, создаваемого поверхностью в месте нахождения радикального фрагмента N-O• с использованием кривой титрования медленно движущихся радикалов необходимо, измерить расстояние в единицах pH между параллельно идущими участками кривой титрования f и градуировочной кривой (ГК) в области низких значений pH (например, при f равном 20%) и в области высоких значений pH (например, при f равном 85-90%), а затем, сумму этих значений подставить в качестве ΔpK_a^{el} в выражение (3.5). При этом оказывается неважным, какая кривая выбирается в качестве градуировочной: кривая титрования НР в воде или радикала с пришитой молекулой АПТЭС (НР-АПТЭС). Поскольку доказано, что вклад, связанный с диэлектрической проницаемостью отсутствует, то кривые титрования водных растворов НР и R-АПТЭС идут параллельно друг другу. Следовательно, если участок, измеренный при значении f , равном 20%, увеличится из-за сдвига кривой титрования НР-АПТЭС вправо, то участок, измеренный при значении f , равном 85-90%, уменьшится ровно на эту же величину. Проведенные таким способом измерения (см. рисунок 5.23), позволили рассчитать величину $\phi = -90$ мВ. Полученное значение вполне

согласуется с ранее определенными значениями ϕ . В частности, в [192] для мезопористого молекулярного сита (ММС) SBA-15 значение ϕ оказалось равным -109 мВ. Поскольку неизвестно расстояние от радикального фрагмента N-O• до поверхности наночастиц, то рассчитать электрический потенциал поверхности (SEP) наночастиц невозможно. Можно лишь предполагать, что в случае медленно движущихся радикалов молекула АПТЭС, ковалентно связанная с их с поверхностью располагается таким образом к поверхности, чтобы обеспечивать (как и в случае адсорбированного молекулярного зонда [191, 192]) размещение радикального фрагмента вблизи внешней поверхности слоя Штерна. Наличие горизонтального участка на кривой f (см. рисунок 5.23) связано с процессом титрования силанольных групп поверхности наночастиц и отражает возрастание заряда поверхности по мере возрастания pH^{ext} . Ранее в [191, 192] было показано, что кислотность (pH^{loc}) внутри каналов ММС, а также в порах других твердых тел [202, 327] во время титрования функциональных групп не меняется, несмотря на рост pH^{ext} .

В отличие от спин-меченных наночастиц золота [146] мы наблюдали суперпозицию двух сигналов, соответствующих быстро и медленно движущимся пришитым радикалам. Возможно, отсутствие в спектрах ЭПР медленно движущихся радикалов в [146] связано с меньшим размером наночастиц (порядка 1 нм) и существенно большей длиной использованных якорных цепей. При использованных размерах наночастиц и молекул, с помощью которых радикал прикреплялся к поверхности, молекула радикала всегда оказывалась далеко отодвинутой от поверхности частицы и молекулы радикала не испытывали тормозящего действия, не находясь в непосредственной близости от поверхности.

Была исследована зависимость спектра ЭПР воздушно-сухих спин-меченных наночастиц SiO₂ от роста температуры измерений. Исследовался образец, который был выдержан в водном буферном растворе с рН 6,13, а затем высушен на воздухе. С ростом температуры наблюдались значительные изменения в ЭПР спектрах образца (см. рисунок 5.25).

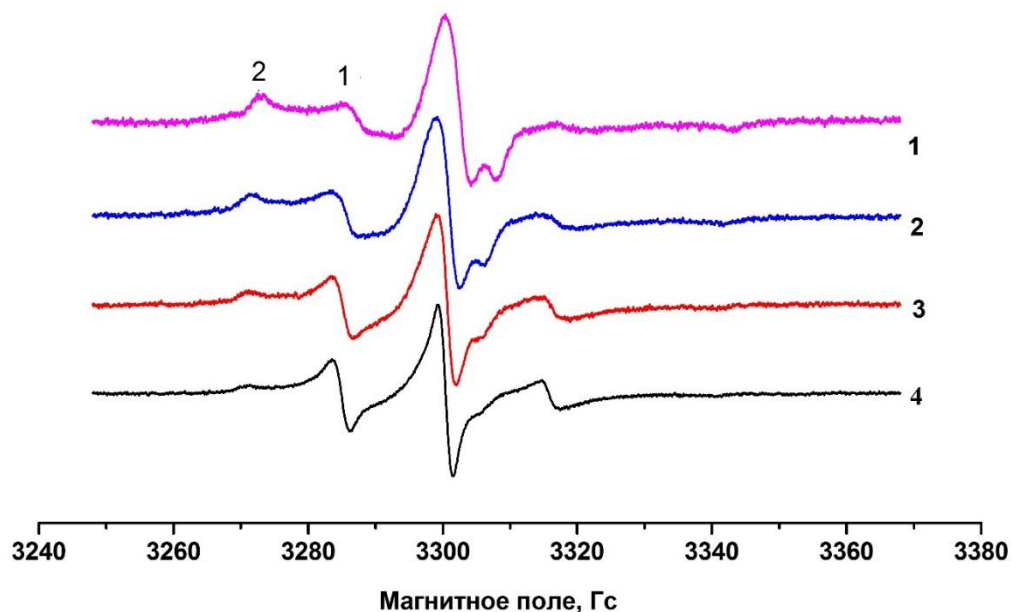


Рисунок 5.25 – ЭПР спектры молекул НР R4 воздушно-сухого образца, полученного 3 – им способом, в зависимости от температуры (в К): 1 – 296 (до и после термообработки); 2 – 314; 3 – 333; 4 – 375.

Доля быстро движущихся молекул НР (сигнал 1, см. рисунок 8) сначала практически не меняется, уменьшается лишь ширина линий этого сигнала и уменьшается время корреляции (τ_c). По достижении приблизительно температуры 333 К резко меняются параметры спин-гамильтониана всего ЭПР спектра. Спектр начинает хорошо моделироваться лишь двумя составляющими: протонированной формой и приблизительно полупротонированной формами НР ($a_{cp} = (A_{xx} + A_{yy} + A_{zz})/3 = a = 15,38$ Гс), испытывающих быстрое движение (сравнить с градуировочной кривой (**ГК**) на рисунке 5.23, кривая 1). При этом доля сигнала 1 начинает возрастать (см. рисунок 5.25), а изменение его ширины и τ_c практически прекращается. На стенках кварцевой ампулы на несколько сантиметров выше образца при этих температурах начинают конденсироваться капельки воды. После достижения температуры 375 К нагревание образца было прекращено, температурная приставка отключена, а ампула с образцом оставлена в резонаторе спектрометра на сутки. Снятый через сутки при температуре 296 К ЭПР спектр этого образца оказался полностью идентичен его спектру до температурных исследований

(см. рисунок 5.21, спектр 3). Мы считаем, что наблюдавшиеся изменения в ЭПР спектре образца отражают процесс его высушивания. Слабо удерживаемая поверхностью наночастиц часть адсорбированной на них воды при температуре порядка 333 К испаряется, присутствовавшие в ней ионы водорода концентрируются и, следовательно, кислотность вблизи поверхности повышается. В результате, молекулы радикала протонируются и даваемый ими в ЭПР спектре сигнал 2 демонстрирует изменение, характеризующее переход радикала в протонированную форму. При попытке симулировать экспериментальный ЭПР спектр так же, как и при более низких температурах, с помощью трех составляющих: медленно движущихся радикалов (их протонированной и непротонированной форм) и усредненного сигнала от быстро движущихся радикалов, расчет с помощью программы Фрида [136] дает долю непротонированной формы, равную нулю. Подобного протонирования ковалентно-связанных с поверхностью наночастиц молекул радикалов, участвующих в быстром движении, по-видимому, не происходит. Они расположены далеко от поверхности частиц, вне водного адсорбционного слоя, и высушивание образца не сказывается на степени их протонирования. С другой стороны, с момента потери образцом части адсорбированной воды, их доля в общем количестве прикрепленных к поверхности наночастиц молекул радикалов начинает постепенно расти (см. рисунок 5.26).

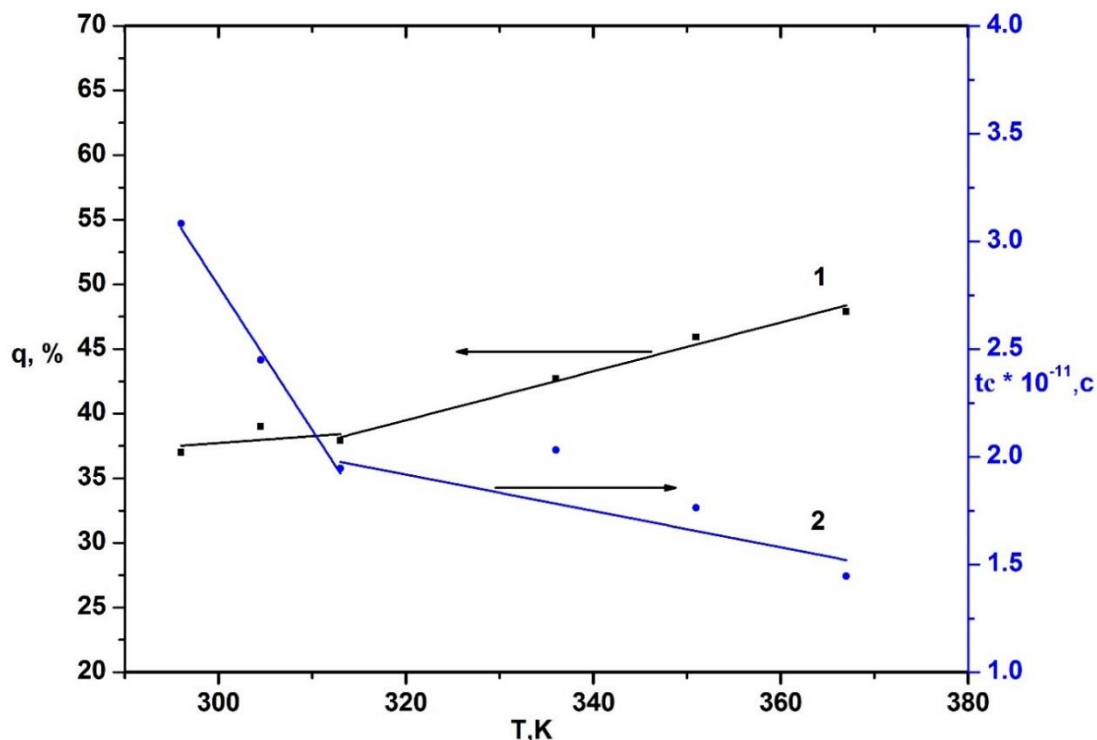


Рисунок 5.26 – Доля быстро движущихся молекул НР R4 (q , %) в полученном 3 – им способом образце (1) и их время корреляции (τ_c) (2) в зависимости от температуры.

Этот рост и изменения в характере их движения обусловлены повышением температуры, ускорением теплового движения молекул и, вероятно, связаны с конформационной перестройкой небольшой части мостиковых молекул АПТЭС, приводящей к превращению медленно движущихся молекул радикала в быстро движущиеся. Этому должно способствовать уменьшение отрицательного заряда поверхности при высушивании, вызванное деионизацией силанольных групп поверхности за счет связывания с ионами K^+ и H^+ , создававшими внешнюю часть двойного электрического слоя. Ионы K^+ вводились в раствор для поддержания постоянной ионной силы, равной 0,1. Аналогичный эффект наблюдался при понижении рН внешнего раствора (см. рисунок 5.24), левая часть кривой).

Изменения в значениях τ_c и абсолютная их величина (см. рисунок 5.26) указывают на некоторое ускорении движения молекул НР с ростом температуры. Однако, цепь, связывающая их с поверхностью, существенно ограничивает свободу таких движений,

делает их анизотропными. Рассчитанные нами значения τ_c хорошо согласуются с представленными в [146] для спин-меченных наночастиц золота. Хотя, следует отметить, что наши расчеты проведены для несколько более высоких температур.

Таким образом, нами был разработан метод синтеза спин-меченных образцов, позволяющий проводить изучение заряженности их поверхности. Рассчитан электрический потенциал ϕ в месте нахождения N-O[•] фрагмента молекул R, располагающихся вблизи поверхности наночастиц. Полученные значения оказались близки ранее измеренным величинам. Однако эксперимент не позволил рассчитать электрический потенциал поверхности и установить расстояние от поверхности до N-O[•] фрагмента. Очевидны две причины этого. Первая причина – спектр удаленных от поверхности молекул пришитого радикала R (см. рисунок 5.21, сигнал 1) оказался столь замедленным и широким, что было невозможно измерить величину a и построить зависимость *этой* величины от pH буферного раствора (pH^{ext}). А именно эта зависимость дает возможность [367], используя формулу, учитывающую убывание электрического потенциала с удалением от поверхности, рассчитать электрический потенциал поверхности. Вторая причина – конформационная гибкость цепи АПТЭС, которая не позволяет оценить удаленность от поверхности молекул НР, совершающих быстрое движение. С помощью «пришитых» к поверхности кремнезема pH чувствительных НР экспериментально установлены изменения в заряженности поверхности образца, связанные с удалением адсорбированной воды. Показаны уменьшение ее отрицательного заряда за счет понижения степени ионизации поверхностных силанольных групп и обратимость этого процесса при повторной адсорбции воды.

Быстродвижущиеся НР были использованы для установления закономерностей взаимного изменения формы НР и поверхностного заряда наночастиц при изменении pH^{ext} , в то время как спиновые pH метки, присоединенные к поверхности SiO₂ ковалентно, показали свою применимость для оценки потенциала поверхности и заряда в процессе сушки с повышением температуры до 375 К. Показано, что отрицательный поверхностный заряд уменьшается за счет снижения степени ионизации силанольных групп поверхности. Этот процесс был обнаружен быть обратимым при реадсорбции молекул воды.

5.3.1.2 Нанопористая γ -ААО мембрана

γ -ААО мембрана с d пор (каналов) 37 ± 3 нм была выбрана в качестве объекта для определения электрического потенциала поверхности пор (*SEP*). Для измерения этого параметра на максимально близком расстоянии от поверхности было выполнено ковалентное присоединение («пришивание») хлорфенильного фрагмента pH-чувствительного НР R5 к аминопропилэтоксисилану (АПТЭС) и внутренней поверхности нанопор исследуемой ААО (глава 2, рис.2.6) в качестве спиновой pH метки.

Из рисунка 5.27 видно, что кажущееся значение pK_a ковалентно связанной спиновой метки значительно отличается от pK_a того же НР, диффундирующего в нанопоры ААО мембраны и используемого в качестве спинового pH зонда. Здесь следует заметить, что реакция хлорфенильного фрагмента НР с первичным амином АПТЭС также потенциально может влиять на K_a НР. Для оценки величины такого эффекта НР R5 был модифицирован диметиламином НР R5D. Полученная спиновая метка растворима в воде и имеет боковую цепь, похожую на таковую для ковалентно-связанного НР R5 [209].

ЭПР титрование такой метки показало, что ее pK_a в водном растворе практически такое же, как у НР R5. На константу сверхтонкого взаимодействия (СТВ) a_{RH+} в протонированной форме незначительно оказывали влияние изменения в боковой цепи НР R5D по сравнению с исходным НР (см. таблицу 2.9, рисунок 2.6). Таким образом, данные ЭПР титрования НР R5, ковалентно связанного с поверхностью нанопор ААО, правомерно можно напрямую сравнить с таковыми для того же НР, используемого в качестве спинового зонда.

Анализ кривых ЭПР титрования НР R5, представленных на рисунке 5.27, показал, что для ААО-5 кажущаяся pK_a ковалентно связанной метки составила $2,11 \pm 0,04$ единиц pH, тогда как для зонда в нанопорах этой мембраны - $pK_a = 4,87 \pm 0,07$.

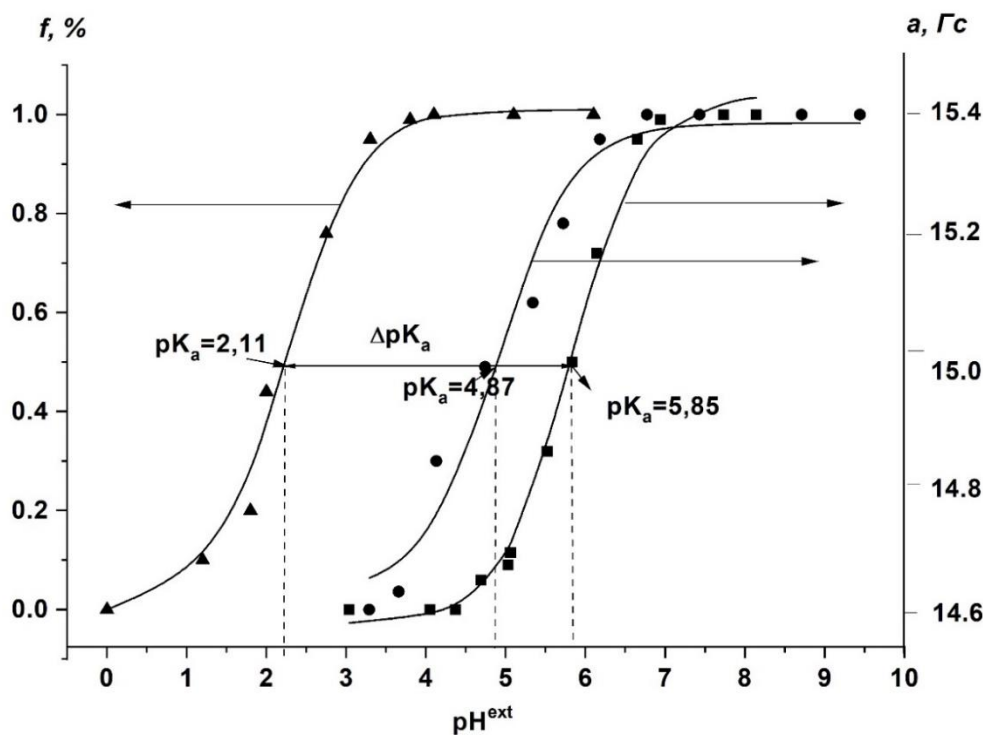


Рисунок 5.27 – Экспериментальные кривые ЭПР-титрования водного раствора НР R5 с $I = 0,1$ (■) и внутри нанопор (каналов) ААО-5 (●) как спинового зонда и на поверхности нанопор (каналов) ААО-5 (▲) как спиновой метки (a - изотопная константа СТВ НР константа; $f, \% = n_{NR} / (n_{NR} + n_{NRH^+}) \cdot 100\%$, где n_{NRH^+} и n_{NR} медленно движущихся НР на гидратированной поверхности ААО-5). Пунктирные линии указывают кажущиеся значения pK_a . Погрешность измерения a для НР в объемной водной фазе составляет $\pm 0,02$ Гс, в то время как для НР, в нанопорах ААО-5 $\pm 0,04$ Гс. Погрешности определения f составляет $\pm 0,02$, а измерения pH^{ext} - $\pm 0,01$ единиц рН.

Такое значительное снижение кажущегося значения pK_a НР ($\Delta pK_a = -2,76 \pm 0,08$) связано с влиянием большого положительного электростатического потенциала поверхности нанопор, который не эффективно экранируется противоионами в месте ковалентного связывания НР [391]. Однако, ожидалось, что при ионной силе $I=0,1$ вблизи поверхности нанопоры образуется двойной слой ионов (двойной электрический слой, ДЭС). При этом поверхность будет полностью экранировать поверхностный электростатический потенциал для ААО с диаметром пор (d пор (каналов)) в диапазоне от 30 до 70 нм. Действительно, расчеты, основанные на теории двойного слоя Пуассона–

Больцмана в сравнении с экспериментом, показали, что для протяженных цилиндрических каналов ММС SBA-15 с $d \approx 8$ нм или больше спиновый pH-зонд, свободно диффундирующий внутри пор и удовлетворяющий условиям быстрого обмена, будет нечувствителен к типичным значениям поверхностного потенциала (т.е. $\varphi < 200 \div 300$ мВ) при комнатной температуре 0,1 М [233]. Из этих соображений значение pK_a для свободного быстро движущегося НР, равное $4,87 \pm 0,07$, можно принять за pK_a при $\varphi = 0$ мВ, а наблюдаемое значение $|\Delta pK_a| = 2,76$ между кажущимися pK_a зонда и метки в ААО-5 связано с электрическим потенциалом, создаваемым поверхностью в месте нахождения радикального фрагмента (N-O \bullet) молекулы метки соотношением (3.5) [94, 208, 290]. Тогда из этого соотношения SEP (φ) ААО-5 в месте расположения спиновой метки НР R5 будет равен $+163 \pm 5$ мВ.

Хорошо известно, что значения поверхностной плотности заряда σ и дзета-потенциала ζ , измеренные электрокинетическим или потенциометрическим методами титрования, зависят от природы электролита, ионная сила раствора I , pH^{ext} и температуры. Ранее некоторые значения дзета-потенциал в диапазоне от $\zeta \approx +30$ до $+100$ мВ был зарегистрированы для поверхностей γ -Al $_2$ O $_3$ при $pH^{ext}=5$ в зависимости от I и природы электролита [360, 362, 392]. Однако ζ -потенциал измеряется в месте локализации так называемой плоскости скольжения, которая может дальше располагаться от поверхности, чем ковалентно связанный НР, который мы использовали для измерения pH^{loc} . Значению $\varphi = +163 \pm 5$ мВ на поверхности нанопор ААО-5, измеренному в месте расположения радикального фрагмента (N-O \bullet) молекулы спиновой метки, соответствуют значения Дзета потенциала $\zeta \approx +30$ мВ. Из уравнения Дебая – Хюккеля при $I = 0,1$ М и $T = 298$ К в предположении однородного заряда поверхности [393], можно оценить, что плоскость скольжения расположена на расстоянии на $\approx 0,5$ нм дальше, чем таковая для ковалентно связанной спиновой метки – НР R5. Здесь можно отметить, что величина электростатического потенциала вблизи поверхности наноканалов по данным спиновой pH метки очень близка к измеренным для поверхностей модельных биологических мембран, состоящих из фосфолипидов [390]. Таким образом, ожидается, что заряды поверхности наноканалов ААО и связанные с ними электростатические потенциалы,

будут оказывать большое влияние на функции биомолекул, а также на каталитические свойства наноканалов.

Выводы к главе 5

pH-чувствительные НР в качестве спиновых зондов и меток позволили:

1) определить локальную кислотность растворов в порах исходных немодифицированных Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 , пористых оксидных материалов, модифицированных парамагнитными катионами Cu^{2+} , исходных ААО мембранах, органо-неорганических систем на основе оксидов элементов с порошковой целлюлозой, микроцеллюлозой, хитозаном и Co^{2+} , в диапазоне $d_{\text{пор}}$ от 15 до 200 нм, а также вблизи поверхности наноструктурированных оксидов SiO_2 , TiO_2 и Al_2O_3 ;

2) оценить заряд поверхности материалов, а также вычислить электрический потенциал вблизи поверхности наноструктурированного SiO_2 и нанопористой ААО мембраны в месте локализации спиновых pH меток.

В частности, обнаружены различия между кислотностью внешних растворов (pH^{ext}) и внутри пор (или вблизи поверхности) всех исследованных материалов и систем (pH^{loc}), находящимися в диапазоне 0,5-1,5 единицы pH. Повышение активности ионов H^+ (уменьшение pH^{loc}) в растворах, находящихся внутри гидрогеля $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 и вблизи поверхности ксерогелей SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 и SiO_2 типа БС-50 и композиционных, гибридных материалов и металлосодержащих систем на их основе по сравнению с таковыми для внешнего раствора можно объяснить выделением ионов H^+ за счет диссоциации кислотных функциональных групп, их обмена на ионы металлов и частичного разрыва водородных связей. Это приводит к отрицательному заряду поверхности вышеупомянутых объектов. Для $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и целлюлозных матриц характерно снижение активности ионов H^+ (увеличение pH^{loc}) по сравнению с внешним раствором. Это имеет место в результате связывания ионов H^+ поверхностью $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и МКЦ, и ПЦ с основными функциональными группами, такими как $-\text{AlOH}$, $-\text{AlO}-$ и $\text{OH}-$, соответственно. В результате поверхность приобретает положительный заряд.

Используя методику прямого определения константы ионизации характерных функциональных групп материалов из горизонтальных участков (плат) на кривых ЭПР титрования рН-чувствительных НР, были определены эти характеристики кислотно-основных равновесий в материалах и системах на основе SiO₂.

Поверхность ксерогелей SiO₂, TiO₂, ZrO₂ заряжена отрицательно. Для этих гелей в протонированной форме отрицательный заряд поверхности и, соответственно, создаваемый им отрицательный электрический потенциал возрастают (по абсолютной величине) в ряду SiO₂ < TiO₂ < ZrO₂. Осаждение ксерогелей исследованных оксидов на поверхности порошковой целлюлозы (ПЦ) и возрастание ее доли в получаемых композиционных материалах (КМ) увеличивает дисперсность частиц ксерогелей. С ростом доли ПЦ для КМ на основе всех исследованных ксерогелей имеет место тенденция уменьшения отрицательного заряда поверхности вплоть до ее перезарядки с отрицательно на положительно заряженную. Добавление ионов Cu (II) в ходе синтеза индивидуальных гелей приводит к получению положительно заряженных материалов, причем с увеличением содержания этих ионов в фазе материалов положительный заряд поверхности увеличивается.

Осаждение хитозана на Al₂O₃, SiO₂ и микрокристаллической целлюлозе (МКЦ) всегда создает отрицательный заряд поверхности. В то время как в случае неорганических носителей, таких как Al₂O₃ и SiO₂, осаждение хитозана приводит к относительно небольшим изменениям поверхностного потенциала, для МКЦ эти изменения настолько велики, что даже приводят к изменению знака заряда поверхности.

Установлено влияние заряда поверхности органо-неорганических гибридных материалов, модифицированных Co²⁺, при различных значениях pH^{loc} на состав и структуру поверхностных соединений, содержащих Co²⁺.

Модификация поверхности порошковой целлюлозы ксерогелями SiO₂ и TiO₂, оксидами алюминия, кремния, и циркония и МКЦ с кислотными функциональными группами и хитозаном позволяет в широких пределах регулировать локальную кислотность, заряд и потенциал поверхности.

Использование синтезированных нами спиновых рН-меток, ковалентно связанных с развитыми поверхностями наноструктурированного SiO₂ и мембраны на основе

нанопористого анодного оксида алюминия (ААО мембраны) позволил вычислить электрический потенциал вблизи их поверхности (ϕ), равные соответственно -80 ± 5 мВ и $+163 \pm 5$ мВ. Вычисленные значения не являются электрическим потенциалом поверхности исследуемых материалов (*SEP*), а лишь характеризуют электрическое поле, создаваемое поверхностями наноразмерных материалов в месте расположения радикального фрагмента $-N-O\cdot$ NR. Для измерения *SEP* твердофазных материалов принципиальное значение имеет знание расстояния между НР и поверхностью. Решить эту задачу может фиксация рН-чувствительных НР на поверхности наночастиц линкерами известной длины. Это позволит рассчитать потенциал непосредственно на поверхности наночастиц и сравнить результаты расчета с экспериментальными данными об электрокинетических потенциалах.

Изучение поверхности индивидуальных оксидных материалов, органо-неорганических композитов и гибридных материалов и систем с использованием рН-чувствительных нитроксильных радикалов позволяет также выявить закономерности изменения их свойств при дальнейшей модификации. Кроме того, этот метод позволяет качественно описать процессы структурообразования в этих системах и их влияние на каталитическую активность в различных рН-зависимых реакциях.

ГЛАВА 6 СПИНОВЫЕ рН ЗОНДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ В ФАЗЕ СШИТЫХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

Ионообменные смолы (сшитые полиэлектролиты) широко используются в различных областях промышленности, безотходных производствах, а также для решения многих экологических проблем, связанных с защитой окружающей среды. При одной и той же химической природе и физической структуре полимера его химические, физико-химические и физические свойства настолько сильно зависят от состояния функциональных групп, что, по существу, они могут рассматриваться как различные виды химически активных полимеров. Однако, в настоящее время не существует однозначного термодинамического подхода (модели) для описания равновесий ионного обмена. Одной из основных причин является отсутствие прямых методов исследования фазы смолы. Любое исследование по термодинамике ионного обмена сталкивается с проблемой определения межмолекулярной активности (активности ионов во фазе смолы). Традиционные подходы основаны на измерении активности соединений во внешнем растворе, омывающем смолу, и, исходя из этих значений, определяются концентрации соединений в фазе ионита. Термодинамические параметры оцениваются с использованием некоторых допущений и упрощений. Даже самое простое равновесие в системе, такое как ионизация функциональных групп в растворе внутри пор, в большинстве случаев не может контролироваться непосредственно [36, 38, 43, 50, 56, 57, 216, 394].

Как следует из обзора литературы (глава 1, п.1.2.3.1), традиционные методики потенциометрического титрования ионитов с определением кажущихся значений pK_a из уравнений (1.7) - (1.10) являются общепринятыми. В их основе лежит предположение о равенстве значений рН в зерне ионита и в равновесном растворе.

Понимая недостатки выше сформулированной гипотезы исследователи пытаются либо усовершенствовать расчетные формулы, вводя доннановские потенциалы и т. д. [56], либо изменить подход, заменив уравнение нейтрализации уравнением обмена ионов H^+ на ионы одновалентного металла [60, 61]. Такая замена позволяет уменьшить число некорректно определяемых экспериментальных величин. Но при этом вместо

общепринятых параметров, характеризующих кислотно-основные свойства функциональных групп, предлагается использовать другие, менее употребимые.

Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что состояние воды в микропорах ионитов, ионная атмосфера и кислотность среды значительно отличаются от таковых в растворе, контактирующем с ионообменником [171, 263, 264, 395, 396].

В главах 3-5 уже продемонстрирована возможность использования рН-чувствительных НР в качестве спиновых зондов и меток для исследования как электрохимических характеристик поверхности неорганических оксидов и систем на их основе, так и состояния их функциональных групп, проводя прямые измерения pK_a из кривых ЭПР титрования НР в равновесном внешнем растворе и в порах (каналах) твердофазных материалов.

Простота интерпретации наблюдающихся спектральных изменений делает возможным использование рН-чувствительных НР для измерения pH раствора также в микропорах синтетических ионообменников и определения с их помощью значений констант ионизации функциональных групп.

Настоящая глава посвящена исследованию кислотно-основных равновесий в ионообменных смолах с помощью ЭПР рН-чувствительных НР в процессах гидролиза и сорбции меди на различных типах сорбентов, таких как слабые катиониты и аниониты, амфолиты, функционализированные и нефункционализированные полимерные пленки) и критическому анализу закономерностей, установленных при изучении ионообменных равновесий в ионитах потенциометрическим методом.

6.1 Характеристика ЭПР спектров НР в порах ионообменных смол

В водном растворе наблюдается предельно быстрое вращение радикала с $\tau_c \leq 10^{-11}$ с. При этом спектр ЭПР НР представляет собой триплет узких линий (см. глава 1, рисунок 1.6). Трёхмерная структура ионита с поперечными связями, как и неорганического твердофазного материала, препятствует свободному вращению радикала. Из симуляции спектров по программе Фрида [136] найдено, что в случае карбоксильного катионита КБ-2×3, находящегося в Na^+ -форме, для НР R3 (непротонированная R форма НР) величина τ_c

$= \sim(2 \div 5) \times 10^{-11}$ с. Она больше подобной величины для свободного раствора и меньше, чем ионита в H^+ -форме, где она принимает значение $\sim (1 \div 1,7) \times 10^{-9}$ с. Увеличение τ_c в H^+ -форме по сравнению с Na^+ -формой указывает на худшую набухаемость ионита в H^+ -форме по причине уменьшения размера пор. Таким образом, проникая в ионит, НР меняет характер своего движения с предельно быстрого в свободном растворе ($\tau_c \geq 10^{-11}$ с) на быстрое ($10^{-11} \text{ с} < \tau_c < 1.8 \times 10^{-9}$ с), при этом наблюдается уширение спектра ЭПР. Изменение характера движения радикала в ионите является свидетельством его проникновения внутрь зерна ионита.

Возможен также и другой механизм влияния на подвижность НР в ионообменнике. Он проявляется в случае существования: радикала в RH^+ -форме, а карбоксильных групп в частично или полностью непротонированном состоянии и связано с электростатическим взаимодействием $RCOO^-$ групп с протонированной формой радикала. Вымывание НР R3 из ионита КБ-2×3 водой с рН, соответствующим рН равновесного раствора затруднено (см. рисунок 6.1, кр. 1 и 2). Ограничения подвижности радикала проявлялось также, как и в случае уменьшения размера пор, в уширении спектральных линий. При значениях же рН воды, превышающих pK_a ионизации НР R3 и карбоксильных групп, вымывание протекало практически беспрепятственно, хотя порядка 20 % НР все же вымывались плохо, поскольку находились близко к поверхности пор (разветвленным цепям полимера) (см. рисунок 6.1, кр. 3 и 4) [230].

На основании проведенных измерений можно сделать вывод о том, что НР локализованы как внутри зерен ионитов, в их микропорах, так и адсорбированы на поверхности пор (иммобилизованы вблизи полимерных цепей). Но было обнаружено, что сорбционное взаимодействие функциональных групп катионита с радикалом не влияло на значения параметра a , что и позволило проводить определение рН внутри зерна ионита (назовем его здесь pH^{loc}) по аналогии с таковыми для других исследованных материалов).

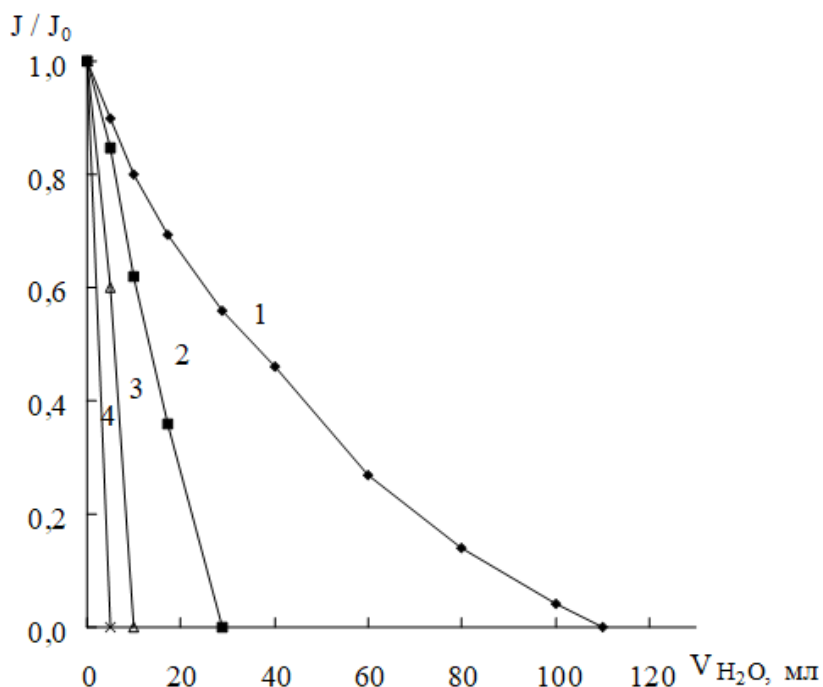


Рисунок 6.1 – Зависимость относительной интенсивности (J/J_0) сигнала ЭПР НР R3 в зерне ионита КБ-2×3 от объема H_2O с рН 5.30 (1), 6.05(2), 7.15(3) и 8.65(4), пропущенной через ионит. J -интенсивность сигнала ЭПР НР в ионите в процессе его вымывания; J_0 -интенсивность сигнала ЭПР НР в ионите до вымывания.

Спектры ЭПР НР в фазе исследуемых ионообменников претерпевали изменения по сравнению со спектрами НР, регистрируемыми в водных растворах. Изменения были различными для карбоксильных катионитов КБ-2×3,×6, ×7П, пленки 1 и сульфокатионита КУ-2×4, I группа (рис 6.2 и 6.3) и для КБ-2×20 и фосфорнокислого КРФ-2п катионитов, II группа (см. рисунок 6.3). При этом никаких изменений в спектрах ЭПР НР в пленке 0 без функциональных групп (п.2.1.3) по сравнению с таковыми для свободного водного раствора не было обнаружено. Они также состояли из узких линий, ширина которых не зависела от рН равновесного раствора.

Для I группы катионообменников отмечено уширение спектральных линий с уменьшением рН равновесного раствора (обсуждено выше) и с увеличением степени сшивания катионитов (см. рисунки 6.2 и 6.3). Причиной существования подобных зависимостей является уменьшение подвижности

НР в фазе ионита (увеличение времени корреляции, τ_c , от 10^{-11} в растворе до $2 \div 3 \times 10^{-9}$ с в ионите КБ-2×6 в протонированной форме) в связи с вышеупомянутыми факторами. Из спектра ЭПР НР R3 в фазе этого ионита видно, что кроме изотропного уширенного сигнала есть также незначительная часть анизотропной составляющей, характеризующейся появлением сигнала малой интенсивности в области низких полей (см. рисунок 6.2).

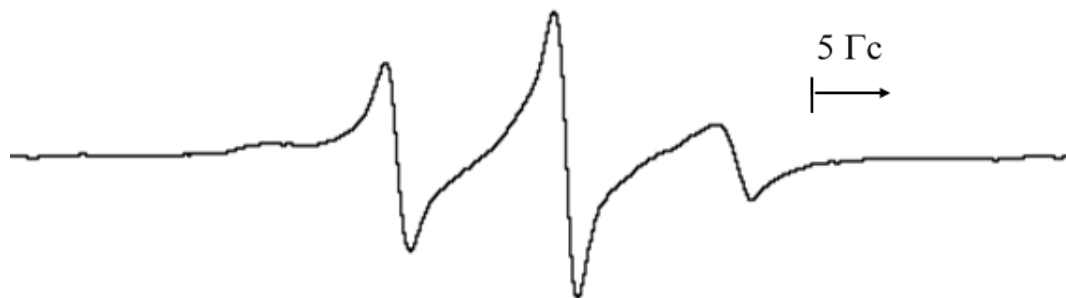


Рисунок 6.2 – Спектр ЭПР НР R3 в фазе карбоксильного катионита КБ-2×6 в H^+ - форме.

Для катионитов КБ-2 в спектре НР не происходило расщепления высокопольной компоненты на 2 составляющие, соответствующие R и RH^+ формам НР, что, вероятно, может быть связано с переходом от медленного (в растворе) к быстрому (в зерне ионита) $R \rightleftharpoons RH^+$ обмену [230]. Поэтому в этом случае применялась только зависимость $a = F(pH^{ext})$. Для измерения кислотности внутри пленки катионообменной пленки 1 и сульфокатионита КУ-2×4 вместе с зависимостью рН-чувствительного параметра $a = F(pH^{ext})$ использовалась также градуировочная зависимость параметра $f = F(pH^{ext})$ (например, глава 2, рис. 2.6, главы 3-4, рис.3.6,3.7, 4.1÷4.3) в силу значительного увеличения интенсивности средней компоненты триплета, указывающего на появление значительной доли анизотропного сигнала в спектре ЭПР НР R2 в фазе этих ионообменников (см. рисунок 6.3).

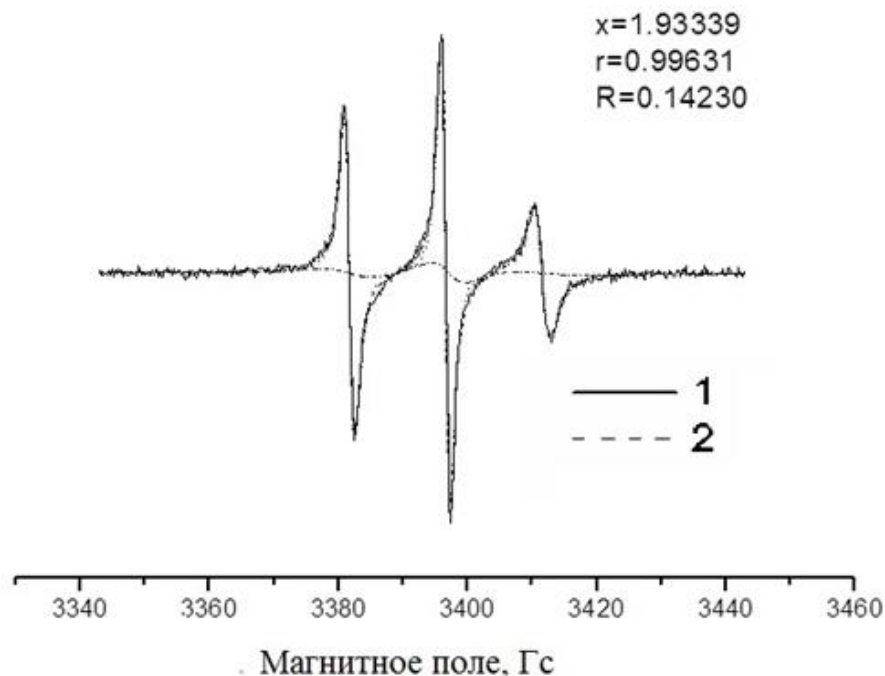


Рисунок 6.3 – Спектр ЭПР НР R3 в фазе сульфокислотного катионита КУ-2×4 при $pH^{loc}=3.9$; 1- экспериментальный спектр; 2 – моделированный спектр.

Для катионообменников II группы спектр ЭПР НР в значительной степени видоизменяется (см. рисунок 6.4). В их фазах анизотропная часть сверхтонкой структуры дает значительный вклад в форму спектра. Наблюдаемые спектры представляют собой суперпозицию спектров с разными значениями τ_c из-за локализации радикалов во внутрипоровом растворе и ближе поверхности пор (полимерных цепей). Симулирование экспериментальных спектров осуществлялось согласно [230] спектрами медленно и быстро движущимися НР в протонированной форме и усредненными спектрами в их непротонированной форме.

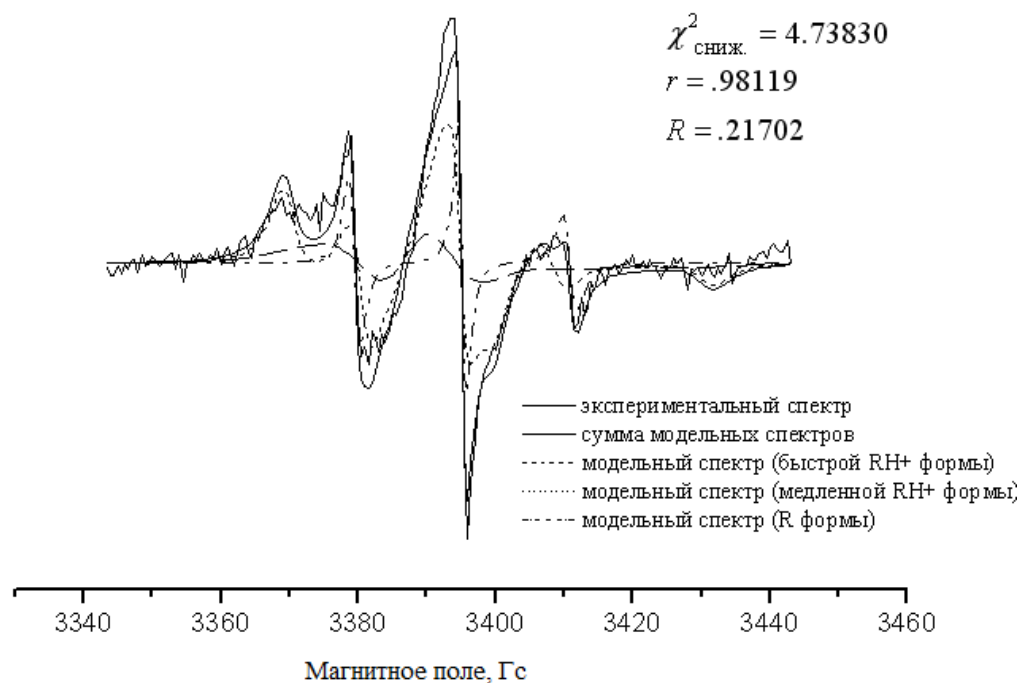


Рисунок 6.4 – Спектр ЭПР НР R6 ($pK_a = 3.55$) в фазе фосфорнокислого катионита КРФ-2п при $\text{pH} = 3.1$. Симулированный спектр получен суперпозицией быстрой RN^+ (29,3%, $\tau_c = 8,7 \cdot 10^{-8} \text{ с}$), медленной RN^+ (64,3%, $\tau_c = 3,6 \cdot 10^{-7} \text{ с}$) и R (6,4%, $\tau_c = 3,1 \cdot 10^{-9} \text{ с}$) форм НР R6.

В последующих параграфах главы рН-чувствительные нитроксильные радикалы как спиновые рН-зонды будут применены к изучению кислотно-основных свойств различных видов ионитов.

6.2 Титрование рН-чувствительных нитроксильных радикалов в фазе ионообменных смол

На рисунке 6.5 приведены кривые ЭПР титрования НР, адсорбированных на различных ионообменных смолах. Результаты титрования для нитроксильных радикалов в водном растворе (градуировочные кривые, ГК) представлены для оценки величины сдвигов и вычисления соответствующих характеристик. Они по-разному расположены по оси pH^{ext} , которая отражает различия в значениях pK_a используемых НР.

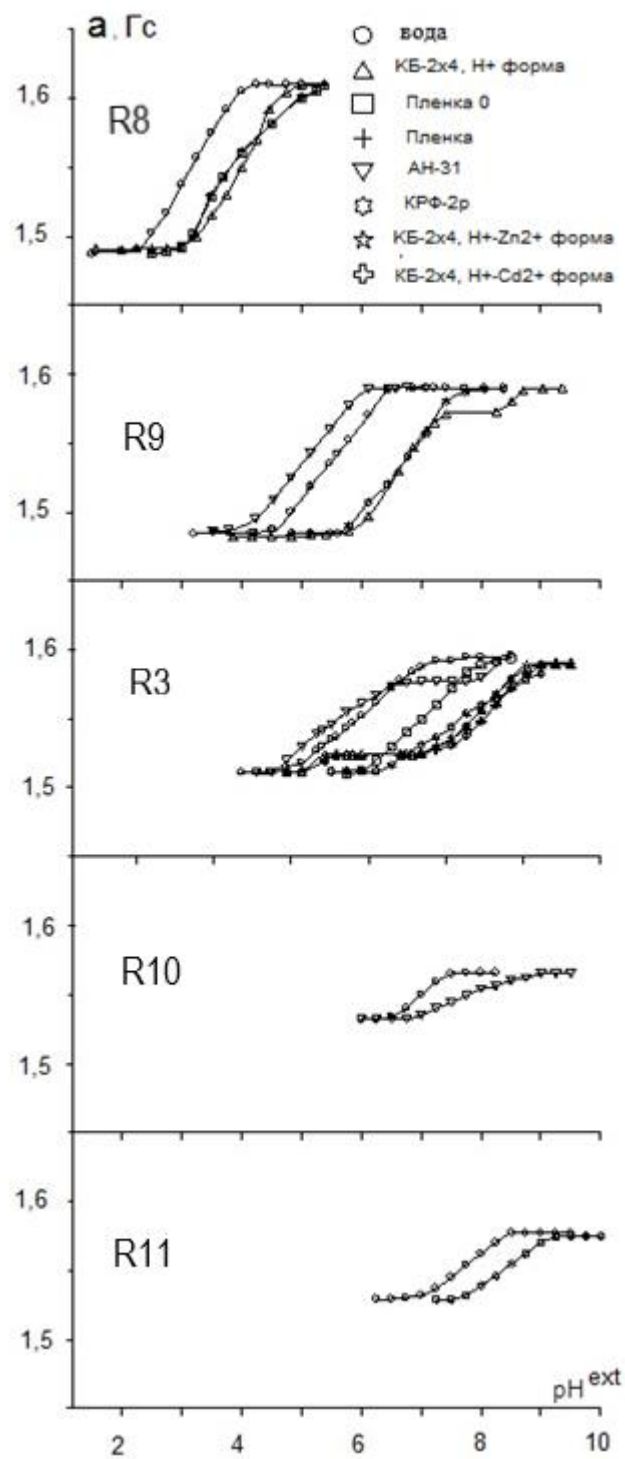


Рисунок 6.5 – Кривые ЭПР титрования используемых ИР, введенные в различные ионообменные системы. В катионитах КВ-2×3 H⁺-Zn²⁺ и H⁺-Cd²⁺ формах ионы водорода в карбоксильных группах были замещены ионами Zn²⁺ и Cd²⁺ на 35 % и 32 %, соответственно.

Рисунок 6.5 демонстрирует, что радикалы чувствительны к кислотности среды только в узком диапазоне рН (наклонная часть каждой кривой), и этот диапазон является специфическим для каждого радикала.

6.3 Кислотно-основные свойства ионитов по данным потенциометрического титрования и спиновых рН зондов

Как было уже отмечено в п.1.2.3.1 было отмечено, основным и общепринятым методом определения констант ионизации функциональных групп сорбентов является потенциометрическое титрование [38]. Кажущиеся значения pK_a ионогенных групп рассчитывают по уравнению:

$$pH = pK_a + m \times \lg [\alpha \times (1 - \alpha)] \quad (6.1)$$

где рН измеряется в растворе, контактирующем с ионообменником (pH^{ext}), α - степень диссоциации функциональных групп, m - эмпирическая константа.

Применение данного метода базируется на гипотезе о равенстве концентраций растворимых компонентов системы в зерне ионита и в равновесном растворе.

Многочисленными исследованиями ионообменников методом потенциометрического титрования [38] установлено:

1. С увеличением степени нейтрализации уменьшается кислотность оставшихся протонированными функциональных групп катионитов и основность оставшихся в гидратной форме функциональных групп анионитов [36, 38, 43, 56, 394].
2. Имеет место (в частности, в катионитах) эффект уменьшения pK_a на единицу с ростом ионной силы равновесного раствора в 10 раз [57, 394].
3. Кислотность функциональных групп катионитов и основность функциональных групп анионитов понижается с ростом степени сшитости матрицы ионообменника [43, 50, 394].
4. Присутствие в ионите ионов комплексообразователей и рост их содержания изменяют кислотно-основные характеристики незакомплексованных ионогенных групп, в частности, в катионитах повышают кислотность оставшихся

протонированными группировок [51, 52].

Результаты расчетов по кривым потенциметрического титрования ионообменников (см. рисунок 6.6-6.10) приведены в см. таблицу 6.1. Определенные нами этим методом кажущиеся значения pK_a и m функциональных групп исследуемых карбоксильных катионитов (см. таблицу 6.1) хорошо согласуются с данными [43, 51, 397, 398] и демонстрируют отмеченные выше закономерности.

В ходе экспериментов по определению кислотности (п.2.2, 2.3) внутри зерен карбоксильных катионитов КБ-2 гелевой и макропористой структуры с различной степенью сшитости и содержанием ионов переходных металлов, фосфорнокислого (КРФ-2п), сульфокислого (КУ-2×4) катионитов, а также катинообменных полиакриламидных пленок 0 и 1 (п. 2.1.3), анионита АН-31 с помощью спиновых рН-зондов (см. таблицу 2.9, спиновые зонды и метки) были выявлены различия в значениях pH равновесных растворов над ионитом (pH^{ext}) и внутри его зерен (pH^{loc}). В фазе катионитов зарегистрированы меньшие, а в фазе анионита большие значения pH^{loc} , чем в соответствующих равновесных растворах (pH^{ext}) (см. рисунок 6.5-6.9, см. таблицу 6.1).

Обращают на себя внимание практически горизонтальные участки на потенциметрических кривых, построенных по данным рН-зондов (см. рисунок 6.6, 6.7, 6.9 и 6.10) [61]. В процессе титрования одноосновных карбоксильных, сульфогрупп и одноатомных аминогрупп сорбентов КБ-2 и пленки 1, КУ-2 и АН-31, соответственно, значения pH^{loc} в них остаются постоянными, в то время как значения pH^{ext} , контактирующего с ионообменниками, растут. Полученным с помощью рН-зондов неизменным значениям pH^{loc} соответствуют постоянные значения параметра a в спектрах ЭПР НР и, следовательно, горизонтальные участки на кривых ЭПР титрования некоторых НР (см. рисунок 6.5), как и в случае уже рассмотренных в главах 3-6 неорганических оксидных материалов (рис 3.6,3.7,4.1-4.3, 4.8, 5.3, 5.9, 5.13,б, 5.16-5.18).

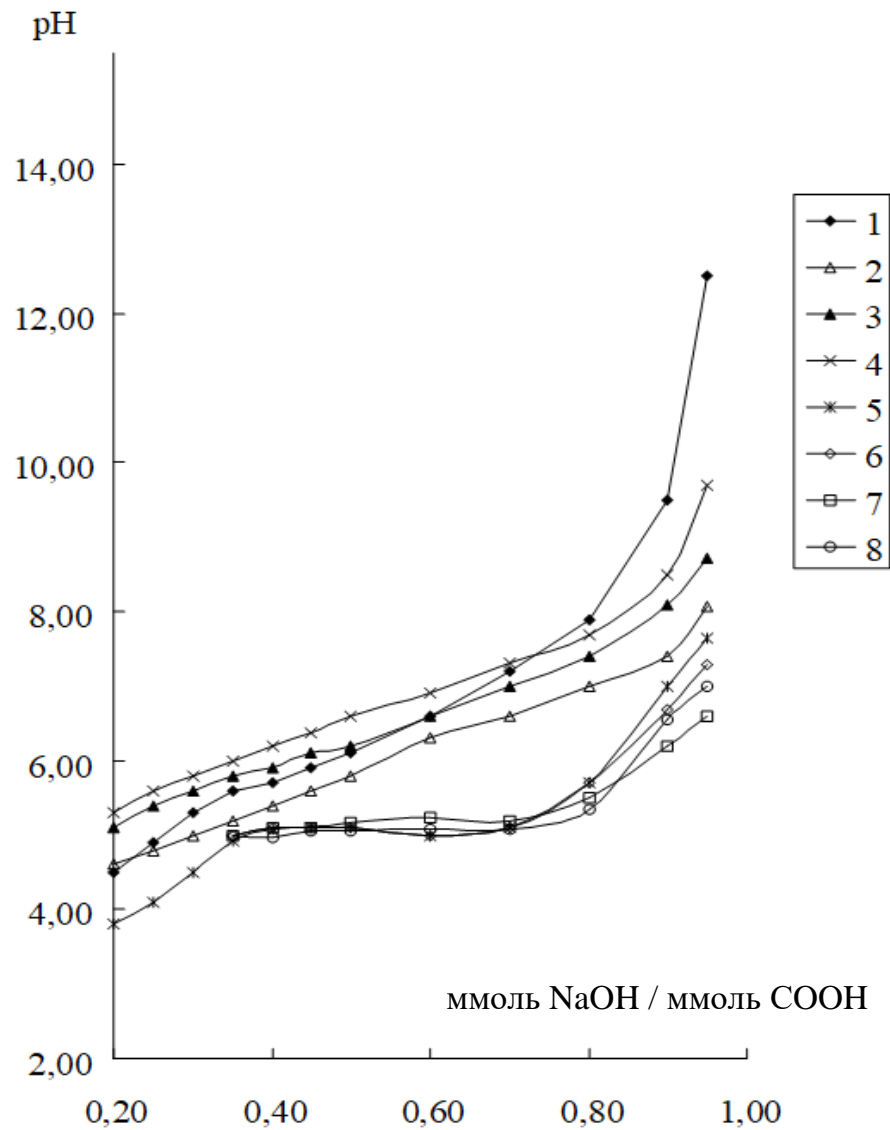


Рисунок 6.6 – Потенциометрические кривые карбоксильного катионита КБ-2×3 в различных исходных формах: в H^+ - (1,5), в H^+ - Zn^{2+} - (15% Zn^{2+} от ПОЕ) (2,6), (35% Zn^{2+} от ПОЕ) (3,7) и в H^+ - Cd^{2+} - (32% Cd^{2+} от ПОЕ) (4,8) формах по данным pH-метра (pH^{ext}) (1-4) и pH-зондов HP R3, R9, R10 (pH^{loc}) (5-8), соответственно.

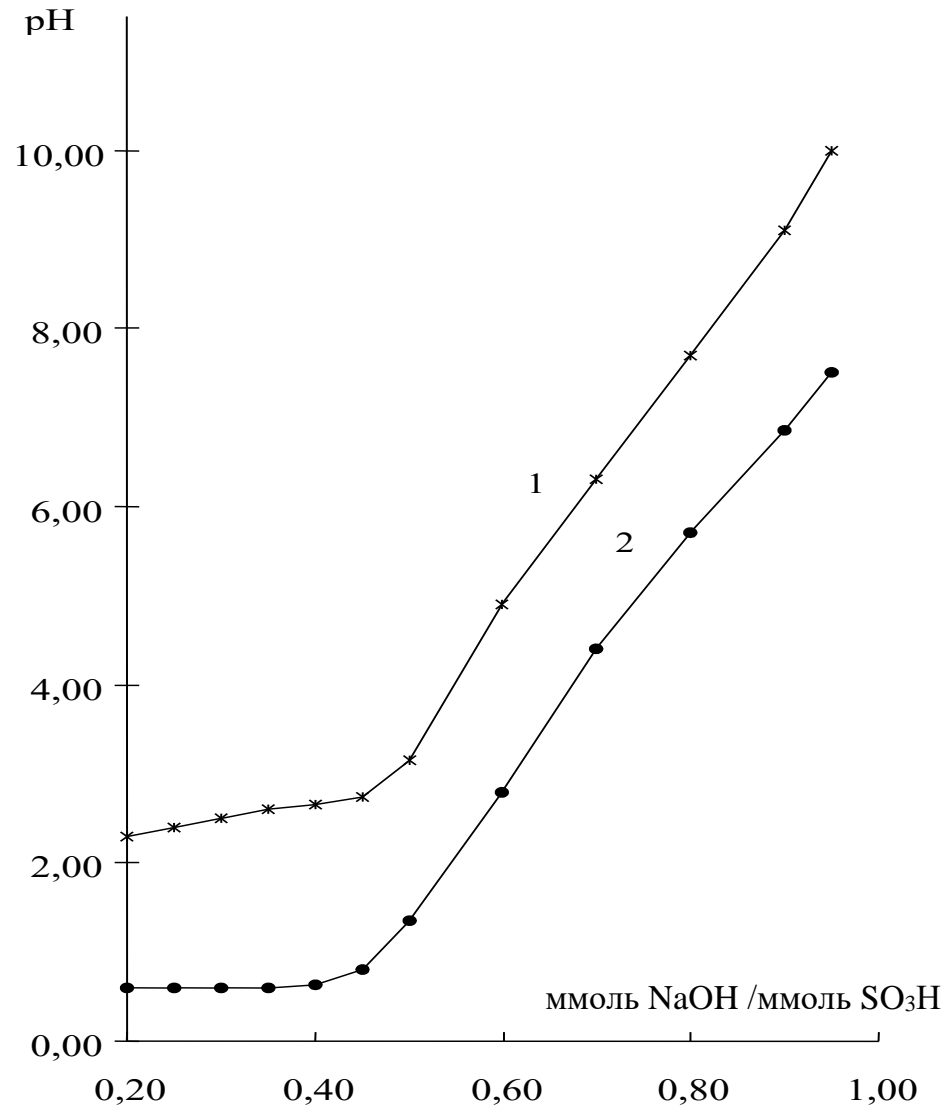


Рисунок 6.7. – Кривые потенциметрического титрования сульфокатионита КУ-2×4 по данным рН-метра (1) и рН-зондов НР R3, R6, R7, R9, R10 и R11 (2)

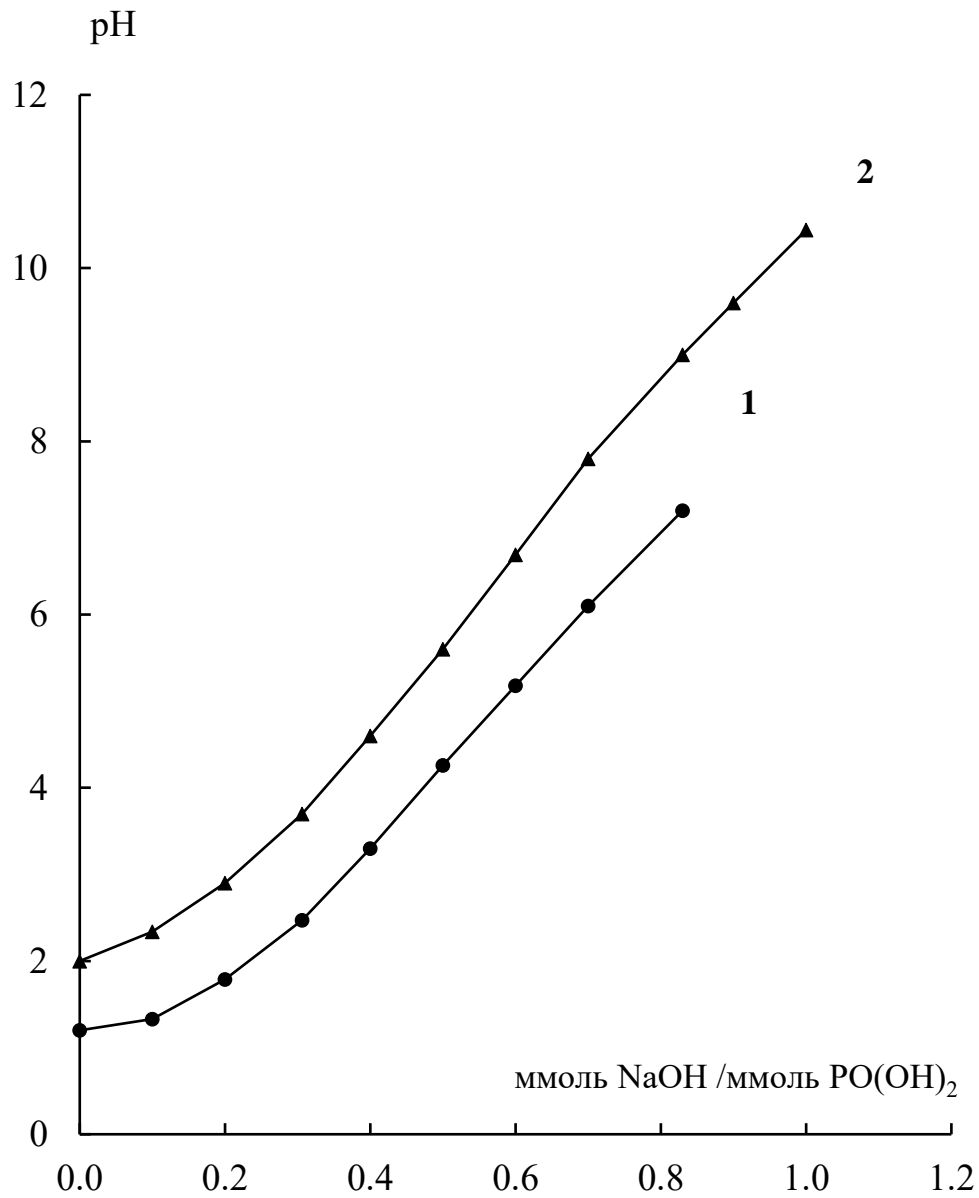


Рисунок 6.8 – Кривые потенциометрического титрования фосфорнокислого катионита КРФ-2п по данным pH-метра (1) и pH-зондов НР R3, R6, R7, R8, R10 и R11 (2).

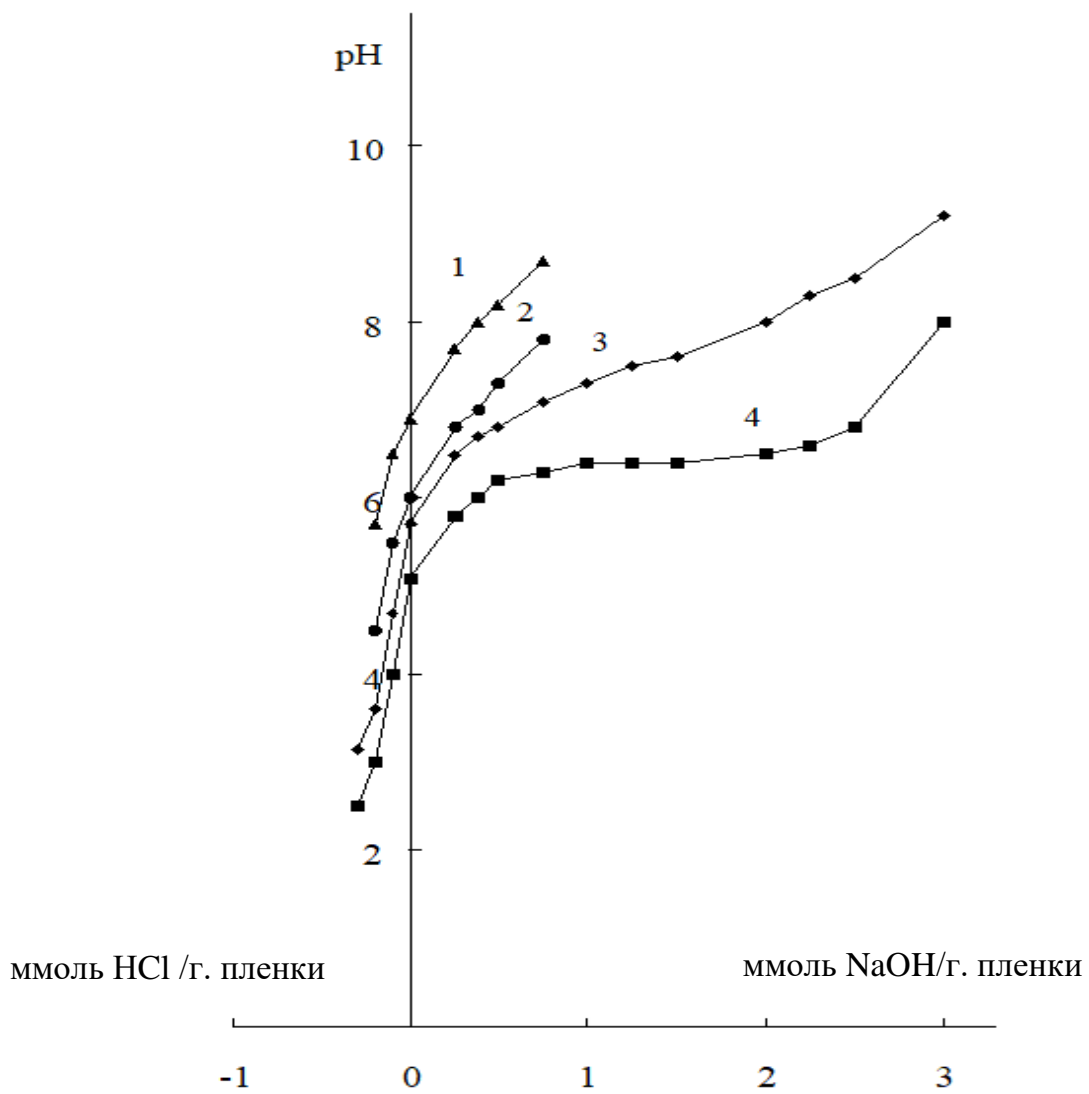


Рисунок 6.9 – Кривые потенциметрического титрования пленок: полиимидной (без функциональных групп, пленка 0) (1,2) и карбоксилсодержащей полиамидоимидной (пленка 1) (3,4) по данным pH-метра (1,3) и pH-зондов HP R3, R6, R8, R9, R10, R11 (2,4).

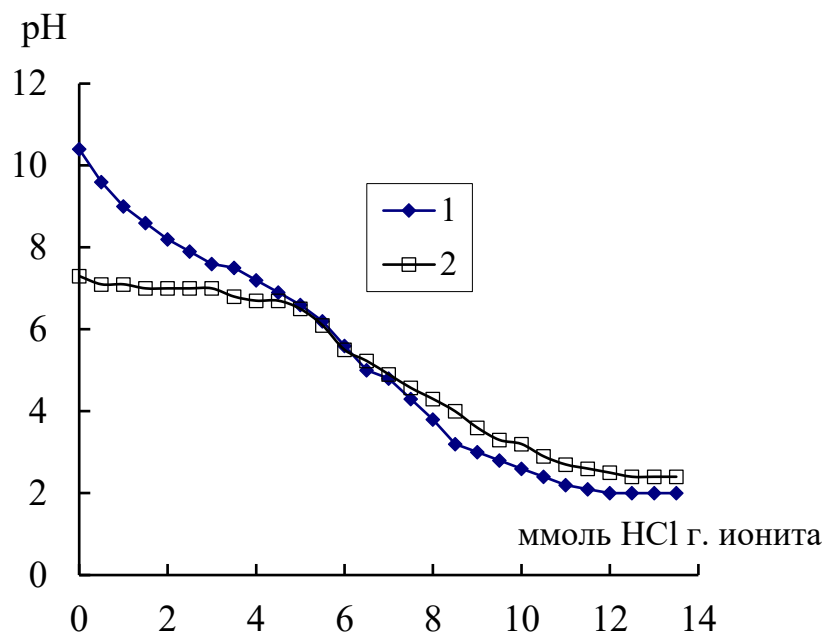


Рисунок 6.10 – Кривые потенциометрического титрования анионообменного анионита АН-31 по данным рН-метра (1) и рН-зондов НР R3, R6, R8, R9, R10, R11 (2).

Таблица 6.1 – Кислотно-основные характеристики исследуемых ионообменников.

Образец	<i>СОЕ</i> , ммоль/г	Ионная форма	Ионная сила <i>I</i> , моль/л	<i>m</i> ¹	<i>pK_a</i> ¹	<i>pK_a</i> [±] 0,1 ²
КБ-2×3	13,5	H ⁺	0,145	2,67	6,2	5,1
КБ-2×3	13,5	H ⁺	1,000	2,25	5,3	5,2
КБ-2×3	13,5	H ⁺	3,500	1,93	5,1	5,1
КБ-2×6	12,5	H ⁺	0,145	2,18	6,3	5,1
КБ-2×7П	10,3	H ⁺	0,145	1,91	6,0	5,2
КБ-2×20	8,68	H ⁺	0,145	2,42	7,1	5,0
КБ-2×3	11,5	H ⁺ -15% Zn ²⁺	0,145	1,86	5,9	5,1
КБ-2×3	8,8	H ⁺ -35% Zn ²⁺	0,145	1,14	6,2	5,1
КБ-2×3	9,21	H ⁺ -32% Cd ²⁺	0,145	1,10	6,2	5,1

Пленка 1	3,03	H ⁺	0,145	1,40	7,4	6,4
КУ-2×4	4,75	H ⁺ -Na ⁺	0,145	2,08	2,3	0,6
КРФ-2п	8,4	H ⁺	0,145	2,15(I); 1,57(II) 2,92(I); 2,08(II)	8,3(I) 3,6(I)	6,5(II) ³ 2,6(II) ³
АН-31	7,19	НОН	0,145	2,16	7,6	7,2

¹ рассчитанные по уравнению (1); ² определенные с помощью рН зондов;

³ полученные с помощью уравнения (1) с использованием данных рН-зонда; I и II – 1-ая и 2-ая степени ионизации функциональных групп.

Ранее при титровании НР в порах таких сорбентов появление подобных горизонтальных отрезков на кривых титрования мы связывали с процессом титрования функциональных групп материалов, а не с возрастанием электрического потенциала матрицы, сопутствующим этому процессу. Действительно, можно было бы предположить в соответствии с [75, 94], что с ростом потенциала Ψ согласно уравнению (1.9 (3.5)) растет ΔpK_a , что и проявляется в виде горизонтального участка на тех кривых титрования НР, которые перекрывают pH диапазон титрования функциональных групп ионита. Отсутствие каких-либо особенностей в виде таких или прямолинейных наклонных (как в АН-31) участков на кривых титрования НР в катионите КРФ-2п указывает на непроверенность высказанного предположения.

Эти кривые напоминают кривые титрования мономеров и демонстрируют отсутствие влияния диссоциированной части функциональных групп в сшитых полиэлектролитах на кислотно-основные характеристики оставшихся недиссоциированными группировок. А ведь именно возникающим зарядом цепи принято объяснять ход кривых потенциометрического титрования, расчет по которым ведет к зависимости pK_a от степени диссоциации α и появление параметра m , отличного от 1 в уравнении (6.1).

Всё это говорит о схожести кислотных свойств сшитых полиэлектролитов и мономерных кислот. В качестве мономерных аналогов карбоксильных групп сорбента КБ-2 можно предложить, например, пропионовую - $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$ ($pK_a=4,87$) или изомаслянную - $\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ($pK_a=4,87$) кислоты [329, 330].

Эксперименты показали, что значения pK_a карбоксильных групп исследованных катионитов, определенные проецированием горизонтальных участков кривых (см. рисунок 6.6) на ось рН (pH^{ext}), оказались равными $5,1 \pm 0,1$. Они давали значения на 1 ед. рН и более меньшие, чем кажущиеся pK_a , определенные по уравнению (6.1), и не проявляли зависимости от ионной силы внешнего раствора, доли введенного при синтезе катионитов ДВБ, использования инертного порообразователя и содержания ионов переходных металлов (см. таблицу 6.1). Ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} , введенные в матрицу катионита КБ-2×3, образуя комплексы с карбоксильными группировками как одной, так и нескольких его цепей, выступают в качестве дополнительного сшивающего агента наряду с ДВБ. Увеличение содержания ионов Zn^{2+} (от 3 до 35% от ПОЕ) и Cd^{2+} (от 3 до 32% от ПОЕ) в ионите, приводит к снижению его набухаемости, также как и в случае органического сшивающего агента (см. таблицу 6.2). Совпадение значения pK_a , полученного с помощью рН зондов для КБ-2×3 при $I = 3,5$ моль/л, с кажущимися значениями pK_a является случайным.

Отсутствие зависимости от ионной силы и содержания сшивающего агента было отмечено и ранее для рассчитанных в [58] термодинамических (истинных) констант ионизации карбоксильных групп метилметакрилатного катионита Амберлит IRC-50 в рамках модели Качальского [56]. Расчеты pK_a проводили с учетом доннановского распределения и изменения энергии системы за счет электростатического взаимодействия диссоциированных функциональных групп, проявляющегося в конформационной перестройке полимерных цепей. Они давали значения pK_a порядка 5,1, которые были близки к значениям pK_a , полученным с использованием рН-зондов. Однако подобные расчеты весьма трудоемки и сопряжены с рядом произвольных предположений [43, 56].

Таблица 6.2 – Физико-химические характеристики ионита КБ-2×3 в набухшем состоянии при различной степени насыщения ионами переходных металлов.

Степень насыщения Me^{2+} , % от ПОЕ	Кажущийся удельный объем ионита в набухшем состоянии $V_{к.н.}$, мл/ммоль	Коэффициент набухания, K	Влагоемкость W_{H_2O} , мл H_2O /г. ионита	Гидратируемость $W_2 = W_{H_2O}/ПОЕ$, мл H_2O /ммоль $COOH$ групп
0	0,367	2,50	2,30	0,17
15% Zn^{2+}	0,297	2,33	нет данных	
35% Zn^{2+}	0,228	1,93	1,72	0,13
32% Cd^{2+}	0,676	1,50	1,13	0,08

Измерения же в рамках разработанного метода используют стандартную процедуру потенциометрического титрования и позволяют осуществить определение рН внутри зерна ионита в месте локализации рН зонда. Значения pK_a карбоксильных групп исследуемых катионитов оказались близки к термодинамическим величинам. Вероятно, подобный факт распространяется и на другие типы ионообменников. Без сомнения, при проведении рН-измерений в растворе, контактирующем с ионитом, «отклонение от термодинамичности» кажущихся величин pK_a более значительно.

Отсутствие горизонтального участка на кривой титрования катионита КРФ-2п (см. рисунок 6.8) объясняется двухосновностью его фенилфосфоновых функциональных групп и близостью констант ионизации этих групп по первой и второй ступеням. В этом случае значения pK_{a1} и pK_{a2} были определены графическим решением уравнения (6.1) для кривой 2, построенной по данным рН зонда. Эти величины оказались также меньше кажущихся значений, вычисленных, используя кривую 1, построенную по данным рН равновесного раствора (pH^{ext}) (см. таблицу 6.1). Возможно также присутствие в сорбенте винилфенилфосфиновых группировок, ионизация которых еще более усложнит потенциометрическую кривую.

По-видимому, влияние электрического потенциала матрицы анионита АН-31 на НР является установленным фактом. Причины такого особенного поведения этого сорбента

нам пока недостаточно ясны. Возможно, это связано с размещением функциональных групп непосредственно в цепи полимера. Влияние Ψ проявляется согласно (1.11, 1.12, 1.13) в сдвиге кривой титрования НР влево (см. рисунок 6.5, R3, R7 и R8) или кривой титрования АН-31 вверх (см. рисунок 6.10). В ходе титрования гидратной формы АН-31 кислотой по мере протонирования аминогрупп растет Ψ и, в результате, кривая 2 пересекает кривую 1 и идет выше нее (см. рисунок 6.10). В этом случае можно обсуждать какой из подходов является правильным и что отражают определенные с помощью рН-зонда значения кислотности в фазе анионита. Однако, нет сомнения, что горизонтальный участок на кривой позволяет верно определить pK_a аминогрупп (см. таблицу 6.1).

Резюмируя вышесказанное, мы можем заключить о сходстве потенциометрических кривых титрования исследуемых ионитов, полученных с использованием рН зондов, с подобными кривыми для мономерных кислот. Независимость значений pK_a функциональных групп ионитов, определенных из этих кривых от вышеупомянутых факторов, говорят о том, что кислотно-основные свойства функциональных групп сшитых полиэлектролитов не описываются модифицированным уравнением Гендерсона-Хассельбаха (6.1), справедливым лишь для цепей несшитого полимера. В результате сшивания цепь полиэлектролита разбивается на большие или меньшие олигомерные куски, свойства которых, как показало настоящее исследование, близки к свойствам мономерных аналогов их функциональных групп. Этим же, по-видимому, объясняется отсутствие влияния степени сшитости катионита на кислотность карбоксильных групп. Существование такого влияния при использовании традиционной методики [36] объяснялось полимерными эффектами, а именно «уменьшением электростатической свободной энергии и конфигурационной энтропии матрицы полимера с ростом доли сшивающего агента в исходной смеси мономеров» [216].

Таким образом, ЭПР спектроскопия стабильных рН-чувствительных НР была успешно применена к исследованию кислотно-основных свойств сшитого полиэлектролита на примере как катионообменных, так и анионообменных смол. Результаты, полученные в ходе исследований, оригинальны. Они противоречат сложившимся к настоящему времени представлениям о свойствах функциональных групп сшитых полиэлектролитов.

6.4 Возможности (особенности) метода спиновых рН зондов для исследования сшитых полиэлектролитов

Экспериментальные результаты, полученные в ходе изучения кислотно-основных характеристик ионообменников методом спинового рН-зонда позволили критически проанализировать подход П. Фромхерца с сотр., лежащий в основе определения полярности и электростатического потенциала нейтральной и заряженной биомембраны [74, 94] и концепции Хартли и Роэ, использующих флуоресцирующие индикаторы для измерения электрического потенциала на поверхности заряженной мицеллы [141] (см. п.1.3, глава 1), применительно к сшитому полиэлектролиту. При этом удалось ответить на вопросы: 1) Связано ли изменение pH (a_{H^+}) в фазе ионообменника по сравнению с pH ($a_{H^+}^w$) внешнего раствора с возникновением электрического потенциала на поверхности зерна ионита в ходе депротонирования функциональных групп? 2) Происходит ли изменение полярности среды в фазе ионита по сравнению с равновесным раствором? 3) Что можно сказать о структуре воды в фазе исследуемых катионообменников?

А. Случай электронейтральной матрицы сорбентов

Как уже упоминалось, Фромхерц с сотрудниками утверждают, что сдвиг кривых титрования НР в фазе ионитов и в водном растворе, должно определяться уравнением ($pK_k^i = \Delta pK_k^{el} + \Delta pK_k^{pol}$) (1.16).

Ряд НР имеют диапазон титрования в области значений рН, при которых матрицы сорбентов остаются в исходной незаряженной форме. Кроме всех вышеупомянутых катионообменников в последующем обсуждении будет упоминаться полиимидная пленка без функциональных групп (пленка 0), описание которой приводится в п. 2.1.3. Она была использована для сравнения.

Для этих НР были построены кривые титрования в соответствии с подходом Фромхерца и др. [74, 75] (см. рисунок 6.5.). Т.е. предполагалось, что рН раствора на границе раздела фаз твердое – жидкое в набухшем в воде сорбенте (pH^i) (в фазе ионита) идентичен pH внешнего водного раствора (pH^w) (подход П. Фромхерца, случай

нейтральной поверхности). Например, на рис 6.5 приведены кривые титрования радикала НР R8 (pK_a) в смоле КБ-2×4 и в водном растворе. Диссоциация этого НР происходит в области pH , где матрица смолы остается незаряженной (то есть $\Psi = 0$). Следовательно, согласно уравнению (1.16) в этом случае $\Delta pK_k^{el} = 0$

Исследования с этим и другими радикалами в фазе этго и других ионообменников показали, что:

- 1) кривые титрования всех НР, введенных во все исследованные ионообменники и пленки (в протонированной форме), сдвинуты вправо относительно этих же кривых, полученных в водном растворе;
- 2) значение констант сверхтонкого взаимодействия НР a_N в протонированной и непротонированной формах не изменяются в зависимости от присутствия НР в водном растворе или сорбенте.

Объяснить эти результаты в рамках подхода Фромхерца невозможно. Так, в случае незаряженной поверхности из-за уменьшения полярности следует ожидать согласно уравнению (1.17) сдвига кривой титрования влево, в область низких значений pH , а не вправо. Одновременно, уменьшение полярности среды должно также повлечь за собой уменьшение спиновой плотности неспаренного электрона на атоме азота NO-фрагмента НР и, соответственно, убывание значения a_N [396]. Ничего этого не наблюдалось, хотя изменения полярности в среде органических макромолекул следовало бы ожидать.

Исследование пленок (см. рисунок 6.5, R8) привело к тем же результатам. Кроме того, не было обнаружено никакого различия в диссоциации НР R8 в функциональной и нефункциональной пленках (пленки 1 и 0, соответственно). Диссоциация этого НР происходит в области pH , где группы функциональной пленки 1 остаются незаряженными. Это можно рассматривать как доказательство отсутствия каких-либо прямых взаимодействий между нитроксильными радикалами и полимером. Эти наблюдения показывают, что подход Фромхерца не применим к исследованным системам с незаряженной матрицей.

Б. Случай заряженной матрицы сорбентов

Особенностью ионообменных смол является способность изменять заряд матрицы от нуля до максимального отрицательного (для катионитов при депротонировании функциональных групп) или максимального положительного (для анионитов при их протонировании). Заряд изменяется постепенно в сравнительно узком диапазоне изменения значений рН контактирующего с ионитом водного раствора в результате обработки исходной водородной формы катионитов щелочью или исходной гидратной формы анионитов кислотой.

Исследования заряженных матриц ионообменных смол показали (см. рисунок 6.5), что:

- 1) кривые титрования НР в результате приобретения матрицей сорбента отрицательного заряда сдвигаются вправо (НР R3, R6 - R11 в катинообменниках и пленке 0), а положительного заряда – влево (НР R9 и R3 в АН-31, ∇);
- 2) для содержащих функциональные группы образцов (за исключением КРФ-2п) на кривых титрования некоторых НР регистрируются промежуточные горизонтальные участки;
- 3) не происходит возрастания сдвига кривых титрования радикалов в фосфорнокислом катионите КРФ-2п в результате депротонирования второго кислотного фрагмента двухосновной фосфоновой группировки;
- 4) отсутствует зависимость величины сдвига кривых титрования НР от частичного замещения ионов водорода в катионите КБ-2×3 на ионы Zn^{2+} или Cd^{2+} , что должно было бы изменять электрический потенциал матрицы.

Влияние поверхностного электрического потенциала (согласно рассматриваемому подходу [74]) должно описываться уравнением (1.16). Следовательно, образование в результате титрования отрицательно заряженной матрицы (катиониты) должно обеспечивать сдвиг кривой титрования использованных нами НР вправо, а в случае положительной заряженности поверхности сорбента (аниониты) – влево. Кроме того, процесс титрования функциональных групп сопровождается увеличением заряда матрицы сорбентов и на кривых титрования радикалов, находящихся внутри зерен ионитов, наблюдаются горизонтальные участки (см. рисунок 6.5), сдвигающие эти кривые

в соответствующем направлении. Таким образом, качественно предсказываемые на основании уравнения (1.16) направления сдвигов совпадают с экспериментально наблюдаемыми.

Однако перечисленные в наблюдениях пункты 3 и 4 указывают на отсутствие предсказываемой уравнением (1.16) прямо пропорциональной зависимости ΔpK_a от электрического потенциала матрицы в нашем случае.

При интерпретации полученных экспериментальных данных важным является вопрос о месте нахождения НР в ионообменниках. Так, в работе [24] для имидазолидинового НР, ковалентно связанного с поверхностью протеина с помощью длинного мостика, были зарегистрированы узкие линии в спектрах ЭПР и нечувствительность к электростатическому потенциалу поверхности протеина (отсутствовал сдвиг кривой титрования радикала). Уширенные линии в ЭПР спектре, сдвиг кривой титрования радикала и, следовательно, чувствительность к заряду поверхности регистрировались лишь в случае короткого мостика и размещения метки вблизи поверхности (на расстоянии порядка 0,2 нм).

Проведенный нами анализ зависимости вида ЭПР спектров НР в ионообменниках, их времени корреляции (τ_c) (характеризует подвижность и «свободу» вращения радикалов) (п. 6.1, см. рисунок 6.2-6.4) и «легкости» вымываемости из сорбента (п.6.1, см. рисунок 6.1,) от степени протонированности функциональных групп, сшитости матрицы, размера молекул радикалов и частиц образцов позволил установить, что:

- 1) в гидратированных ионообменниках НР находятся как в объеме воды внутри пор на значительном удалении от поверхности матрицы, так и вблизи их поверхности (полимерных цепей);
- 2) имеет место обменное взаимодействие функциональных групп в протонированной форме с НР;
- 3) увеличение доли сшивающего агента уменьшает средние размеры пор и, в зависимости от размеров радикалов, увеличивает τ_c .

Все это говорит о том, что подход Фромхерца и др. для таких систем справедлив только в случае, когда рН зонд чувствует влияние поверхности, т.е. иммобилизован

вблизи полимерных цепей, что сопровождается уширением спектров ЭПР НР и появлением анизотропных составляющих (см. рисунок 6.2–6.4). В этом случае сдвиг кривых титрования НР в ионообменниках происходит как причине изменения заряда поверхности ($\Delta pK_a \neq 0$), так и благодаря разрушению структуры воды внутри пористого твердого тела и связанному с этим изменению активности ионов водорода (концепция Хартли и Роэ [141]) для НР, не чувствующих поверхность; при этом 1) константа ионизации зондов внутри ионитов остается той же, что и в свободном водном растворе ($\Delta pK_a=0$); 2) рН внутри твердого тела отличен от рН омывающего его водного раствора ($pH^{ext} \neq pH^{loc}$).

В случае локализации НР на значительном расстоянии от мест иммобилизации (например, в КБ-2×3), мы полагаем, что причиной сдвига кривых титрования является изменение активности ионов водорода, вызванное разрушением структуры внутренней воды, факт которого ранее косвенно был подтвержден понижением температуры замерзания сорбированной воды по сравнению с внешней, объясняемым менее развитыми водородными связями [57], а при исследовании катионитов методом ПМР [263, 264] резким увеличением подвижности по крайней мере части поглощенных молекул воды и высокой скоростью протонного обмена с кислотными ионами водорода функциональных групп.

Используя НР для определения внутреннего рН, как это описано в экспериментальной части, были построены кривые потенциметрического титрования ионитов и пленок (см. рисунок 6.6 - 6.10). Для построения кривых потенциметрического титрования ионообменников по данным рН-зондов было необходимо использовать широкий набор НР с различными pK_a . Требуется подчеркнуть, что приведенные на рисунках 6.5 и 6.6-6.10 кривые основаны на одном и том же экспериментальном материале и различаются лишь системой приближений, принятых при их построении: при построении первых реализован подход Фромхерца и др., а вторых – наши приближения.

Возросшая активность H^+ - ионов внутри зерна ионообменника по сравнению с внешним раствором регистрируется нами в виде увеличения кислотности внутри твердой фазы. Действительно, кривые потенциметрического титрования всех исследуемых

ионообменных смол и пленок, построенные по данным рН-зонда идут ниже, чем построенные по данным рН-метра. При этом, по-видимому, не важно, имеются функциональные группы в твердом теле (ионит) или нет (пленка 0) (см. рисунок 6.9). Исключение, которое позже будет обсуждено, составляет лишь участок кривых титрования анионита АН-31 при рН меньше 6 (см. рисунок 6.10).

Находящему при наших приближениях вполне логичное объяснение сдвигу вниз кривых титрования ионитов соответствует в рамках приближений Фромхерца и др. сдвиг вправо кривых титрования НР. Невозможность объяснить этот сдвиг в рамках принятых Фромхерцем и др. приближений обсуждалась выше.

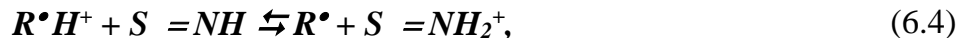
Кроме обычного для НР механизма протонного обмена:



в присутствии функциональных групп появляется новый: на примере карбоксильной группы



или на примере аминогруппы



где S – матрица сорбента. Можно было предположить, что его появление приведет к изменениям pK_a НР. Однако Храпцовым и Вайнером [94] доказано, что изменяются лишь кинетические параметры обмена (времена жизни R^{\bullet} и $R^{\bullet}H^+$ форм радикала), в то время как равновесие обмена (pK_a) не нарушается.

Таким образом, мы считаем, что в набухшем в воде пористом твердом теле рН-зонды в виде НР позволяют определять активность ионов водорода. Этот подход схож с предлагавшимся Хартли и Роэ [141], но не идентичен ему. Они связывали изменение протонной активности с электрическим потенциалом поверхности (1.14). Из наших исследований вытекает, что это не так. Ниже обсуждаются возможности использования рН-зондов.

Выводы к главе 6

рН-чувствительные НР как рН зонды впервые были применены для исследования кислотно-основных равновесий в фазе набухших ионообменников и для критической

оценки сложившихся к настоящему времени представлений в этой области. Полученные характеристики, такие как активности ионов водорода в зоне разрушения структуры воды в порах ионита, константы ионизации функциональных групп идентифицируют внутренние взаимодействия в фазе смолы.

В ходе исследований с его помощью кислотных свойств различных типов ионообменников показано, что:

1. Значения рН внутри катионитов ниже, а внутри анионитов выше, чем значения рН находящихся с ними в равновесии внешних растворов.
2. Константы ионизации функциональных групп всех исследованных катионообменников на 1 ед. рН и более отличаются от таковых, определяемых традиционным графическим решением модифицированного уравнения Гендерсона-Гассельбаха.
3. Значения pK_a функциональных групп карбоксильных катионитов типа КБ-2 гелевой и пористой структуры с различной степенью сшивания (от 3 до 20 % весовых ДВБ) равны $5,1 \pm 0,1$. Они не проявляют зависимости от ионной силы внешнего раствора, доли введенного при синтезе ДВБ и от использования инертного порообразователя. Сорбция катионитом ионов Zn^{2+} (до 35 % от ПОЕ) и Cd^{2+} (до 32 % от ПОЕ), обеспечивая дополнительную сшивку цепей полиэлектролита, также не вызывает изменения pK_a карбоксильных групп.
4. Кривые потенциметрического титрования всех (исключая КРФ-2п) исследованных катионообменников напоминают кривые титрования мономеров и для их описания не требуется модифицированное уравнение Гендерсона-Хассельбаха, справедливое для цепей несшитого полимера. Сделан вывод о близости кислотно-основных свойств сшитых ионообменников и мономерных кислот.

Таким образом, отмечены существенные отличия в результатах, полученных с помощью рН зондов и традиционно используемым методом потенциметрического титрования. Большинство установленных ранее зависимостей не подтверждается.

ГЛАВА 7 ВЗАИМОСВЯЗЬ ЭЛЕКТРОПОВЕРХНОСТНЫХ, СОРБЦИОННЫХ, КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИССЛЕДУЕМЫХ МАТЕРИАЛОВ

На адсорбционную и каталитическую способность различных материалов влияет много факторов, такие как гидрофобность и гидрофильность поверхности, наличие и количество активных центров, pH раствора (pH^{ext}), pH^{loc} , электрический потенциал поверхности (Ψ или SEP) и другие. Введение различных компонентов в фазу твердофазных материалов меняет химию поверхности и может оказывать эффект на несколько или все вышеперечисленные факторы. В данном разделе приведены результаты исследований влияния характеристик поверхности на протекание сорбционных, комплексообразующих и каталитических процессов с участием исследуемых пористых неорганических и полимерных материалов, а также рассмотрены примеры применения этих результатов к интерпретации и объяснению экспериментальных данных, ранее опубликованных другими исследователями. Эффективность использования этих материалов в основном зависит от степени развитости поверхности, структуры, характеристик, наличия активных центров, а также от заряда поверхности и кислотности среды вблизи этих центров.

7.1 Влияние электроповерхностных характеристик пористых оксидных и полимерных материалов на их адсорбционные и комплексообразующие свойства

7.1.1 Исследование процессов сорбции и комплексообразования ионов металлов на органических и неорганических твердофазных материалах в условиях контроля pH^{loc}

В этом разделе приведены результаты исследования влияния процессов адсорбции Cu^{2+} и Co^{2+} на SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 на композиционных материалах (КМ) на их основе с ПЦ, сшитых полиэлектролитах (ионообменных смолах) (в случае Cu^{2+}) и на гибридных системах на основе SiO_2 , Al_2O_3 и микроцеллюлозы (МКЦ) с хитозаном (в случае Co^{2+}), и их комплексообразования в фазе этих материалов, на pH^{ext} и pH^{loc} и заряд их поверхности.

Сорбция Cu^{2+} на ксерогелях TiO_2 и SiO_2 и КМ на их основе с ПЦ сопровождается изменением как pH^{ext} и pH^{loc} . Однако ход зависимостей значений этих pH от $c_{\text{Cu}^{2+}}$ (количества сорбированных ионов Cu^{2+}) для вышеупомянутых индивидуальных оксидов и композитов на их основе различен (см. рисунок 7.1 и 7.2). Из этих рисунков видно, что:

- pH^{loc} отличается от pH^{ext} , и в отсутствие Cu^{2+} во внешнем растворе ($c_{\text{Cu}^{2+}} = 0$) pH^{ext} больше, чем pH^{loc} ;
- с увеличением количества сорбированных Cu^{2+} в исследованных материалах снижается как pH^{ext} , так и pH^{loc} ;
- имеются горизонтальные участки (плато) на зависимостях pH^{loc} от $c_{\text{Cu}^{2+}}$ в диапазоне количеств сорбированных Cu^{2+} от 0,15 до 0,3 ммоль Cu^{2+} / г. ксерогелей TiO_2 и SiO_2 , внутри которого pH^{loc} остается постоянным с увеличением $c_{\text{Cu}^{2+}}$;
- при значительных $c_{\text{Cu}^{2+}}$ значения pH^{loc} и pH^{ext} сближаются и становятся практически равными [199].

Рост кислотности среды обусловлен, в первую очередь, гидролизом ионов $\text{Cu}(\text{II})$ при исходном pH^{ext} 6,5 ÷ 7, сопровождающимся выделением ионов H^+ в раствор. Меньшие значения pH^{loc} по сравнению с pH^{ext} для обоих типов ксерогелей и КМ на их основе были ранее объяснены поверхностным отрицательным зарядом. Поверхность исследованных образцов притягивает ионы H^+ в своем двойном электрическом слое для компенсации этого заряда. Также повышение кислотности как pH^{ext} , так и pH^{loc} обусловлено тем, что сорбция ионов Cu^{2+} сопровождается интенсивным выделением ионов H^+ во внешний раствор. Повышение кислотности среды за счет конкуренции ионов H^+ практически полностью подавляет ионообменную сорбцию Cu^{2+} (см. рисунок 7.1.). Аналогичная тенденция нами наблюдалась для органических ионообменных смол (в виде зерен) [230, 399] (рис 7.2.) и гидрогеля TiO_2 (см. рисунок 7.1) [201].

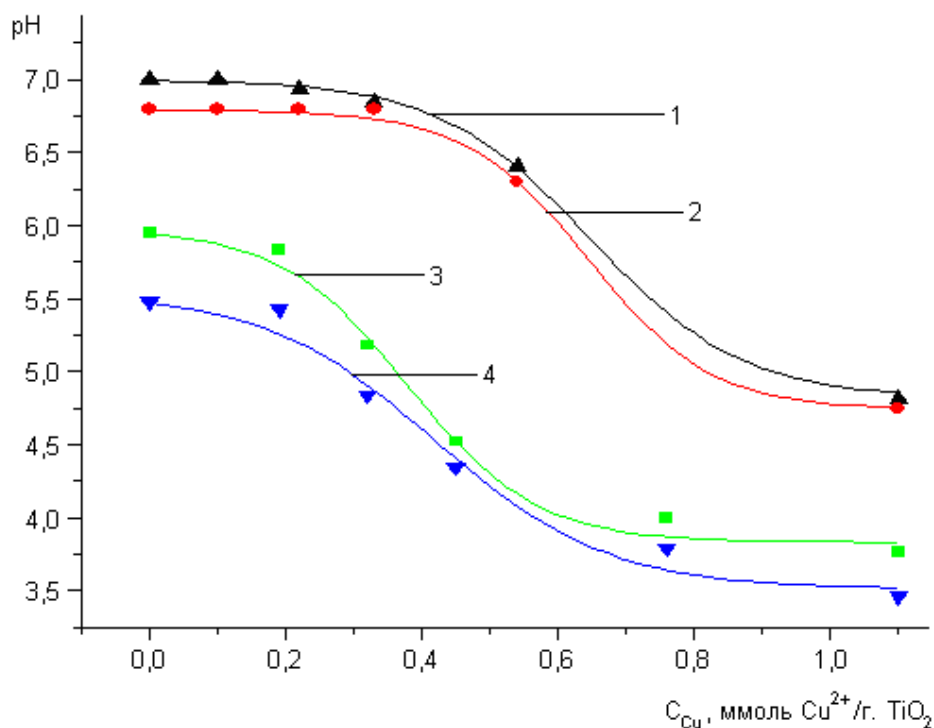


Рисунок 7.1. – Зависимость pH от $c_{Cu^{2+}}$ (c_{Cu}) в ксерогеле TiO_2 и в композиционных материалах на его основе. pH^{ext} (1,3) и pH^{loc} (2,4) от для TiO_2 (1,2); для TiO_2 (43%): ПЦ (3,4).

Наличие горизонтальных плато на кривых на рисунке 7.1 указывает на буферные свойства образцов ксерогеля TiO_2 и TiO_2 : ПЦ по аналогии с теми же свойствами смешанной H^+ - Na^+ формы карбоксильного катионита КВ-2 \times 4 с различным содержанием Na^+ формы [399].

Чем больше процентное содержание ПЦ в образце, тем меньше длина горизонтального плато на вышеупомянутых кривых. Буферный эффект ксерогеля TiO_2 и КМ на его основе обусловлен наличием некоторого количества непротонированных функциональных групп в образцах до начала сорбции Cu^{2+} . Величины pH^{loc} определяются соотношением непротонированных и протонированных функциональных групп в исходных образцах. Буферная емкость возрастает с ростом доли непротонированных группировок в первоначальном образце. Комплексообразование ионов Cu^{2+} с этими группами происходит в первую очередь и не приводит к высвобождению ионов H^+ ,

которые снижают как pH^{ext} , так и pH^{loc} . Другой причиной снижения pH с увеличением $c_{Cu^{2+}}$ может быть высвобождение гидроксильных групп в результате диссоциации молекул $Cu(OH)_2$, ответственных за комплексообразование с функциональными группами поверхности ксерогеля [199, 201].

В случае карбоксильного катионита КВ-2 × 4 с различным содержанием Na^+ формы обращает на себя внимание горизонтальные участки (плата) на кривых (зависимостях $pH = F(c_{Cu^{2+}})$), полученных с помощью рН-зонда, протяженность которых возрастает с ростом доли депротонированных функциональных групп в гидратированных образцах Г10, Г20, Г40 и Г60, различающихся содержанием Na^+ -формы (рис. 7.2). Мы полагаем, что в виде горизонтальных участков кривых проявляются буферные свойства частично депротонированного карбоксильного катионита КВ-2×4. Существует аналогия с хорошо известными ацетатными буферами. Буферная емкость, естественно, возрастает с ростом доли депротонированных группировок. В ходе сорбции ионов $Cu(II)$ на гидратированных образцах карбоксильного катионита КВ-2 × 4 с содержанием Na^+ формы от 10 до 60 % от ПОЕ (Г10, Г20, Г40 и Г60) было обнаружено, что значения pH^{loc} в случае образцов Г10 и Г20 не превышают рН исходного сорбционного раствора (pH^{ext}), равного 3,86; они значительно выше этого значения в случае образцов Г40 и Г60 (см. таблицу 7.1). Высокие значения pH^{loc} и pH^{ext} отражают протекание гидролиза Na^+ -формы карбоксильных групп ионообменника. В этой связи экспериментальные значения для образцов Г40 и Г60 хорошо согласуются со значениями, рассчитанными по формуле для константы диссоциации слабого электролита (соотношение (6.1), в котором $m = 1$). Для образцов Г10 и Г20 расхождения значительны. В результате подстановки экспериментально установленных с помощью рН-зондов значений pH^{loc} в фазе исследуемых ионитов в формулу (6.1), где $m = 1$, были рассчитаны реально существующие степени депротонирования.

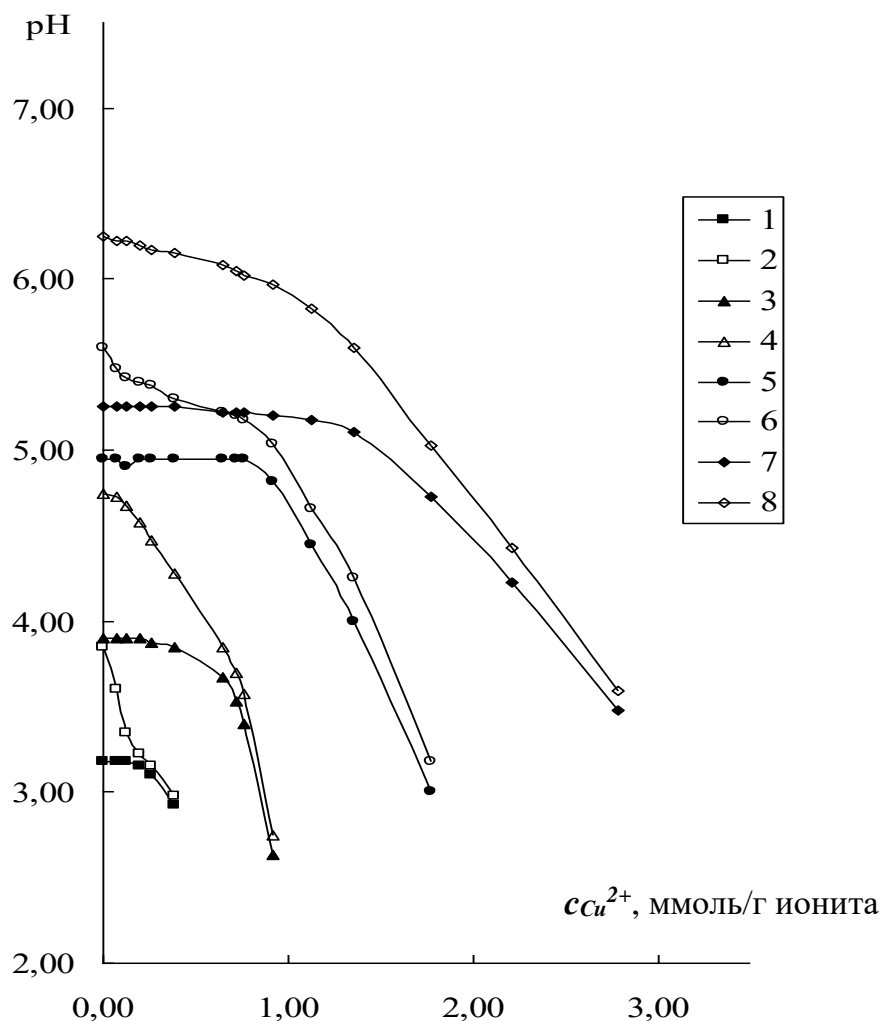


Рисунок 7.2 – Изменение величины pH внутри зерна ионита (pH^{loc}) (кривые 1,3,5,7) и pH внешнего раствора (pH^{ext}) (кривые 2,4,6,8) в зависимости от содержания $Cu(II)$ в образцах ионита КБ-2×4 с содержанием Na^+ -формы: 10 % от ПОЕ (Г10) - кривые 1,2; 20 % (Г20) - 3,4; 40 % (Г40) -5,6; 60 % (Г60) -7,8; ПОЕ – полная обменная емкость.

Таблица 7.1 – Характеристики образцов карбоксильного катионита КБ-2×4 с различным содержанием Na^+ -формы.

Образец	x^* , % от ПОЕ	$pH^{loc} \pm 0,1$ (внутри зерна ионита)		Буферная ёмкость, % от ПОЕ	α^{**} , % от ПОЕ
		эксперим.	теоретич.		
Г10	10	3,15	4,14	2	1,10

Г20	20	3,90	4,50	4	6,00
Г40	40	4,95	4,92	11	41,5
Г60	60	5,23	5,27	20	57,5

*Содержание Na^+ формы, % ПОЕ;

**Степень замещения катионита ионами Cu^{2+} , % ПОЕ

Во взаимодействие с сорбируемой Cu (II) вступают в основном функциональные группы ионообменника, переведенные в Na -форму. На это указывают: 1) сопоставление регистрируемого значения pH с теоретически ожидаемым в случае вытеснения Cu (II) ионов водорода из карбоксильных групп; 2) параметры спектров ЭПР Cu^{2+} в образцах Г10-Г60. Вовлечение в комплексообразование с Cu^{2+} протонированной формы карбоксильных групп начинается по мере исчерпания буферной емкости образцов. Это вызывает высвобождение значительных количеств H^+ - ионов. Резкое понижение pH как внутри сорбента (pH^{loc}), так и во внешнем растворе (pH^{ext}), и практическое прекращение процесса сорбции (рис.7.2).

В отличие от систем TiO_2 (см. обсуждение выше), для SiO_2 и КМ на его основе в ходе сорбции Cu^{2+} было установлено, что значения pH^{loc} превышают значения pH^{ext} (см. рисунок 7.3). По-видимому, подобный факт можно объяснить значительными различиями в pK_a функциональных групп оксидов SiO_2 и TiO_2 . Значения pK_a силанольных групп ($3,95 \pm 0,07$) значительно ниже, чем pH^{ext} , из которого была проведена сорбция Cu^{2+} . Следовательно, силанольные группы полностью диссоциированы, и ионы H^+ не обмениваются с ионами Cu^{2+} во время комплексообразования. Следовательно, никакие функциональные группы не могут нейтрализовать OH -группы, образующиеся при распаде молекул $\text{Cu}(\text{OH})_2$. В результате значения pH^{loc} имеют высокие значения.

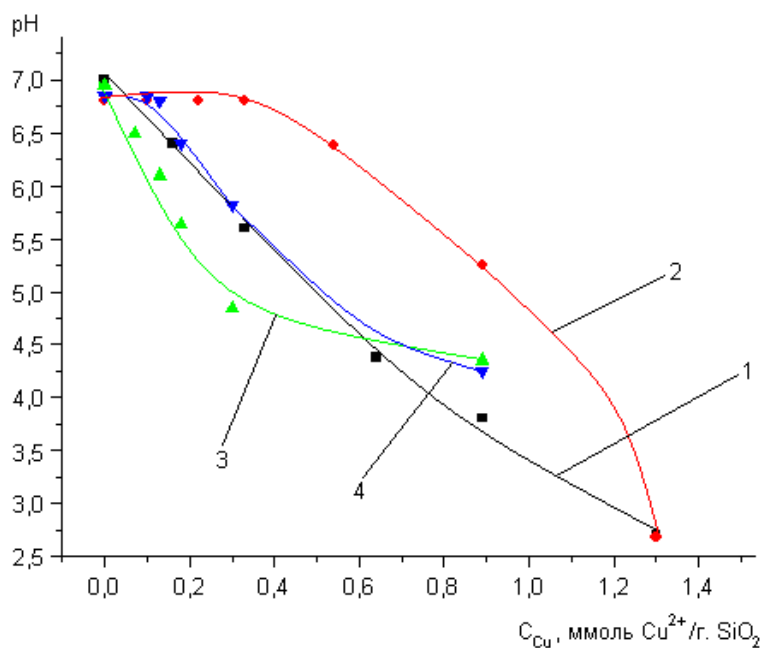


Рисунок 7.3 – Зависимость pH от $c_{Cu^{2+}}$ (c_{Cu}) в ксерогеле SiO_2 и в композиционных материалах на его основе. pH^{ext} (1,3) и pH^{loc} (2,4) от для SiO_2 (1,2); для SiO_2 (68%): ПЦ (32%) (3,4).

Методом ЭПР-спектроскопии в ксерогелях TiO_2 , SiO_2 и ZrO_2 , КМ на их основе и ионообменных смолах были обнаружены три типа структур Cu (II): моноядерные комплексы Cu^{2+} (А) (рис., магнитные ассоциаты с повышенной локальной концентрацией ионов Cu^{2+} (В) и соединения Cu^{2+} , которые не дают наблюдаемого ЭПР спектра при заданных частоте и температуре (С). Нами в работах [174-176, 180, 181, 199, 230, 367, 399-401] были приведены данные по долевному участию (процентному соотношению) моноядерных комплексов Cu^{2+} , их ассоциатов, а также «несигнализирующих» соединений Cu (II) во всех вышеупомянутых материалах, достигаемые при изменении $c_{Cu^{2+}}$ (рис. 7.4, 7.5). Эти данные были рассчитаны из количеств каждого из этих соединений по отношению к общему количеству сорбированной Cu (II) в исследуемых образцах, которые в свою очередь определяли с помощью компьютерного моделирования сигналов ЭПР

Образование комплексов А в ксерогелях, КМ и в ионитах (рис. 7.6) идентифицируется по характерным анизотропным спектрам ЭПР, которые разрешаются в параллельной ориентации (пример спектров Cu^{2+} в ионитах приведен на рисунке 7.7, в

ксерогелях – на рисунке 7.8, спектр 1). Эти комплексы образовывались даже при небольших количествах сорбированной Cu ($c_{Cu^{2+}} < 0,1$ ммоль Cu^{2+} / г. геля и $< 5\%$ от ПОЕ катионита КБ-2×4), и их доля постепенно уменьшалась с увеличением $c_{Cu^{2+}}$ (см. рисунки 7.4, 7.5) [175, 230, 399-401].

Факт формирования во всех исследованных медьсодержащих образцах катионообменника КБ-2×4 2-х типов мооядерных комплексов Cu^{2+} (в диапазоне вышеупомянутых $c_{Cu^{2+}}$ (рис.7.6, а, б) свидетельствует о том, что во взаимодействие с сорбируемой Cu (II) первоначально вступают как непротонированные, так и протонированные функциональные группы ионообменника

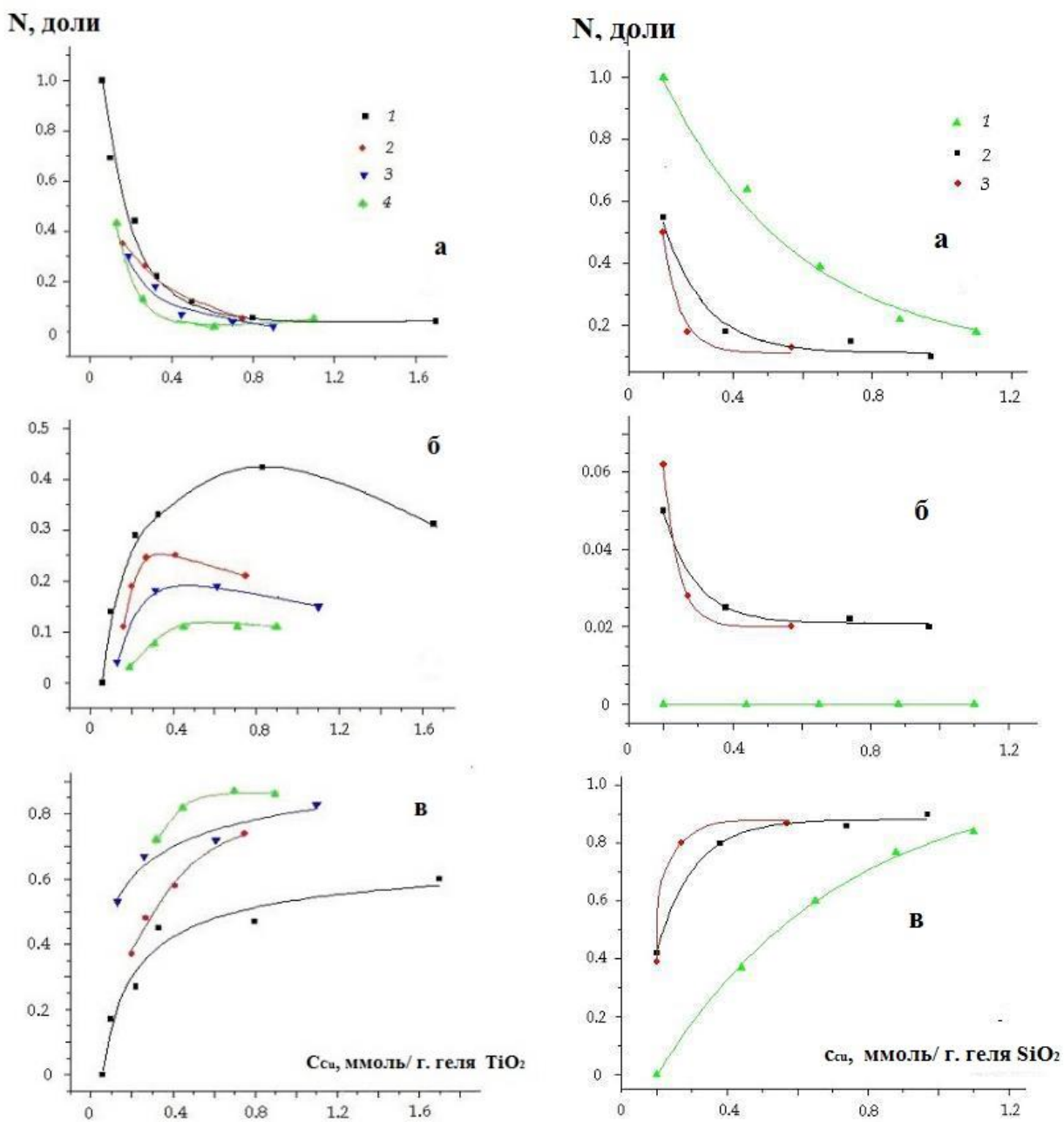


Рисунок 7.4 – Зависимость доли мооядерных комплексов Cu^{2+} (а), их ассоциатов (б) и «несигналящих» соединений (в) в фазе ксерогелей TiO_2 (рисунок слева) и SiO_2 (рисунок справа) и КМ на их основе от C_{Cu} : 1 - TiO_2/SiO_2 , 2 - TiO_2 (70%)/ SiO_2 (68%): ПЦ, 3 - TiO_2 (53%)/ SiO_2 (58%): ПЦ, 4 - TiO_2 (43%):ПЦ.

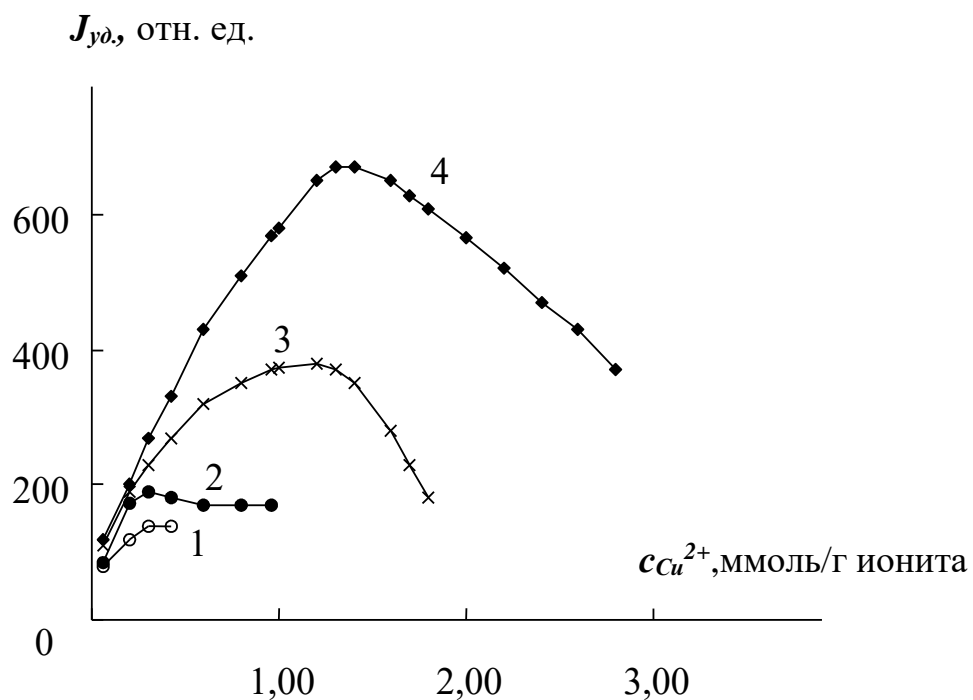
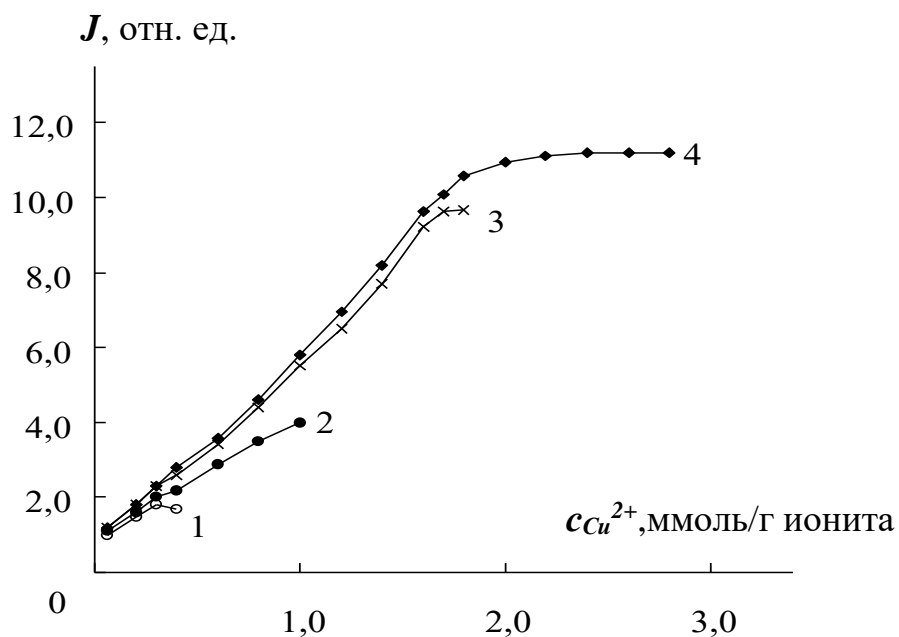


Рисунок 7.5 – Изменение относительной интенсивности ($J, J_{уд}$) спектров ЭПР моноядерных комплексов и ассоциатов в карбоксильном катионите КБ-2×4 в Г (а) и ВС (б) состояниях с содержанием Na^+ -формы от ПОЕ 10% (1), 20% (2), 40% (3) и 60% (4) в зависимости от содержания $Cu(II)$ в фазе ионита.

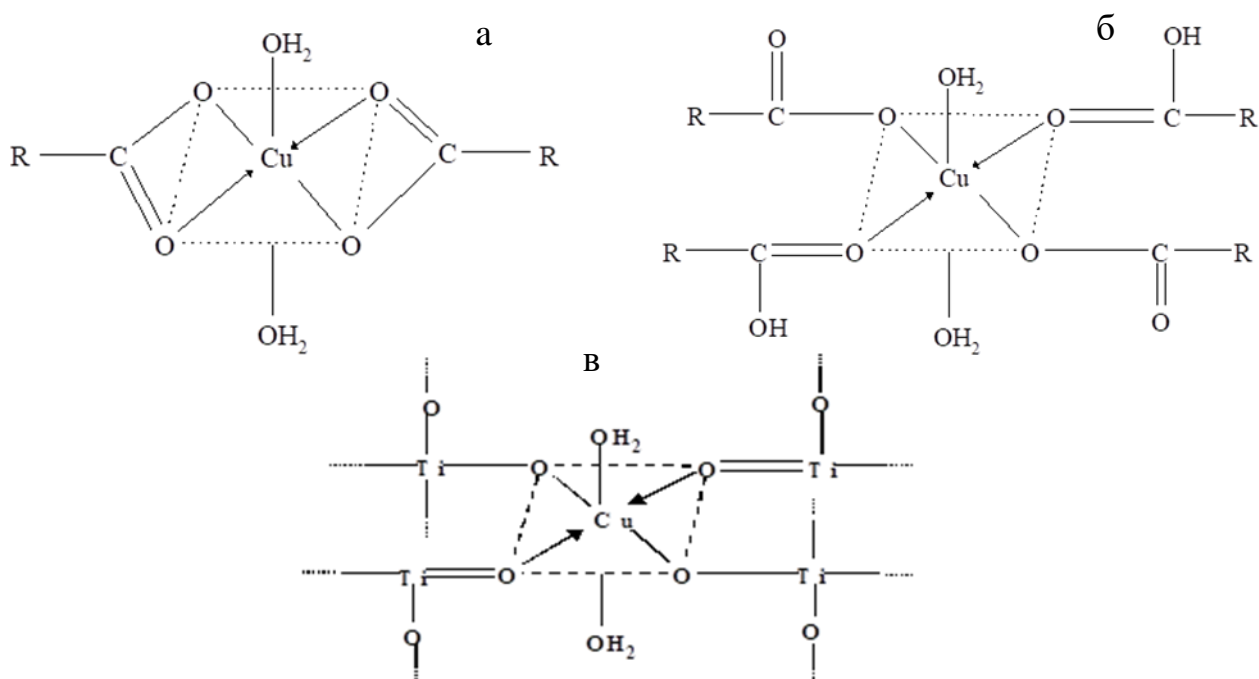


Рисунок 7.6 – Структура моноядерных комплексов Cu(II) с двумя (а) и четырьмя (б) карбоксильными группировками катионообменника КБ-2×4 в экваториальной плоскости (R – матрица) и в ксерогелях TiO₂ (также SiO₂ и ZrO₂ и КМ с ПЦ на их основе (в) [175, 230, 399-401].

Увеличение содержания сорбированной Cu (II) выше 5 % от ПОЕ приводит к образованию в воздушно-сухих (ВС) ионитах КБ-2×4 в смешанной H⁺-Na⁺-форме (выше 3 % от ПОЕ в Г ионитах) и $c_{Cu^{2+}} > 0,1$ ммоль Cu²⁺ / г. геля (в случае ксерогелей диоксидов элементов) магнитных ассоциатов моноядерных комплексов с повышенной локальной концентрацией ионов металла (комплексов **B**) (см. рисунок 7.4б). Об этом говорит появление наряду с анизотропным сигналом почти симметричной линии с усредненным *g*-фактором (*g*₀) равным $2,152 \pm 0,005$ (см. рисунок 7.8, спектр 2). Значение *g*₀ в пределах ошибки совпадает со значением $g = (g_{//} + 2g_{\perp})/3$ для моноядерных комплексов в ионитах и ксерогелях диоксидов элементов и КМ на их основе [230, 399-401].

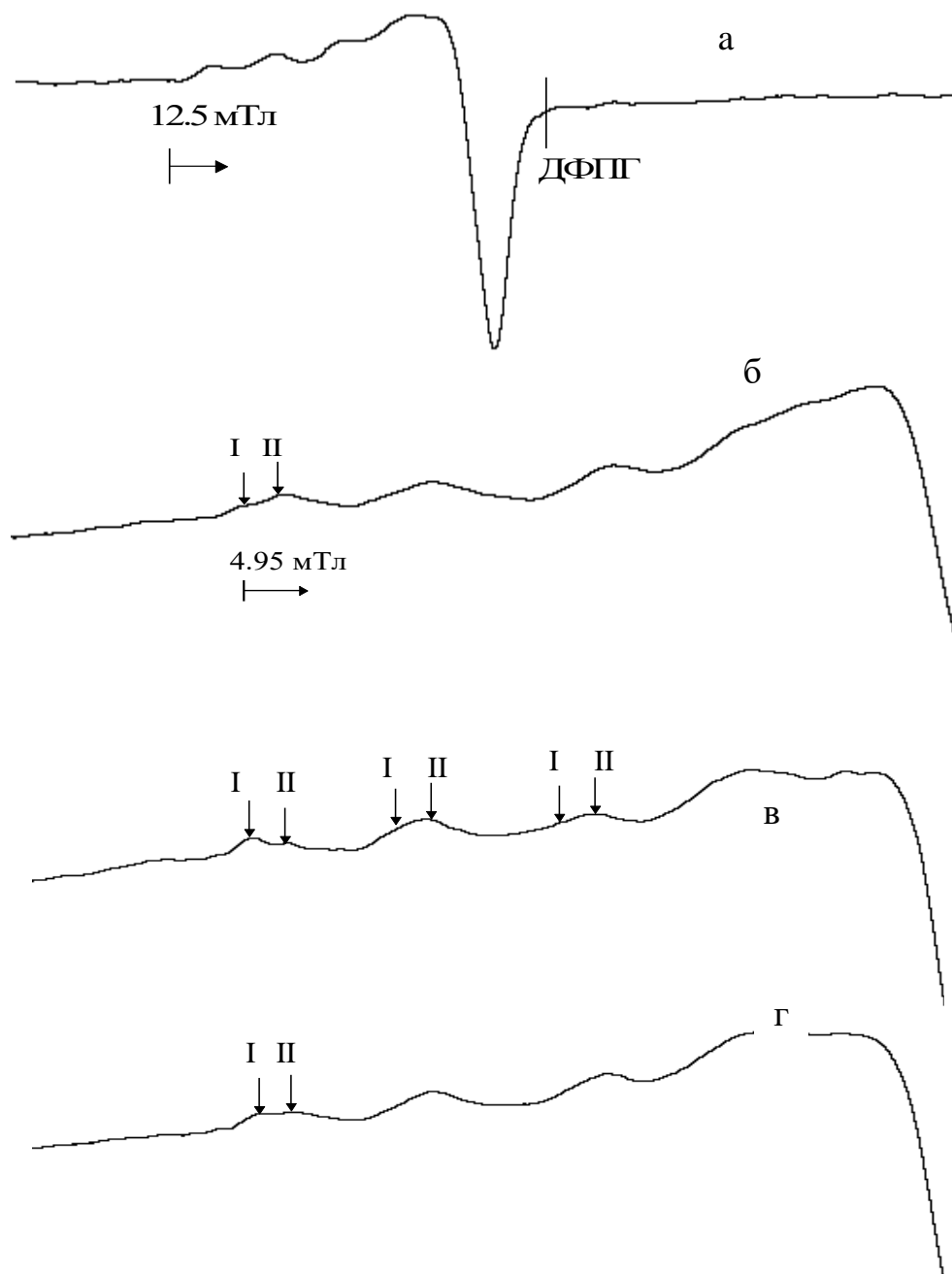


Рисунок 7.7 – Спектры ЭПР моноядерных комплексов меди (II) в Г образцах карбоксильного катионита КБ-2×4 в смешанной H⁺-Na⁺-форме при T=293 К : а - спектр Cu(II) в образце Г40 ($c_{Cu^{2+}}=0,072$ ммоль/ г.ионита); б - г - спектры в || - ориентации для образцов Г10, Г20 ($c_{Cu^{2+}}=0,060$ ммоль/ г ионита) и Г60 ($c_{Cu^{2+}}=0,072$ ммоль/ г ионита), соответственно [399].

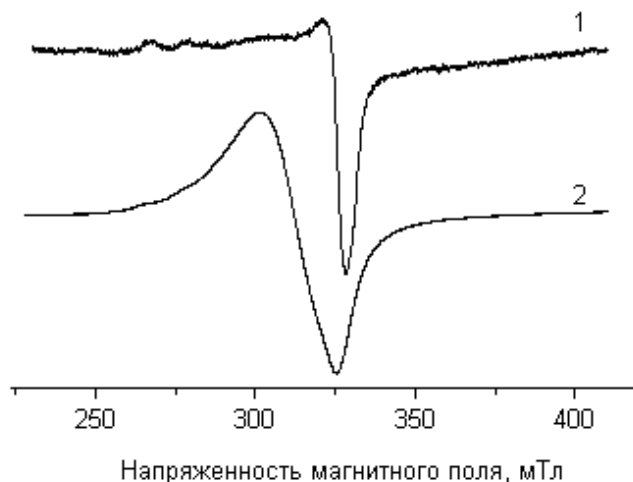


Рисунок 7.8 – Спектры ЭПР Cu^{2+} в КМ $\text{TiO}_2(70\%):\text{ПЦ}$ при различных содержаниях сорбированной $\text{Cu}(\text{II})$ (ммоль $\text{Cu}^{2+}/\text{г. TiO}_2$): 1 – 0,06, 2 – 1,1 [400].

Анализ спектров ЭПР КМ на TiO_2 (взяты в качестве примера), показал, что при более высоких значениях $c_{\text{Cu}^{2+}}$ в композитах доля комплексов **A** уменьшается, а доля комплексов **B** увеличивается до тех пор, пока их обменная емкость не будет исчерпана; то есть, **A** постепенно превращается в **B** (см. рисунок 7.4 а,б). Это подтверждается почти полным превращением анизотропных спектров в симметричную линию (см. рисунок 7.8, спектр 2) [400, 401]. Также увеличение $c_{\text{Cu}^{2+}}$, сопровождается ростом доли соединений **C** (см. рисунок 7.4, в). На образование в образцах соединений **C** указывает расхождение спектральных и сорбционных данных во всем диапазоне сорбированных количеств Cu^{2+} . По аналогии с аналогичными структурами, образующимися в ионитах, в частности, в карбоксильном катионите КБ-2×4 в смешанной H^+/Na^+ форме [2,3,11,12], это могут быть индивидуальные $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или полиядерные соединения Cu^{2+} с мостиковыми OH^- группами.

ЭПР-исследование композитов на основе ксерогелей SiO_2 показало, что при более высокой $c_{\text{Cu}^{2+}}$ в композитах доля **A** уменьшалась, а доля **C** увеличивалась вплоть до исчерпания их обменной емкости (см. рисунок 7.7 б, в). Часть комплексов **A** перегруппировывалась в комплексы **B**, но доля этих комплексов в образцах была очень мала и оставалась почти постоянной при увеличении $c_{\text{Cu}^{2+}}$. Таким образом, сорбированные

ионы Cu(II) в композитах на основе SiO₂ распределялись более равномерно. Ионы Cu(II) находятся на гораздо больших расстояниях друг от друга и не создают областей (локаций) с повышенной $c_{Cu^{2+}}$ (магнитных ассоциатов **B**), в отличие от композитов на основе TiO₂ (вывод сделан на основании вида спектров ЭПР моноядерных комплексов Cu(II) в ксерогелях SiO₂ и TiO₂ и КМ с ПЦ на их основе [400]). Мы предполагаем, что соединениями **C** в области $c_{Cu^{2+}}$ после исчерпания обменной емкости исследуемых материалов является отдельная фаза гидроксида меди. Если до исчерпания обменной емкости ксерогеля TiO₂ и КМ на их основе было обнаружено резкое возрастание доли соединений **C** с увеличением $c_{Cu^{2+}}$, то дальнейший рост $c_{Cu^{2+}}$ сопровождался плавным ее увеличением до стабилизации при определенном значении (см. рисунок 7.4, в). В фазе данного катионита появление двуядерных комплексов и полиядерных соединений меди(II), образованных в результате перестройки моноядерных комплексов и ассоциатов, было обнаружено в диапазоне содержаний Cu (II), при которых наблюдалось снижение величины как pH^{ext} , так pH^{loc} в результате гидролиза Cu²⁺-H⁺-форм катионообменника, который создает благоприятные условия для кластерообразования (см. рисунок 7.3) [230, 399].

Из рисунка 7.4 видно, что рост содержания ПЦ в КМ на основе TiO₂ и SiO₂ ведет к симбатному уменьшению долей соединений **A** и **B**, и росту доли соединений **C**. Мы считаем, что при росте удельной поверхности КМ и ожидаемо в связи с этим возрастанием числа функциональных групп на поверхности, отмеченная выше закономерность обусловлена уменьшением отрицательной заряженности поверхности образцов и, соответственно, меньшим электростатическим притяжением положительно заряженных ионов Cu²⁺. Эта тенденция имеет место для композитов TiO₂, у которых знак заряда поверхности меняется на противоположный при 57 мас.% ПЦ (43% мас. TiO₂), и композитов на основе SiO₂, у которых заряд также меняется с отрицательного на положительный при 65 мас. % ПЦ (35 мас. % SiO₂) при $pH^{ext} < 4$. Притяжение положительных ионов Cu(II) к поверхности уменьшается при суммарном отрицательном заряде на поверхности КМ, что препятствует комплексообразованию ионов Cu(II) с функциональными группами и сдвигает равновесие реакции в сторону диссоциации

образующихся комплексов **A**. Следовательно, общее количество и доля комплексов **A** уменьшаются за счет образования соединений **C**, не дающих сигнала ЭПР.

Сопоставление сведений о составе и характере распределения медных комплексов, формирующихся в фазе исследуемых ксерогелей TiO_2 и SiO_2 и КМ с ПЦ на их основе, а также в карбоксильном катионите катионите КБ-2×4 в смешанной $\text{H}^+\text{-Na}^+$ форме с кислотности внешнего раствора (pH^{ext}) и вблизи поверхности объектов (pH^{loc}) показало, что во всех образцах в диапазоне содержаний сорбированной Cu(II) , где зарегистрированы неизменные значения pH^{loc} , наблюдалось резкое уменьшение доли комплексов **A**, сопровождающееся увеличением долей как комплексов **B**, так и соединений **C** (см. рисунок 7.4, 7.5). Последующее вовлечение в комплексообразование с Cu(II) протонированной формы функциональных групп начинается по мере исчерпания буферной емкости образцов. Это вызывает высвобождение значительного количества ионов H^+ . При этом наряду с дальнейшим понижением pH равновесного раствора также происходит понижение pH^{loc} и практическое прекращение процесса сорбции. В этой области наблюдалось незначительное уменьшение доли комплексов **A** при убывании доли комплексов **B** и более плавном возрастании доли соединений **C** в фазе исследуемых образцов.

7.1.2 Исследование процесса сорбции борной кислоты N(O)-(2,3-дигидроксипропил) хитозаном (ГПХ) [402]

Благодаря особенностям химических и биологических свойств бора в последнее время стало необходимым создание высокоселективных комплексообразующих сорбентов на основе природных и синтетических полимеров [403, 404]. В литературе в настоящее время недостаточно данных одновременно учитывающих влияние на сорбционную емкость сорбентов структуры боратов, изменяющейся в зависимости от их растворов и кислотности среды [405, 406], строения органического лиганда и природы полимерного остова. В данном разделе рассмотрено влияние на комплексообразование с борной кислотой N(O)-(2,3-дигидроксипропил) хитозана (ГПХ) - одного из полимеров, содержащих в боковой цепи остатки моно и бис-(1,2 и 1,3-дигидроксипропиламина) [407],

в условиях контролируемого изменения кислотно-основных свойств борсодержащих растворов.

Методом ЭПР спектроскопии рН-чувствительных НР [199, 201] нами было подтверждено сосуществование двух различных способов взаимодействия борат ионов с ГПХ при $pH^{ext} \sim 4$. Спектры ЭПР НР в фазе ГПХ или ГПХ, насыщенного бором (В-ГПХ), представляли собой изотропный сигнал в виде триплета узких линий как в водных растворах [408], (глава 2, п.2.1.5).

Кривые титрования НР R1 (зависимости $a = F(pH^{ext})$) в фазе исходного ГПХ, В-содержащего ГПХ (В-ГПХ) и в водном растворе (градуировочная кривая ($ГК$)), представлены на рисунке 7.9. В-ГПХ получен в результате сорбции BO_3^{3-} -ионов из водного раствора борной кислоты с концентрацией 0,89 М при $pH^{ext} = 4,2$. Содержание бора в сухом образце составило 3,62 % масс. Кривая ЭПР титрования ГПХ лежит правее $ГК$, что указывает на отрицательную заряженность поверхности ГПХ во всем диапазоне чувствительности использованного НР ($pH^{ext} 2,5 \div 6,5$) [367, 400, 409].

В диапазоне значений $pH^{ext} = 3,6 \div 4,6$ кривая титрования НР R1 в В-ГПХ идет параллельно кривой титрования исходного ГПХ и лежит левее нее. Сдвиг кривой титрования влево означает уменьшение отрицательной заряженности поверхности в образце В-ГПХ по сравнению с исходным ГПХ [367, 400, 409]. При pH^{ext} раствора, омывающего образец В-ГПХ, ниже 3,6 или выше 4,6 параллельность хода кривых титрования В-ГПХ и ГПХ нарушается. При постепенном уменьшении pH^{ext} ниже 3,6 (или его возрастании выше 4,6) кривая ЭПР титрования образца В-ГПХ сближается с подобной кривой для ГПХ. В области низких $pH^{ext} < 3$ вышеупомянутые кривые титрования накладываются друг на друга, как и при нейтральных pH^{ext} выше 6,4, то есть в той области, где заканчивается диапазон чувствительности использованного нами НР R1. Сопоставляя эти наблюдения с кривой сорбируемости бора на ГПХ (см. рисунок 2 [402]) мы обнаруживаем понижение емкости ГПХ при этих pH^{ext} по сравнению с $pH^{ext} = 4,2$. Содержание бора в сухом образце В-ГПХ при $pH^{ext} 2,7$ уменьшилось в 3 раза и составило 1,22 % масс. Частичное вымывание бора из образца В-ГПХ объясняется, на наш взгляд, формированием в сорбенте двух различных по устойчивости соединений бора. Первое из них – это эфиры борной кислоты, образование которых описывается комплексами 1 и 2

(см. рисунок 7.10). Второе – результат анионообменной сорбции тетрагидроксоборат аниона протонированными аминогруппами сорбента (комплексы 3 и 4 на этом рисунке). Именно второе соединение разрушается, и борат анион вытесняется из В-ГПХ Cl^- анионами, активность которых растет в результате понижения pH^{ext} раствора НР R1 посредством добавления соляной кислоты.

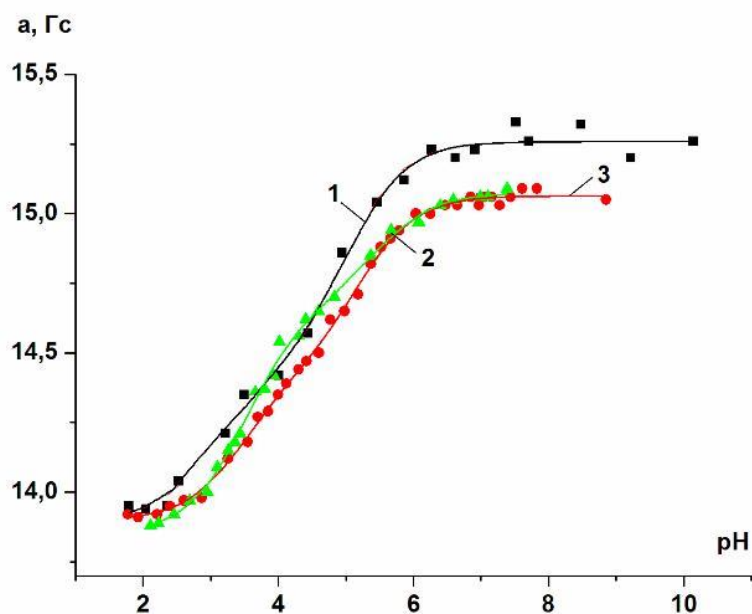


Рисунок 7.9 – Кривые ЭПР титрования НР R1: 1- градуировочная кривая (ГК), 2- НР в В-ГПХ, 3 – НР в ГПХ.

Строение хелатных комплексов бора в щелочной области представлено структурой 5 на рисунке 7.10.

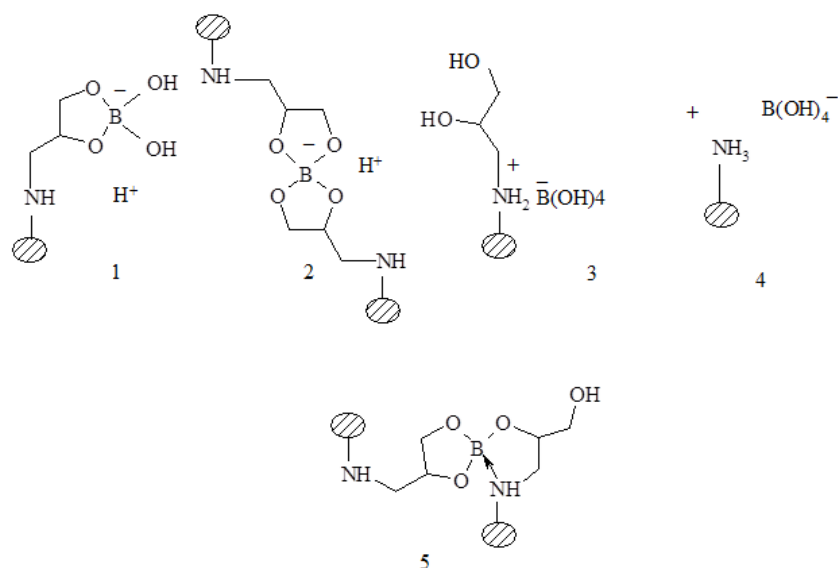


Рисунок 7.10 – Возможные хелатные комплексы и ионные соединения, образующиеся в результате сорбции борной кислоты на ГПХ.

С глюкозаминовыми цепями ГПХ при переходе в щелочную область pH^{ext} особых изменений не происходит и ход кривых насыщения ((см. рисунок 2 [402]) и сорбируемость по бору остаются примерно теми же, что и в кислой среде (при степени функционализации (СФ), равной 1,46 емкость ГПХ по бору (ммоль/г) составила 1,24 и 0,93 при $pH^{ext} = 4$ и 12, соответственно).

Таким образом, сорбционная емкость ГПХ, хотя и претерпевает определенные изменения в зависимости от pH^{ext} раствора, остается приемлемо высокой во всем диапазоне изменения этой характеристики. Достаточно высокие сорбционные емкости по В (III) изученных ГПХ обеспечивают возможность практического их применения в качестве эффективных сорбентов боратов из водных растворов в интервалах pH^{ext} 4,5÷6,5 и 9,0÷12,5.

7.2 Активность металлосодержащих твердофазных катализаторов в реакциях окисления различных соединений в зависимости от строения, количественного соотношения различных комплексов и электроповерхностных характеристик материалов

7.2.1 ЭПР исследование ионитных Cu^{2+} -содержащих катализаторов в реакциях жидкофазного окисления L-цистеина молекулярным кислородом в условиях контроля рН внутри зерна ионита [410]

В данном параграфе демонстрируются возможности совместного применения метода ЭПР и спиновых рН-зондов для исследования каталитических свойств ионитных Cu (II)-содержащих катализаторов в реакциях жидкофазного окисления L-цистеина при контролируемых строении, концентрации и характере распределения ионитных комплексов Cu (II) и внутри зерна ионита (pH^{loc}), при котором реально протекает каталитический процесс.

Известно, что ионитные комплексы Cu (II) проявляют высокую каталитическую активность в процессах жидкофазного окисления сернистых соединений (H_2S , Na_2S , L-цистеин и др.) молекулярным кислородом [37]. При этом они формировались в ионитах (в том числе, в карбоксильных катионитах), находящихся в исходной Na^+ -форме. Использование Na^+ -формы катионита приводило к неконтролируемому изменению состава ионитных комплексов и рН среды в результате протекания гидролиза (pH^{ext}).

В рамках настоящего исследования сведения о составе, характере распределения и доле различных комплексов меди(II) в карбоксильном катионите КБ-2×4 и их зависимости от степени ионизации функциональных групп и pH^{loc} (п. 7.1) положены в основу выбора образцов-катализаторов для использования их в реакции окисления L-цистеина.

В качестве катализаторов были выбраны Cu (II)-содержащие образцы, находящиеся в исходной H^+ - Na^+ форме с содержанием Na^+ -формы 40 и 60 % от ПОЕ (Г40 и Г60, см. таблицу 7.1). Подобный выбор был обусловлен повышенными значениями рН реакционных растворов ($pH^{ext} = 8\div 9$) при окислении L-цистеина. Образцы отличались составом, характером распределения медных комплексов и содержанием ионов Cu (II) в фазе ионита.

Окисление L-цистеина в водном растворе практически отсутствует. В присутствии ионитного катализатора КБ-2×4 без ионов Cu (II) оно идет крайне медленно. В присутствии Cu^{2+} -содержащих скорость окисления значительно повышается, что

свидетельствует о каталитическом действии этого ионита, модифицированного ионами Cu (II), на процесс окисления.

Применение метода ЭПР позволяет проследить связь содержания сорбированной Cu (II), состава и характера распределения медных комплексов образцов серий Г40 и Г60 на их каталитическую активность в вышеупомянутой реакции.

Как видно из рисунка 7.11, увеличение содержания сорбируемой Cu (II) сопровождается ростом суммарной каталитической активности (W_{Σ}) медьсодержащего образца. Это связано с возрастанием количества моноядерных комплексов Cu (II) и их ассоциатов, эффективных в катализе. Она максимальна у образцов с приблизительно равной долей этих комплексов. В их фазе зарегистрировано наибольшее количество моноядерных комплексов Cu (II) (см. рисунок 7.6 а, б).

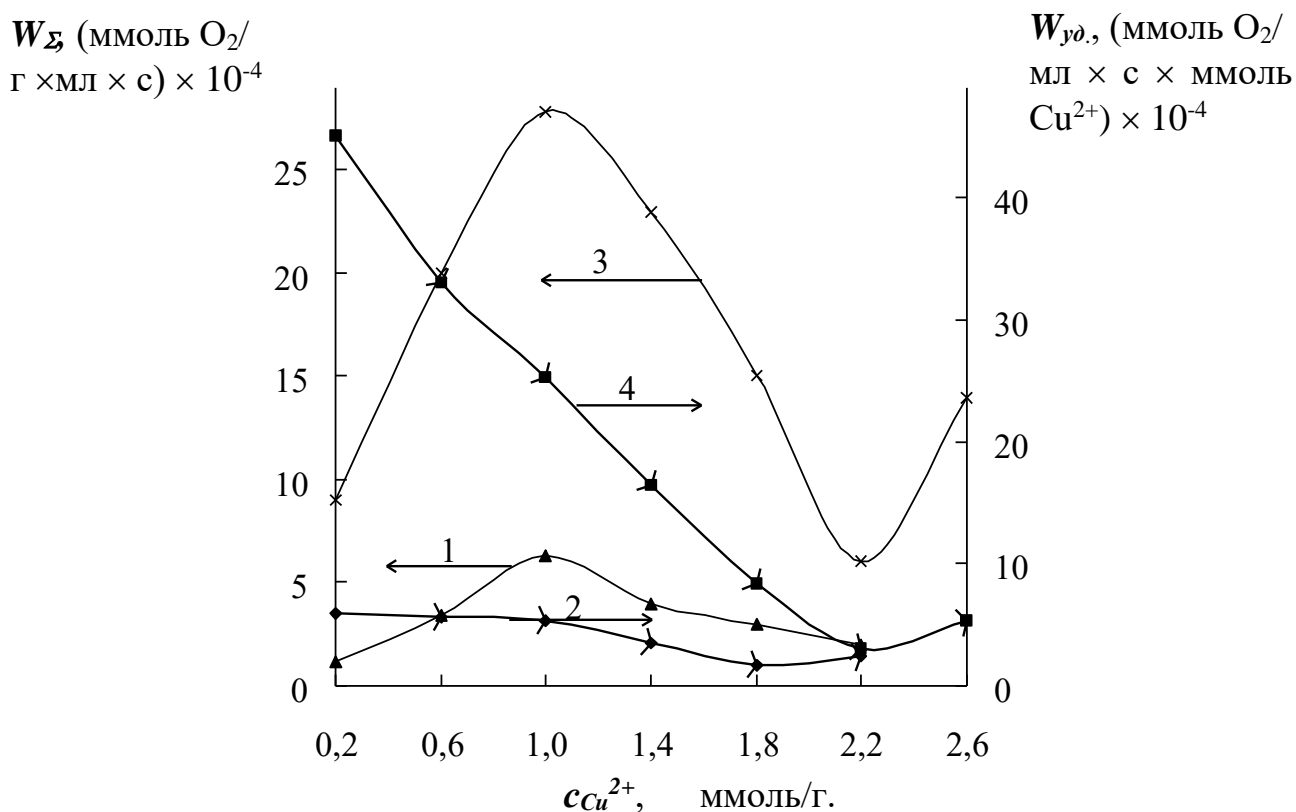


Рисунок 7.11 – Изменение суммарной (W_{Σ}) (1,3) и удельной ($W_{уд.}$) (2,4) каталитической активности Cu(II)-содержащих ионитных катализаторов Г40 (1,2) и Г60 (3,4) при окислении 0,1 М раствора L-цистеина молекулярным кислородом при 313 К в зависимости от содержания сорбированной Cu (II) [410].

Дальнейшее увеличение доли ассоциатов приводит к понижению W_{Σ} образца. Это вызвано неполным вовлечением в катализ меди(II), содержащейся в этих комплексах, из-за диффузионных затруднений, создаваемых ими при проникновении субстрата (раствора L-цистеина) вглубь ионита [411]. Подобная тенденция подтверждается резким падением удельной каталитической активности ($W_{уд.}$) исследуемых медьсодержащих образцов с увеличением количества сорбированной меди (II). При этом максимальную $W_{уд.}$ проявляли моноядерные комплексы меди (II) ($\langle r \rangle = 1,8 \div 2,3$ нм) в образцах с наименьшим содержанием сорбированной Cu (II), которые наиболее эффективно участвуют в переносе электронов в процессе взаимодействия с субстратом.

В п. 7.1 отмечалось, что при значительных концентрациях сорбированной меди (II) (например, выше $1,7 \div 1,8$ ммоль/г. ионита для образцов Г60 и Г40) в фазе ионообменника начинают формироваться соединения Cu (II), не дающие спектров ЭПР. Увеличение каталитической активности образцов с $c_{Cu^{2+}} > 2,4$ ммоль/г. ионита (см. рисунок 7.11, кр.3 и 4) вероятно связано с появлением в них ассоциатов с сильным обменным взаимодействием. Повышенная каталитическая активность подобных структур по сравнению с обычными ассоциатами объясняется формированием мостиковых связей между ионами Cu (II), участвующих в транспорте электронов.

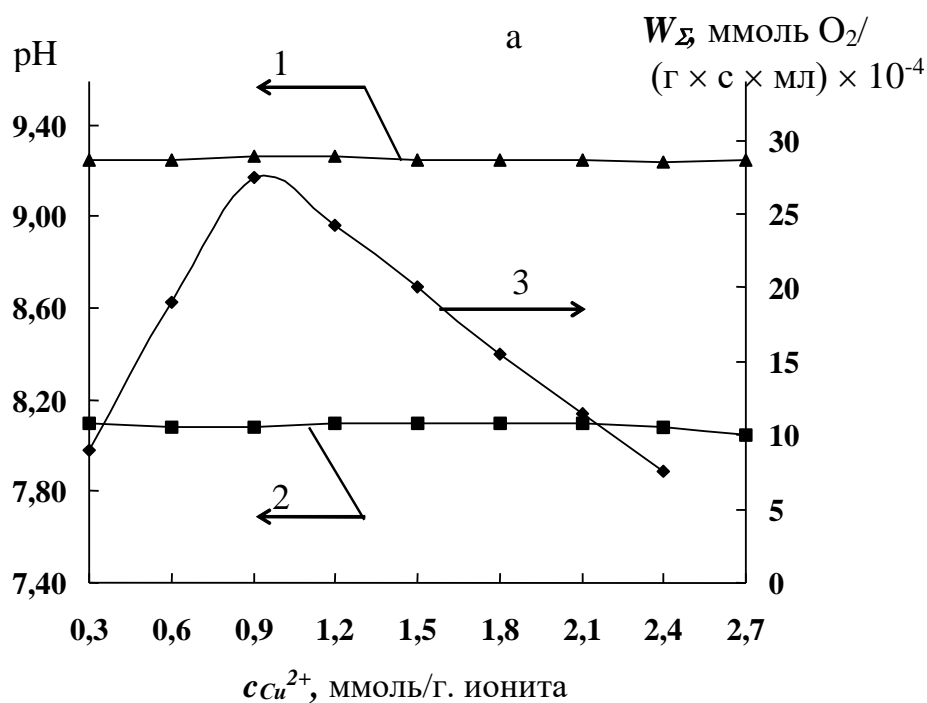
Контроль pH^{ext} реакционного раствора до и после катализа и pH^{loc} внутри зерна ионита с помощью рН-чувствительных НР свидетельствует о том, что (см. рисунок 7.12):

1. Значения pH^{ext} в ходе катализа с образцами Г60 не претерпевают изменений, а с образцами Г40 уменьшаются примерно на 1 ед. рН.
2. В действительности процесс окисления протекает при значениях pH^{loc} (внутри зерна ионита), меньших примерно на 1 ед. рН таковых для реакционного раствора L-цистеина.

Снижение значений pH^{ext} и pH^{loc} в процессе катализа с образцами серии Г40 объясняется дополнительной диссоциацией их функциональных групп с высвобождением определенного количества ионов H^+ , вызывающего уменьшение каталитической активности (см. рисунок 7.11, кр.1 и 2). Поэтому медьсодержащие образцы серии Г60 были лучшими катализаторами, чем образцы серии Г40. Увеличение каталитической

активности катализатора с увеличением pH реакционного раствора было отмечено и раньше [412]. Что касается последнего утверждения, то оно является дополнительным подтверждением закономерностей, установленных при исследовании кислотно-основных свойств катионообменников разработанным методом прямого определения кислотности. Его следует учитывать при каталитическом окислении, в частности L-цистеина, в связи с ранее найденной в [412] зависимостью скорости окисления этого субстрата от pH^{ext} реакционной среды.

В процессе каталитического окисления L-цистеина молекулярным кислородом зарегистрированы изменения состояния $Cu(II)$ внутри ионитных катализаторов.



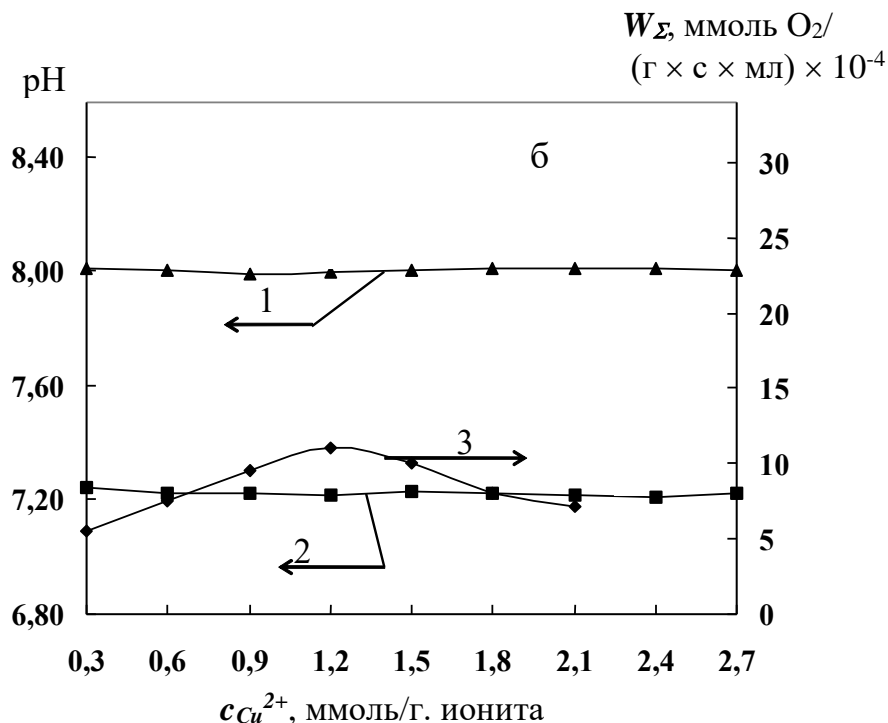


Рисунок 7.12 – Зависимость pH^{ext} реакционного раствора (1), pH^{loc} внутри зерна ионита (2) и суммарной каталитической активности (W_{Σ}) (3) Cu(II)-содержащих ионитных катализаторов Г60 (а) и Г40 (б) в реакции окисления L-цистеина молекулярным кислородом от содержания сорбированной Cu(II); pH^{ext} раствора до реакции был равен 9,24.

На это указывают спектры ЭПР Cu (II) с трехосной анизотропией медьсодержащих ионитов после катализа (см. рисунок 7.13). В результате реакции L-цистеин окисляется до цистина по схеме:



где $R - NH_2CHCOOH$. Цистин, плохорастворимый в водном растворе, образует в порах катализаторов медные комплексы, которые являются достаточно устойчивыми в повторных опытах. При этом наблюдается рост каталитической активности медьсодержащих катализаторов в повторных опытах (см. рисунок 7.14). Обработка Cu(II)-содержащих катализаторов водой с более низким pH , чем pH^{ext} реакционного раствора не приводит к разрушению цистиновых комплексов Cu (II), что говорит об их устойчивости к изменению pH среды.

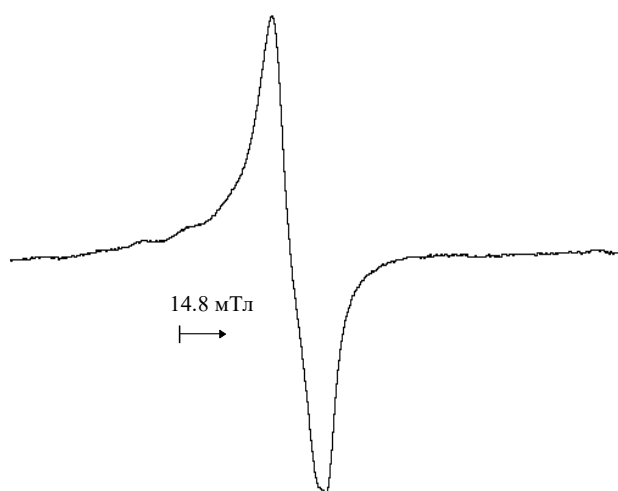


Рисунок 7.13 – Спектр ЭПР цистинового комплекса меди (II) в фазе карбоксильного катионита КБ-2×4.

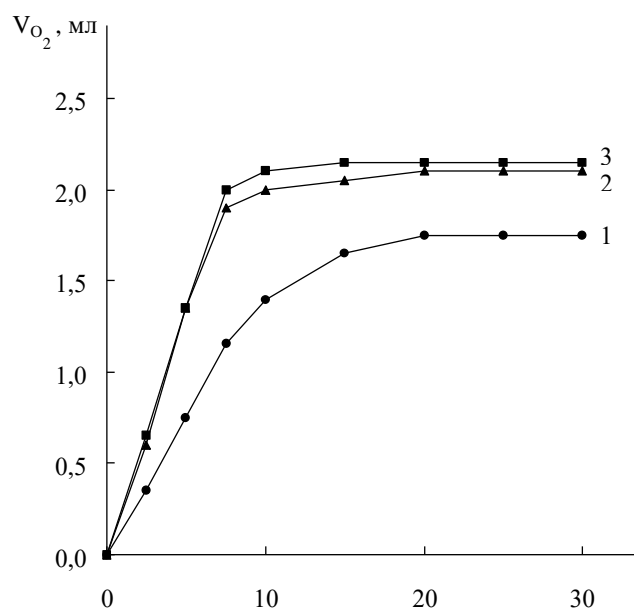


Рисунок 7.14 -- Кинетические кривые окисления 0,1 М раствора L-цистеина молекулярным кислородом в присутствии образца Г40 с $c_{Cu^{2+}} = 2,13$ ммоль/ г. ионита в серии повторных опытов 1-3 (V_O - расход кислорода в реакции, мл; $V_{реакц. р-ра} = 5$ мл, $m_{кат.} = 0,05$ г.).

В результате опытов по окислению L-цистеина в присутствии Cu^{2+} -содержащих катализаторов в реакционном растворе были обнаружены ионы $Cu(I)$. Изменение устойчивости ионитных комплексов при восстановлении Cu^{2+} в Cu^+ и участие в

комплексообразовании молекул субстрата приводит к вымыванию некоторой части ионов Cu(II), не сказывается на свойствах катализатора и не является критичным для его многократного использования.

7.2.2 Взаимосвязь каталитической активности КМ на основе TiO₂, SiO₂ и ZrO₂ и ПЦ в реакциях гетерогенного каталитического разложения H₂O₂ и окисления ТМГХ с зарядностью поверхности и характером организации медных структур [210, 213]

Нами были изучены модельные гетерогенные каталитические реакции каталитического разложения H₂O₂ и окисления 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона (ТМГХ). Выбор ТМГХ обусловлен его стабильностью по отношению к воздуху, сравнительной простотой ИК спектра и высокой интенсивностью его полос поглощения, позволяющей обнаруживать их в аналитическом интервале длин волн даже при незначительном содержании его в исследуемой системе. Необходимость исследования двух каталитических процессов обусловлена еще и тем обстоятельством, что разложение H₂O₂ проводится в водном растворе, а окислительное дегидрирование ТМГХ – в водно-метанольном растворителе. Если учесть, что оценка зарядности поверхности ТК предложенным в работе методом (глава 3) осуществляется в водном растворе (условия сильнополярного растворителя), то перенесение выявленных закономерностей изменения зарядности поверхности на раствор с существенно меньшей диэлектрической проницаемостью вызывает вопросы. Поэтому, следовало, сначала изучить каталитический процесс в водном растворе, т.е. исследовать диспропорционирование H₂O₂, а уже затем оценивать, к каким особенностям приведет замена сильнополярного растворителя менее полярным.

7.2.2.1 Каталитические исследования гетерогенной реакции разложения H_2O_2

Использование при синтезе композиционных материалов ПЦ обеспечивает увеличение удельной поверхности неорганических диоксидов и снижение отрицательного электрического потенциала поверхности КМ. Последнее должно, безусловно, проявиться в каталитической активности КМ, для исследования которой в настоящем разделе работы была выбрана модельная реакция распада пероксида водорода. Реакция диспропорционирования пероксида водорода протекает в водном растворе, кислотность которого вблизи поверхности КМ (pH^{loc}), используя метод ЭПР рН чувствительных НР, может быть измерена напрямую

Были проведены исследования реакции каталитического разложения пероксида водорода при естественном (без специальной подгонки pH среды) pH^{ext} этого водного раствора в диапазоне 4,5÷4,7. В таблице 7.2 представлены кинетические данные по разложению пероксида водорода в присутствии КМ на основе ZrO_2 : конверсия H_2O_2 и начальная скорость разложения H_2O_2 (W_0).

Таблица 7.2 – Кинетические характеристики распада H_2O_2 на ZrO_2 – содержащих КМ.

Образец	Конверсия H_2O_2 за 30 минут, %	W_0 , ммоль $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{M}^2 \times \text{ч})$
ZrO_2 ксерогель	57	1,73
$\text{ZrO}_2(82\%): \text{ПЦ}$	75	1,82
$\text{ZrO}_2(60\%): \text{ПЦ}$	76	1,91
$\text{ZrO}_2(48\%): \text{ПЦ}$	84	2,05
$\text{ZrO}_2(30\%): \text{ПЦ}$	91	2,09
ZrO_2 гидрогель	100	-

Они свидетельствуют об увеличении каталитической активности диоксида циркония с ростом соотношения ПЦ / ZrO_2 в образце. Очевидно, что присутствие ПЦ препятствует агрегации частиц ZrO_2 в процессе высушивания, что позволяет сохранить высокую удельную поверхность присущую гелям. Так, каталитическая активность

ксерогеля ZrO_2 (30%): ПЦ в отношении пероксида водорода приближается к активности исходного гидрогеля.

Учет фактора протекания гетерогенной реакции и отнесение начальной скорости разложения к удельной поверхности, осажденного на ПЦ ZrO_2 (см. таблицу 7.2) должно было нивелировать влияние величины $S_{уд}$. Однако выявленная нами тенденция увеличения начальной скорости с ростом содержания ПЦ в КМ явно сохранилась. Мы считаем, что рост W_0 напрямую связан с уменьшением заряда поверхности исследованных образцов (см. рисунок 1 [367]). Уравнение реакции диспропорционирования H_2O_2 выглядит как



В нем никак не представлена кислотность среды. В тоже время известно, что в кислой среде водный раствор H_2O_2 устойчив и саморазложение H_2O_2 практически отсутствует. Именно поэтому для обеспечения сохранности при перевозке и долгом хранении растворы пероксида водорода специально подкисляют. Наоборот, в нейтральной и щелочной среде водный раствор пероксида водорода неустойчив из-за его диспропорционирования.

Для исходного ксерогеля ZrO_2 pH^{loc} существенно (на единицу и более) ниже pH^{ext} . Рост содержания ПЦ в образцах приводит к симбатному возрастанию pH^{loc} , которое для образца КМ $ZrO_2(48\%):ПЦ$ становится даже больше pH^{ext} [367].

Поскольку каталитическое разложение H_2O_2 происходит в непосредственной близости от поверхности КМ, то, следовательно, на такое разложение оказывает влияние именно кислотность среды, соответствующая pH^{loc} .

Чтобы исключить фактор возможного влияния колебаний кислотности среды вблизи поверхности разных образцов КМ в процессе катализа на скорость процесса, реакция с H_2O_2 была проведена на образцах ZrO_2 и $ZrO_2(48\%):ПЦ$ в условиях кислой $pH^{ext} = 2,6$ и щелочной $pH^{ext} = 9,5$ сред. Полученные кинетические кривые представлены на рисунке 7.15.

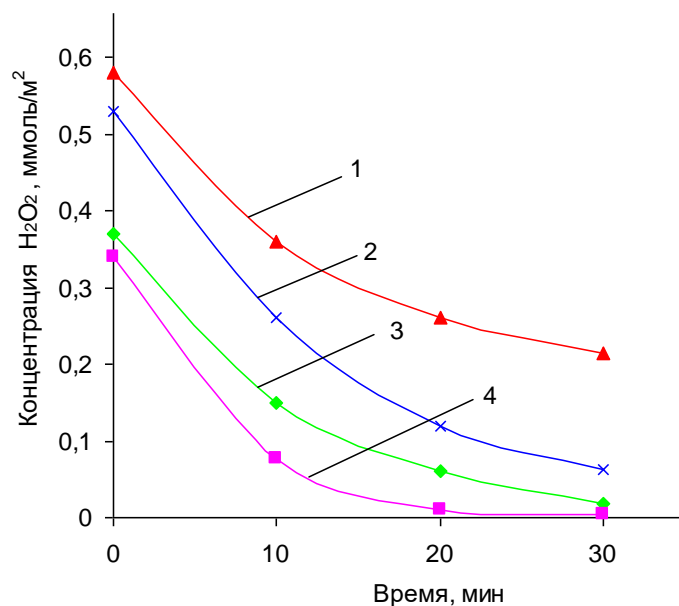


Рисунок 7.15 – Кинетические кривые гетерогенной реакции разложения H_2O_2 с участием ТК на основе ZrO_2 : 1 - ZrO_2 (48%): ПЦ при $\text{pH}^{\text{ext}} = 2,6$; 2 - ZrO_2 (48%): ПЦ при $\text{pH}^{\text{ext}} = 9,5$; 3 - ZrO_2 при $\text{pH}^{\text{ext}} = 2,6$; 4 - ZrO_2 при $\text{pH}^{\text{ext}} = 9,5$.

Из этого рисунка видно, что для обоих образцов более крутой спад кинетических кривых наблюдается в щелочной среде. На основании кинетических кривых были рассчитаны начальные скорости разложения H_2O_2 . Они укладываются в закономерность, представленную в таблице 7.2.

Начальные скорости (W_0) при использовании в качестве катализатора исходного ZrO_2 составили в кислой среде $1,58 \text{ ммоль}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$, в щелочной среде - $2,1 \text{ ммоль}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$. Для образцов ZrO_2 (48%): ПЦ соответственно – $1,73$ и $2,76 \text{ ммоль}/(\text{м}^2 \times \text{ч})$, соответственно.

В этом эксперименте с контролируемым pH^{loc} вблизи поверхности КМ было напрямую доказано определяющее влияние заряженности поверхности КМ на W_0 . Природа и механизм такого влияния пока не ясны и требуют дополнительных исследований.

Таким образом, осаждение ZrO_2 на ПЦ и увеличение доли ПЦ в полученных КМ способствует росту W_0 процесса распада H_2O_2 . Как и следовало ожидать, в щелочной среде реакция распада протекает быстрее, чем в кислой среде.

Установленные закономерности напрямую обусловлены уменьшением отрицательного электрического потенциала поверхности КМ. Следовательно, за этот рост W_0 является причиной уменьшения заряженности поверхности КМ.

7.2.2.2 Каталитические исследования окисления ТМГХ на Cu (II)-содержащих КМ на основе TiO₂, SiO₂ и ZrO₂ и ПЦ

В данном параграфе рассмотрено окислительное дегидрирование 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона (модель гидроксиарена) с участием Cu(II) в присутствии КМ.

Электрофильное жидкофазное окисление ТМГХ кислородом воздуха в нейтральной среде осуществляется по синхронному молекулярному механизму селективно с образованием 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона (ТМБХ) [204]. Процесс окислительного дегидрирования ТМГХ кислородом воздуха, катализируемый Cu²⁺ в водно-метанольном растворе с гелем TiO₂ и без него с образованием ТМБХ осуществляется по схеме (рис.7.16):

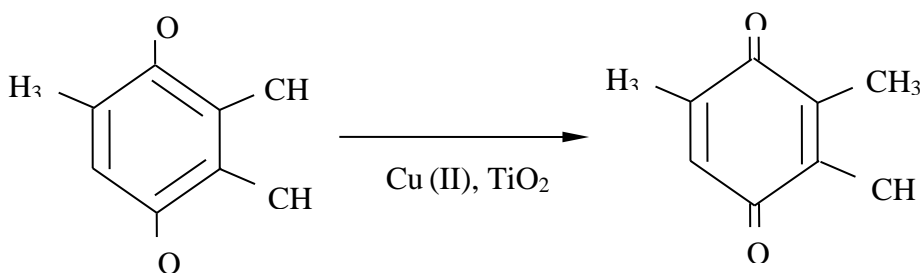


Рисунок 7.16 – Реакция окислительного дегидрирования ТМГХ кислородом воздуха, катализируемый Cu²⁺ в водно-метанольном растворе с гелем TiO₂ и без него с образованием ТМБХ [204, 400].

Происходит взаимодействие ионов Cu²⁺ с активными центрами поверхности. Ранее показано [204, 221], что представленная на схеме реакция окисления ТМГХ кислородом воздуха тормозится при введении в реакционную смесь исходных немодифицированных гидрогелей ЭО₂ (TiO₂, SiO₂ и ZrO₂), ускоряется в результате введения ионов Cu²⁺ и существенно ускоряется при участии Cu²⁺-содержащих гидрогелей ЭО₂.

Каталитическое ускорение процесса в присутствии Cu (II) обусловлено протеканием обратимой реакции восстановления Cu^{2+} с активацией кислорода и последующим ее окислением в результате участия этого кислорода в реакции с ТМГХ. При адсорбции Cu^{2+} гидрогелями ЭО_2 ее восстановление и обратное окисление значительно облегчается, что и приводит к значительному ускорению процесса окисления ТМГХ. Из приведенных ниже на рисунках численных значений начальных скоростей окисления ТМГХ вычтены результаты холостых опытов.

На рисунках 7.17 – 7.19 представлены результаты кинетических исследований каталитического окисления ТМГХ. Зависимости начальной скорости реакции от содержания Cu (II) в образце носят пропорциональный характер. Причем, для всех КМ вплоть до $C_{\text{Cu}^{2+}} \approx 3,5 \div 4$ ммоль/г. ЭО_2 возрастание W_0 прямо пропорционально $C_{\text{Cu}^{2+}}$. При дальнейшем увеличении $C_{\text{Cu}^{2+}}$ в случае образцов на основе TiO_2 прирост W_0 замедляется и наблюдается тенденция постепенного выхода на плато.

Для SiO_2 – содержащих образцов этой тенденции, по-видимому, нет, а для ZrO_2 – содержащих образцов область C_{Cu} выше 4 ммоль/г. Видно (см. рисунок 5.2 - 5.4), что появление Cu(II) на поверхности TiO_2 и ZrO_2 – содержащих образцов обеспечивает высокую скорость окисления ТМГХ, а в случае SiO_2 – содержащих образцов – скорость окисления в разы ниже. Эта закономерность в случае изученных нами КМ не отличается от установленной ранее для гидрогелей ЭО_2 [211], где было показано ингибирующее действие SiO_2 на этот процесс.

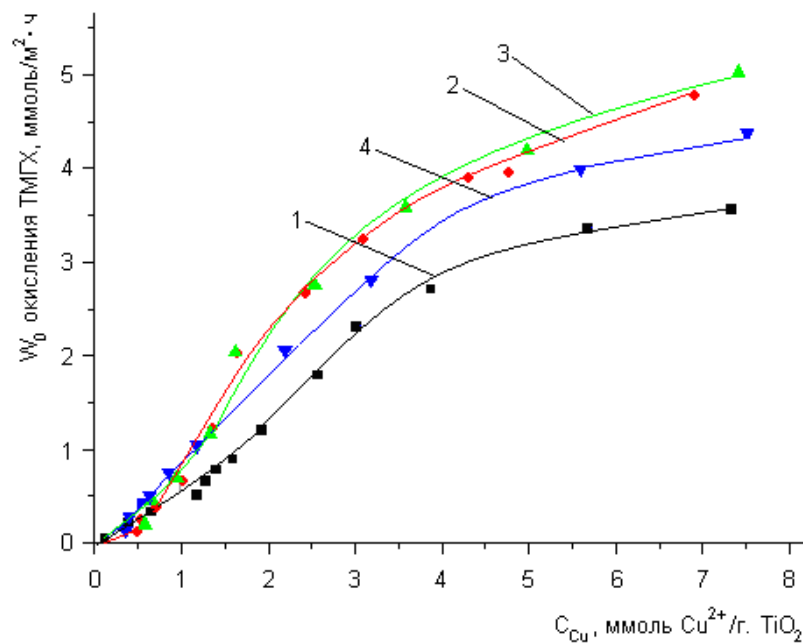


Рисунок 7.17– Зависимость начальной скорости окисления ТМГХ от соотношения Cu (II) - TiO_2 в сфере реакции: 1 - TiO_2 ; 2 – ТК TiO_2 (70%):КМ; 3 – КМ TiO_2 (53%):ПЦ; 4- КМ TiO_2 (43%):ПЦ.

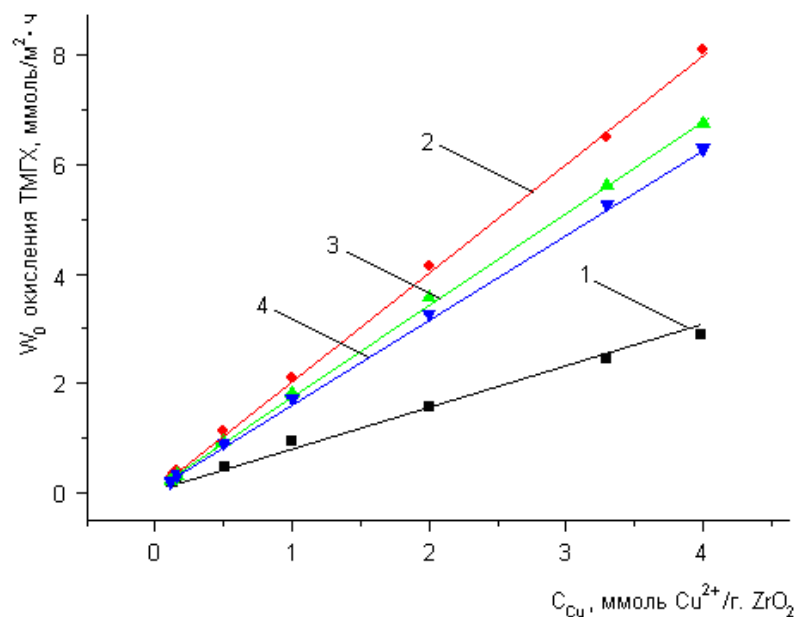


Рисунок 7.18 – Зависимость начальной скорости окисления ТМГХ от соотношения Cu (II) - ZrO_2 в сфере реакции: 1 - ZrO_2 ; 2 – КМ ZrO_2 (82%):ПЦ; 3 – КМ ZrO_2 (60%):ПЦ; 4- КМ ZrO_2 (48%):ПЦ.

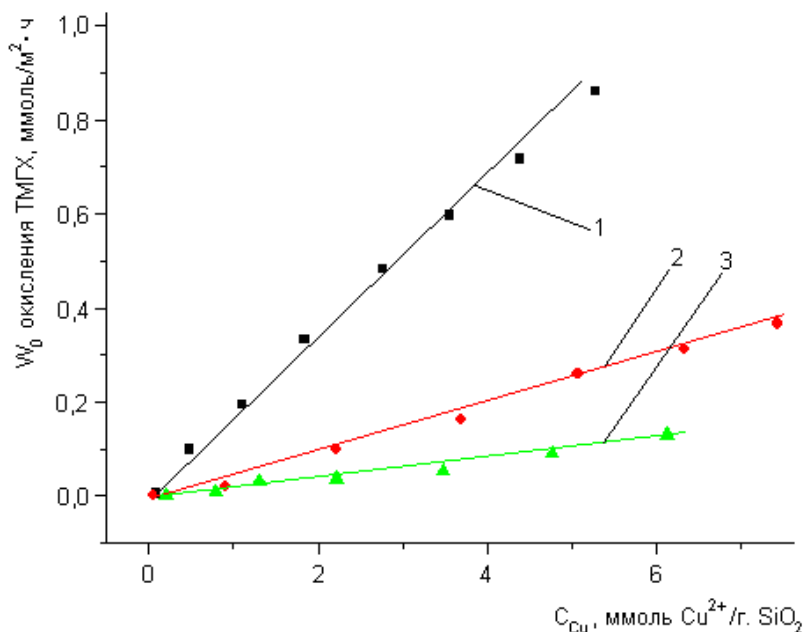


Рисунок 7.19 – Зависимость начальной скорости окисления ТМГХ от соотношения $Cu(II)$ - SiO_2 в сфере реакции: 1- SiO_2 , 2 – ТК SiO_2 (68%): ПЦ, 3 - ТК SiO_2 (35%): ПЦ.

В разделе 7.1 показано, что сорбция меди (II) на КМ на основе ЭО₂ и ПЦ приводит наряду с комплексообразованием ионов Cu^{2+} с активными центрами поверхности образцов (формирование соединений **A** и **B**) к осаждению на поверхности значительной доли меди в виде гидроксида $Cu(OH)_2$ (соединения **C**). Ранее нами была отмечена [221] значительно более высокая каталитическая активность ионов Cu^{2+} , связанных в магнитные ассоциаты (соединения **B**) и полиядерных соединений (типа соединений **C**) по сравнению с мооядерными комплексами (соединения **A**). В частности, для $Cu(II)$ - содержащего гидрогеля TiO_2 для комплексов **A** $W_0 = 0,097$ ммоль/(л×с), соединений **B** – 0,28 ммоль/(л×с), соединений **C** – 0,33 ммоль/(л×с) [221]. По-видимому, такой рост W_0 вызван большей подвижностью электронов в системах связанных друг с другом ионов Cu^{2+} (соединения **B** и **C**) и возможностью переноса в них электронной плотности. Ускорение же реакции дегидрирования ТМГХ объясняется тем, что полуреакции окисления ТМГХ и восстановления кислорода в этом случае могут быть пространственно разнесены.

Как было показано в п. 7.1 доля соединений С в и растет пропорционально увеличению $C_{Cu^{2+}}$ (см. рисунок 7.4 в) и именно этим объясняется соответствующий пропорциональный рост W_0 на рисунках 7.17-7.19. Наблюдаемый при высоких значениях $C_{Cu^{2+}}$ на рисунке 7.17 выход кривых на плато может быть объяснен значительной толщиной соединений С, осажденных на поверхности TiO_2 и неучастием других комплексных соединений в процессе каталитического окисления ТМГХ. Поскольку в расчетах предполагается участие всех ионов Cu^{2+} в каталитическом процессе, а практически доступной оказывается лишь часть из них, то мы и наблюдаем уменьшение прироста W_0 . Происходящей в процессе насыщения медью КМ перестройкой соединений меди на поверхности TiO_2 при значениях $C_{Cu^{2+}}$ ниже $0,9 \div 1,2$ ммоль/г. TiO_2 (см. рисунок 7.4, а-в для TiO_2) и существенными различиями в величине W_0 , характерными для каждого из соединений, объясняется, на наш взгляд, и некоторая s-образность кривых на рисунке 7.17 на их начальном участке. Действительно, когда в образце сосуществуют различные типы медных структур, то начальная скорость реакции окисления не может быть пропорциональна $C_{Cu^{2+}}$. Преимущественное же формирование формы С в этих образцах обусловлено, как это показано выше, уменьшением по абсолютной величине отрицательного электрического потенциала поверхности КМ (см. рисунок 7.4в для TiO_2 и SiO_2). Так, для КМ TiO_2 (43%):ПЦ уже при $C_{Cu} = 0,4$ ммоль/г. TiO_2 доля соединения С составляет более 85%. Соответственно и ход кривой для этого образца при таком $C_{Cu^{2+}}$ становится прямо пропорциональным (см. рисунок 7.17). Выше отмечено, что для SiO_2 – содержащих образцов зависимость W_0 от $C_{Cu^{2+}}$ во всем диапазоне изученных $C_{Cu^{2+}}$ остается прямопропорциональной (см. рисунок 7.19). Объяснением этому является минимальное количество формируемых в этих образцах соединений В (см. рисунок 7.4, б для SiO_2) и очень высокая доля соединений С (см. рисунок 7.4, для SiO_2) особенно в КМ с высоким содержанием ПЦ. Еще один вывод из прямо пропорциональной зависимости начальной скорости реакции окисления от $C_{Cu^{2+}}$ – равномерное распределение формы С по поверхности SiO_2 и повышенная (по сравнению с образцами на основе TiO_2) доступность ионов меди для участия в катализируемом процессе.

При всех величинах $C_{Cu^{2+}}$ и содержаниях ПЦ наибольшую начальную скорость окисления ТМГХ показали КМ на основе ZrO_2 (см. рисунок 7.20 – 7.22). Причем ее

величина в два и более раз превышает W_0 для образцов на основе TiO_2 . Это отличает КМ от исходных ксерогелей $ЭО_2$, для которых W_0 примерно одинаковы для ZrO_2 и TiO_2 . Использование КМ на основе $ЭО_2$ во всех случаях приводит к изменениям значений W_0 по сравнению с ксерогелями $ЭО_2$. Для ZrO_2 и TiO_2 – содержащих КМ с ростом доли ПЦ каталитическая активность сначала возрастает, а пройдя через максимум снижается. В случае SiO_2 – содержащих КМ рост доли ПЦ приводит к снижению их каталитической активности (росту ингибирующей способности КМ). Было показано [377], что рост $S_{уд}$ уменьшает каталитическую активность геля SiO_2 в результате пропорционального возрастания доли ТМГХ, прочно сорбируемого поверхностью геля. Проведенное нами сопоставление начальной скорости процесса к удельной поверхности образцов показало (см. рисунок 7.20), что с введением ПЦ скорость реакции окисления убывает в большее число раз, чем возрастает $S_{уд}$ (с ростом содержания ПЦ в образцах графики идут ниже). Если механизм ингибирования реакции, связанный с прочным удерживанием поверхностью SiO_2 сорбированных молекул ТМГХ не меняется в связи с использованием ПЦ при синтезе КМ, то это избыточное снижение скорости реакции, возможно, вызывается ростом связывания ТМГХ, обеспечиваемым уменьшением отрицательного заряда поверхности образцов.

Факторами, способными влиять на каталитическую активность исследуемых КМ помимо очевидных – природы диоксида и величины $S_{уд}$ образцов, зависящей от дисперсности осаждаемых $ЭО_2$, являются также содержание $Cu(II)$ в образцах (см. рисунок 7.17 – 7.19) и доля использованной при синтезе образцов ПЦ (см. рисунок 7.20-7.22).

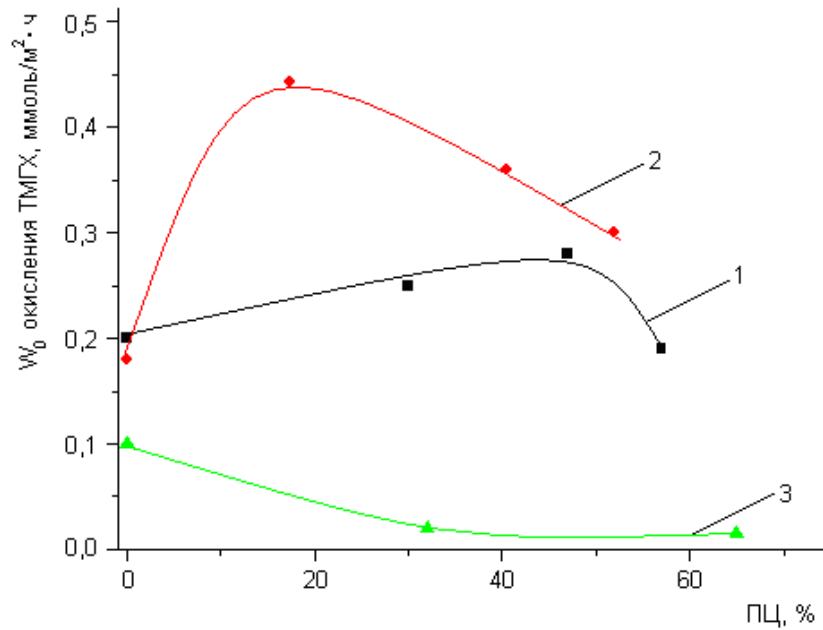


Рисунок 7.20 – Зависимость начальной скорости окисления ТМГХ от процентной доли ПЦ в КМ в образцах содержащих 0,3 ммоль Cu^{2+} /г.ЭО₂: 1 - TiO_2 и КМ на его основе; 2 - ZrO_2 и КМ на его основе; 3 - SiO_2 и КМ на его основе.

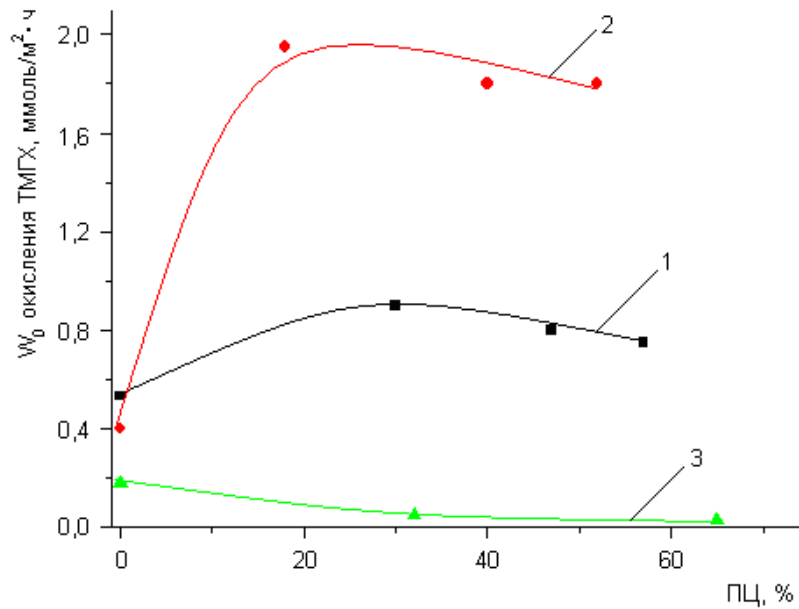


Рисунок 7.21 – Зависимость начальной скорости окисления ТМГХ от процентной доли ПЦ в КМ в образцах содержащих 1 ммоль Cu^{2+} /г.ЭО₂: 1 - TiO_2 и КМ на его основе; 2 - ZrO_2 и КМ на его основе; 3 - SiO_2 и КМ на его основе.

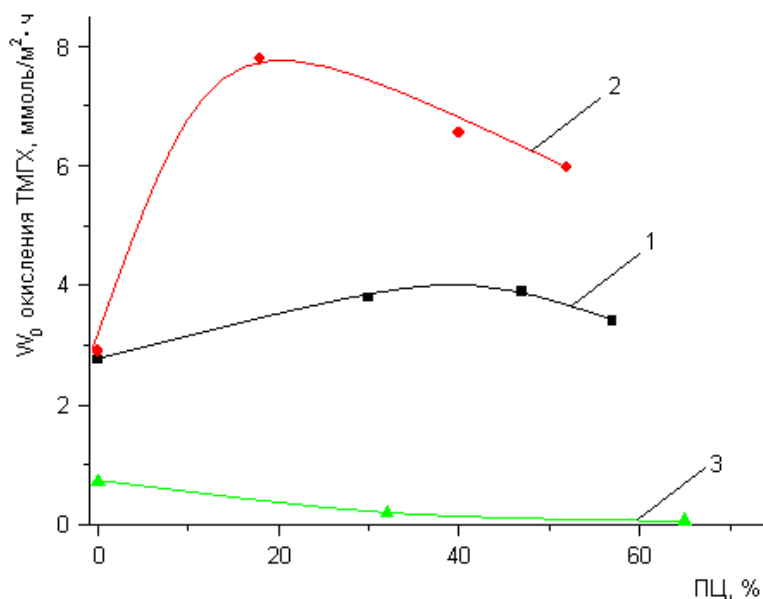


Рисунок 7.22 – Зависимость начальной скорости окисления ТМГХ от процентной доли ПЦ в КМ в образцах содержащих 4 ммоль Cu^{2+} /г.ЭО₂ (сорбция меди по первому способу): 1 - TiO_2 и КМ на его основе; 2 - ZrO_2 и КМ на его основе; 3 - SiO_2 и КМ на его основе.

$C_{\text{Cu}^{2+}}$ влияет с одной стороны потому, что именно ионы $\text{Cu}(\text{II})$ являются участниками окислительно-восстановительной реакции превращения ТМГХ в ТМБХ, а с другой – из-за разных величин W_0 , характерных для различных соединений $\text{Cu}(\text{II})$ на поверхности КМ. Доля же ПЦ помимо влияния на $S_{\text{уд}}$ и соотношение различных форм существования $\text{Cu}(\text{II})$ в образцах КМ (см. рисунок 7.4) оказывает еще и влияние на заряд поверхности КМ, который, как мы предполагаем, существенно изменяет условия протекания реакции окисления ТМГХ. Относя начальную скорость гетерогенной реакции окисления ТМГХ к единице площади поверхности образцов, мы исключаем влияние размеров поверхности на величину W_0 . Построение зависимостей W_0 от доли ПЦ при различных заданных значениях $C_{\text{Cu}^{2+}}$ дает возможность в какой-то мере исключить влияние различных форм существования меди (II) в образцах на W_0 . Поэтому, на наш взгляд, см. рисунки 7.20-7.22 демонстрируют влияние на W_0 природы диоксидов и изменений в заряженности поверхности КМ.

Следовательно, несмотря на то, что в водно-метанольном растворителе абсолютные значения заряженности поверхности КМ меньше, чем в чисто водном,

сохраняется общая тенденция уменьшения отрицательного заряда поверхности с ростом ПЦ.

Немонотонный, а куполообразный характер зависимостей W_0 от доли ПЦ в КМ в пределах, когда поверхность остается отрицательно заряженной, может объясняться действием двух оказывающих противоположное влияние на W_0 факторов. Одним из них является уменьшение по абсолютной величине отрицательного заряда поверхности образцов, что, по-видимому, для ZrO_2 и TiO_2 , содержащих КМ. увеличивает W_0 . Что является другим фактором, ответственным за уменьшение W_0 , мы с полной определенностью не установили. Кажется маловероятным, чтобы другим фактором явилось изменение pH^{loc} . С ростом содержания ПЦ уменьшается заряженность поверхности и увеличивается pH^{loc} вблизи поверхности, приближаясь к pH^{ext} (глава 5, рис. 5.8-5.10, 5.12-5.14). Однако величина этих изменений pH^{ext} в пределах $1 \div 1,5$ единиц недостаточна, чтобы оказать столь сильное влияние на скорость окислительного дегидрирования ТМГХ. Другой возможной причиной являются кинетические затруднения, препятствующие молекулам ТМГХ или кислорода быстро достигать зоны реакции. С ростом содержания ПЦ из-за ее относительно малой плотности существенно увеличивается объем, занимаемый навеской образца КМ в реакторе. Это затрудняет перемешивание реакционной массы в реакторе путем барботирования воздуха и может быть ответственным за регистрируемое в наших экспериментах снижение W_0 .

7.2.3 Каталитические свойства гибридных систем МКЦ- Хитозан- Co^{2+} , Al_2O_3 -Хитозан- Co^{2+} и SiO_2 -Хитозан- Co^{2+} в зависимости от кислотности реакционной смеси [368]

Проведение реакции в водно-этанольном растворе без создания инертной атмосферы в присутствии кобальтсодержащих гибридных систем обеспечило протекание процессов окисления использованного олефина с образованием смеси различных функциональных производных, идентификацию которых проводили с помощью ГЖХ анализа с масс-спектрометрией.

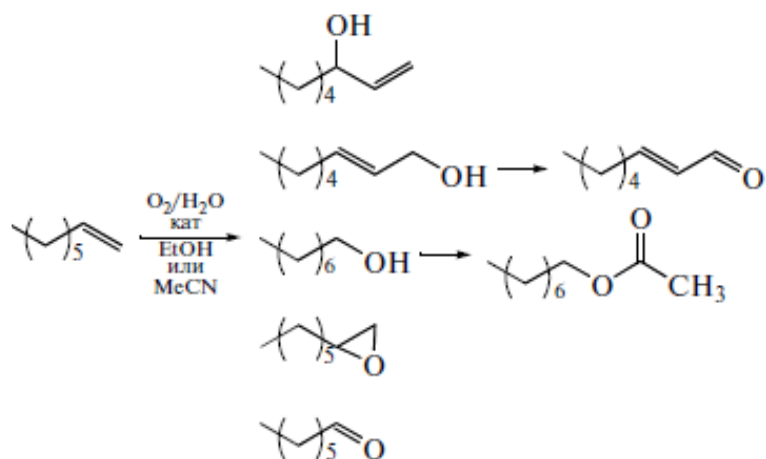


Рисунок 7.23 – Схема процессов окисления октена-1 в присутствии систем I-III с образованием смеси различных функциональных производных.

Соотношение между продуктами реакции в зависимости от использованного катализатора представлено в см. таблицу 7.3. Наибольшую активность в окислении октена-1 проявила система на основе МКЦ (II), в 100 раз менее активной оказалась система на основе Al_2O_3 (II). Соотношение между продуктами реакции практически одинаково вне зависимости от использованной кобальтсодержащей гибридной системы. Это свидетельствует о том, что механизм процесса определяется исключительно ионами Co(II) . Дополнительное исследование каталитической активности гибридных систем, не содержащих металл, показало отсутствие какой-либо конверсии октена-1. Ранее было показано, что химическое окружение иона металла в зависимости от гибридной системы разное, поэтому катализаторы показали разную активность. Таким образом, следует отметить, что только в случае $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-X}$, когда ион металла сорбируется в виде CoCl_2 , химическое окружение металла наименее благоприятное для окисления олефинов.

Таблица 7.3 – Результаты трансформации октена-1 в этаноле для систем МКЦ- Хитозан- Co^{2+} (I), Al_2O_3 -Хитозан- Co^{2+} (II) и SiO_2 -Хитозан- Co^{2+} (III).

Параметр	I	II	III		
$s_{\text{уд}}$, м ² /г	3.2	96.4	28.6		
pH	6.1	6.1	6.1	3.7	2.9
η	96	27	52	18	8
$\eta_{\text{уд}}$	30	0.3	1.8	0.6	0.3
Продукты, мас. %					
гептаналь	3.4	4.5	4.7	0.0	0.0
1-октен-3-ол	32.5	31.7	30.0	44.0	44.0
гексилоксиран	2.9	1.4	4.8	0.0	0.0
2-октеналь	14.9	20.8	17.5	31.0	31.0
2-октен-1-ол + + октанол-1	46.3	34.8	38.1	25.0	25.0
октилацетат	0.0	6.8	4.9	0.0	0.0

η – конверсия октена-1, %; $\eta_{\text{уд}}$ – удельная конверсия октена-1, %/м²; pH реакции соответствует pH водного раствора (pH^{ext})

Как видно из данных см. таблицу 7.3, преимущественными продуктами являются спирты. Также наблюдаются продукты их дальнейшего окисления, что свидетельствует о катализе кобальтом последовательных реакций окисления.

На примере системы III, показавшей промежуточную каталитическую активность, оценили влияние pH^{ext} на строение и соотношение образующихся продуктов окисления октена-1. Следует заметить, что в смесях органический растворитель – вода прямые измерения активности ионов водорода с помощью pH-метра становятся невозможны. Оценочные значения pH^{ext} для этих растворов были пересчитаны с учетом фактора разведения. Влияние среды на коэффициент активности ионов водорода мало [413] и нами не учитывалось. Оказалось, что при pH использованной воды 6,3÷6,5 следует ожидать pH

водно-этанольной смеси 7,1÷7,3. Для исследования влияния перестройки состояния Co(II) с изменением pH^{ext} на каталитическую активность были выбраны значения pH^{ext} , соответствующие горизонтальной ступеньке (плато) на кривой ЭПР титрования НР (см. рисунок 5.17) $3.4 < pH^{ext} > 5.6$, области левее и правее его. Как видно из данных см. таблицу 7.3, уменьшение pH^{ext} приводит к снижению конверсии октена-1, что обусловлено снижением каталитической активности системы III до соответствующей для системы II. Это подтверждает сделанные выше выводы о растворении мицелл хлорогидроксикомплексов Co(II) с образованием ионов Co^{2+} в виде соли $CoCl_2$, которая обеспечивает наименьшую активность в реакции окисления октена-1. Дополнительный анализ систем после реакции показал, что содержание Co(II) снижается на 13% при $pH^{ext} = 6,1$ и на 88% при $pH^{ext} = 3,7$. Однако в результате снижения активности наблюдается некоторое увеличение селективности процесса образования спиртов.

7.3 Интерпретация ранее опубликованных данных адсорбционных и каталитических процессов с участием мезопористых молекулярных сит (ММС) с точки зрения изменения их электроповерхностных свойств по данным спиновых рН зондов (главы 3 и 4)

Твердофазные пористые материалы широко используются для разделения различных веществ с похожими физическими и химическими свойствами. Так исследователь Л.Джи и др. изучали адсорбцию бычьего альбумина на поверхности алюминий замещенного ММС типа MCM-41 [414]. Они выяснили, что при $pH=5$ наибольшую адсорбционную способность проявляют образцы с наибольшим содержанием алюминия (соотношение Si/Al=10 и 20). Этот факт исследователи связали с увеличением площади поверхности. Наши данные, приведенные в главе 4, показывают, что введение атомов алюминия не приводит к возрастанию площади поверхности. Возможно, что увеличение адсорбционной способности связано с увеличением отрицательного заряда поверхности и некоторым возрастанием числа функциональных групп. Действительно рост отрицательного заряда поверхности Al-замещенных ММС в ряду Al (92) $C_{16}MCM-41$ (-19 мВ) < Al (46) $C_{16}MCM-41$ (-83 мВ) < Al(23) $C_{16}MCM-41$ (-

143мВ) (см. таблицу 4.1) приводит к возрастанию электростатического взаимодействия с положительно заряженными молекулами белка (*ИЭТ* белка 4,7÷4,9) и тем самым увеличивает сорбционную емкость (рис.7.24).

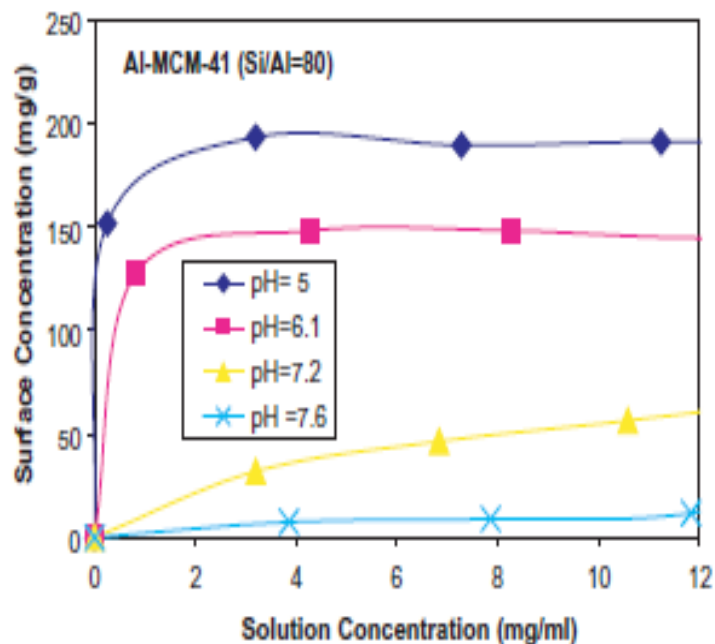


Рисунок 7.24— Изотермы адсорбции бычьего сывороточного альбумина (БСА) на Al-MCM-41 (Si/Al = 80) при четырех различных pH^{ext} [414].

Теми же исследователями показано, что с увеличением pH^{ext} от 5 до 7,6 адсорбционная способность уменьшается для образца с соотношением Si/Al=80 [414]. Исследователи объясняют такой эффект электростатическими взаимодействиями, так как *ИЭТ* для белка 4,7-4,9 ед. рН, а для алюминий содержащих образцов эта величина меньше 3,5 (в зависимости от соотношения Si/Al) и выше этих значений поверхности начинают заряжаться отрицательно. Но мы знаем из наших исследований (главы 3-6), что следует с осторожностью относиться к выводам, сделанным на основании измерений pH^{ext} . По результатам наших исследований pH^{loc} внутри каналов не превышает 5 при pH^{ext} 7,6 (см. рисунок 4.8), поэтому в данном случае мы не можем говорить о том, что адсорбционная способность уменьшается в результате отталкивания отрицательно заряженных молекул белка от отрицательно заряженной поверхности MCM-41. Скорее всего исследователи

наблюдала уменьшение адсорбционной способности с увеличением pH^{ext} [414] за счет того, что у молекул белка уменьшался положительный заряд поверхности и по достижении pH^{ext} 7,6 молекулы внутри каналов становились электронейтральными. В результате подобных изменений (от положительно заряженных до электронейтральных молекул) взаимодействие молекул белка с отрицательно заряженной поверхностью Al MCM-41 ослабевало, что явилось причиной уменьшения адсорбционной способности при изменении pH^{ext} от 5 до 7,6 (см. рисунок 7.24). На рисунке 3.4 представлены наблюдавшиеся в работе такие же изменения характера взаимодействия молекул HP R1 и R2 с поверхностью ММС (быстрее вымываются из каналов C_{12} MCM-41 при $pH=10,92$ (■), при $pH=8,64$ (◆), при $pH=4,23$ (▲) и из каналов C_{16} MCM-41 при $pH=10,92$ (▼),

Проведенные исследования по крекингу кумола [318] показали, что Al-замещенные сита типа SBA-15, по сравнению с алюминий замещенными MCM-41, проявляют большую активность разрыва связей C-C. Продуктами крекинга являются бензол и пропилен, указывая, что активными участками являются бренстедовские кислотные центры. Возможность окисления органических молекул, адсорбированных на алюмосиликатах, была установлена еще в начале 60-х годов XX века [415]. Было показано, что роль центров окисления могут играть молекулы кислорода не в основном, а в возбужденном состоянии. Исходя из полученных в этой работе данных, большую активность Al SBA-15 можно объяснить резким увеличением числа бренстедовских кислотных центров в образце, связанным с введением в каркас ММС тетраэдрически координированных алюминат ионов. Несмотря на то, что проведенные в нашей работе исследования говорят о том, что количество кислотных центров на поверхности Al-замещенных SBA-15 ($\varphi_{\Sigma} = -166 \pm 6$ мВ и -162 ± 6 мВ для Al (23) SBA-15) и Al (23) C_{16} MCM-41, соответственно) становится равным (см. таблицу 4.1). В работе по крекингу кумола [318] исследователи использовали другой способ внедрения атомов Al, при котором который почти все ионы алюминия были локализованы около поверхности ММС. По-видимому, в результате такого введения атомов Al количество бренстедовских центров увеличилось по сравнению с нашими образцами, что превысило содержание активных центров в образцах ММС MCM-41. Кроме того, существенно больший диаметр каналов SBA-15 создает условия для большей доступности активных центры поверхности.

Не маловажным фактом является то, что в SBA-15 значительно выше доля гидрофобных участков поверхности, на которых могут быть адсорбированы молекулы кумола.

Проведенные исследования по крекингу трет-бутилбензола [408] показали, что ММС, допированные гетероатомами Al (причем без разницы находятся ли атомы алюминия в структуре или на поверхности) проявляют значительную активность по сравнению с немодифицированными образцами оксида кремния, практически не проявляющими активность в крекинге. Эти данные также можно объяснить увеличением числа брэнстедовских кислотных центров при введении алюминия в структуру ММС.

Самым активным в реакции трет-бутирования фенола оказался Al (45) SBA-15: активность уменьшалась в следующем порядке: Al (45) SBA-15 > Al (7) SBA-15 > Al (136) SBA-15 > Al (215) SBA-15 [416]. Меньшая активность образца с наибольшим содержанием атомов Al, на первый взгляд, кажется странной. Однако в нашем эксперименте образцы Al- замещенного сита SBA-15 с соотношением Si/Al=23 и 46 показывают приблизительно одинаковые значения кислотности и одинаковые значения электрического потенциала (см. рисунок 4.3, см. таблицу 4.1). По нашим данным можно сказать, что введение достаточно большого количества атомов алюминия (Si/Al=7) в работе [416], также не привело к образованию образца намного отличающегося от Al (45) SBA-15. Вероятно, это связано с тем, что дополнительное количество активных центров поверхности, появляющихся с введением атомов алюминия в образцах SBA-15, остается приблизительно одинаковым при достижении соотношения Si/Al=46 и менее.

Представленные на рисунке 3.6а кривые ЭПР титрования НР R1 в различных ситах позволяют объяснить закономерности, наблюдавшиеся при сорбции цитохрома с [196] и лизоцима [417] на ММС. Проведенные опыты по адсорбции цитохрома на ситах C₁₂MCM-41, C₁₆MCM-41 и SBA-15 показали, что адсорбционная способность зависит от pH^{ext} [35].

При низких значениях рН поверхности каналов ММС заряжены положительно, причем электрический потенциал SBA-15 существенно выше, чем у C₁₆MCM-41 (см. таблицу 3.1). Поэтому обе поверхности отталкивают цитохром с, положительно заряженный при этих pH^{ext} (его ИЭТ = 9,8 [196]) и ММС адсорбируют очень небольшие количества цитохрома с. При этом сорбционная емкость у SBA-15 в 3 раза ниже, чем у C₁₆MCM-41. Возрастание pH^{ext} сорбционного раствора до 6,5 приводит для SBA- 15 к

очень резкому росту сорбируемости цитохрома с, в то время как его сорбируемость на $S_{16}MCM-41$ остается практически неизменной. Оказывается, что при $pH^{ext} = 6,5$ поверхность SBA-15 уже несет значительный отрицательный заряд из-за примерно наполовину диссоциировавших силанольных групп, а диссоциация силанольных групп $S_{16}MCM-41$ еще не началась (см. рисунок 3.6а). ММС типа SBA-15 проявили бóльшую адсорбционную способность, чем MCM-41. Максимальная сорбируемость цитохрома с наблюдалась авторами [196] при pH, равном 9,6 (см. рисунок 7.25), когда поверхность сит имеет максимальный отрицательный электрический потенциал, а цитохром с остается заряженным положительно. Но и при $pH^{ext} = 10,6$ цитохром с преодолел *ИЭТ* заряжен отрицательно и отталкивается от отрицательно заряженных поверхностей каналов сит. Сорбционная емкость ММС по отношению к цитохрому с при этом pH^{ext} снижается [196].

Такая же закономерность наблюдается при сорбции лизоцима [417] с той лишь разницей, что у лизоцима *ИЭТ* = 11 и максимальная сорбируемость достигалась при pH 10,5 (см. рисунок 7.26).

Было обнаружено, что адсорбция цитохрома с увеличивается при модифицировании сит атомами Al. Этими же исследователями проводились опыты по адсорбции лизоцима на ситах типа MCM-41 и SBA-15 [417]. Максимальная адсорбция наблюдалась на Al SBA-15 при pH=9,6.

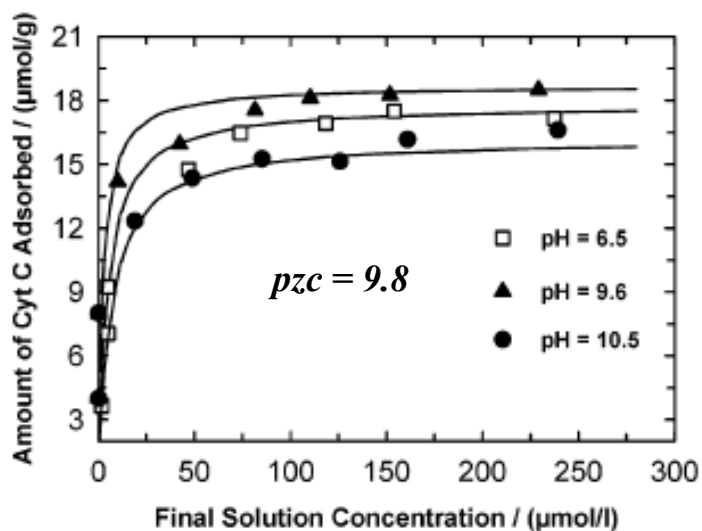


Рисунок 7.25 – Адсорбция цитохрома С на SBA-15 при различных pH раствора [196].

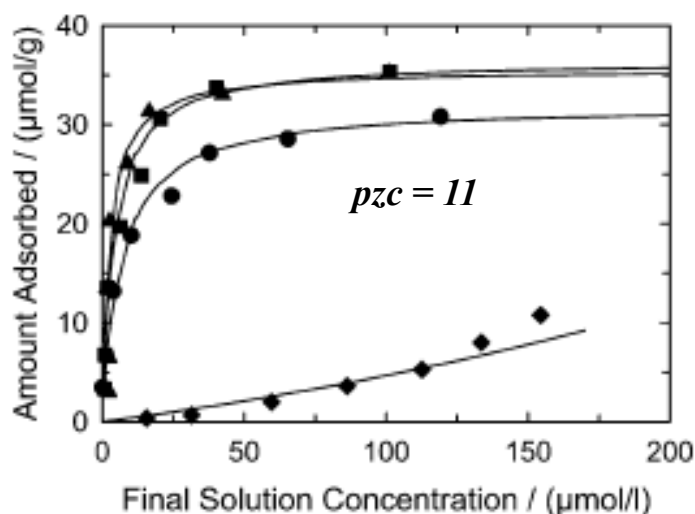


Рисунок 7.26 – Изотермы сорбции лизоцима на SBA-15 при различных pH раствора (●) - 6,5; (■) - 9,6; (▲) – 10,5 и (◆) -12,0 [417].

Хотя в нашем случае использованные нами для исследования ММС HP R1 ÷R3 не позволяют определить локальные значения pH^{loc} при pH^{ext} больше 8, все равно может быть логичное объяснение результатам, полученным исследователями и описанными в [196, 417].

Большая адсорбционная способность SBA-15 вероятно связана с увеличением диаметра каналов. Наблюдаемое увеличение адсорбции цитохрома при модифицировании сит атомами Al (см. рисунок 7.26), по нашему мнению, связано с ростом электростатического взаимодействия между отрицательными зарядами на допированной атомами Al поверхности и положительно заряженными молекулами цитохрома. Никаких существенных изменений в адсорбции цитохрома ММС с разным размером каналов (от 3 до 9 нм) не обнаружено.

Ранее было показано, что для белков максимальная адсорбционная способность на Al-замещенных образцах наблюдалась при pH^{ext} , равном 9,6 [196, 417]. При таком достаточно высоком значении pH^{ext} pH^{loc} должно быть в пределах 7,6÷9 для исследованных ММС. Судя по нашим данным, при таких значениях pH^{loc} поверхность ММС несет максимальный отрицательный заряд (см. рисунок 4.3), а поверхность белков

все еще остается заряженной положительно ($ИЭТ\ 9,6\div 10$). Их взаимодействие и приводит к наблюдаемой максимальной адсорбционной способности.

Полученные в работе данные позволили объяснить особенности сорбции внутри каналов ММС и могут быть использованы исследователями для подбора оптимальных условий проведения каталитических и сорбционных реакций в каналах ММС.

Выводы к главе 7

Была установлена взаимосвязь между зарядом поверхности исследованных ксерогелей TiO_2 , SiO_2 и ZrO_2 и КМ с ПЦ на их основе и локальными значениями pH (pH^{loc}) в порах карбоксильного катионита КБ-2×4 и их сорбционными (по отношению к ионам Cu^{2+}), комплексообразующими и каталитическими свойствами.

В частности, способность сорбировать ионы Cu (II) для ксерогелей оксидов элементов и КМ на их основе зависит от заряда поверхности этих материалов и снижается по мере уменьшения отрицательного заряда поверхности. Заряд поверхности исследуемых материалов также оказывает существенное влияние на характер распределения и состав сорбированных соединений Cu (II). С ростом содержания ПЦ в КМ снижается доля ионов Cu^{2+} , формирующих комплексы с активными центрами поверхности, а именно моноядерных комплексов Cu^{2+} и их ассоциатов (соединений **A** и **B**, соответственно), и растет доля соединений Cu^{2+} (**C**), не дающих при используемой частоте и температуре наблюдаемого спектра ЭПР. Последними могут являться диамагнитные мостиковые соединения Cu (II) и гидроксид Cu (II). Во всех исследованных образцах в диапазоне содержаний сорбированной Cu (II), где зарегистрированы неизменные значения pH^{loc} , наблюдалось резкое уменьшение доли моноядерных комплексов Cu (II) (**A**), сопровождающееся увеличением долей как магнитных ассоциатов (**B**), так и «несигнализирующих» соединений Cu (II) (**C**). На основании совокупности полученных данных предложен механизм взаимодействия Cu (II) с ксерогелями [367, 369].

В фазе карбоксильного катионита КБ-2×4, находящегося в исходной смешанной H^+ - Na^+ -форме с варьируемым содержанием Na^+ -формы (от 10 до 60 % от ПОЕ) в зависимости от содержания Cu (II) и влажности образца было показано, что при небольших ее

содержаниях в фазе ионита ($c_{Cu^{2+}} \leq 5\%$ от ПОЕ) формируются только моноядерные комплексы меди(II) двух типов (**A**): с двумя и четырьмя карбоксильными группировками в экваториальной плоскости иона комплексообразователя, характерные для H^+ и Na^+ -формы ионита, соответственно. С увеличением содержания Cu (II) в фазе ионита наблюдается образование сначала ассоциатов моноядерных комплексов (**B**), а в диапазоне несовпадения сорбционных и спектроскопических данных - двуядерных комплексы и полиядерных соединений Cu (II) (**C**).

Метод прямого определения кислотности внутри зерна сшитого полиэлектролита, подробно изложенный в главе 6, позволил измерить значения pH внутри зерна медьсодержащего ионита (pH^{loc}) в ходе сорбции и гидролиза и установить их влияние на состояние ионов Cu (II) в нем.

В определенном диапазоне содержаний сорбированной меди (II), который отличается для образцов с различным содержанием Na^+ -формы, pH внутри зерна ионита (pH^{loc}) сохраняется постоянным из-за буферных свойств его функциональных групп. Диапазон расширяется с ростом доли непротонированных функциональных групп в исходной форме ионита. В этом диапазоне формируются моноядерные комплексы и ассоциаты. Вовлечение в комплексообразование с ионами Cu (II) протонированных карбоксильных групп начинается по мере исчерпания буферной емкости исследуемых образцов и проявляется в резком понижении как значений pH внутри сорбента (pH^{loc}), так и во внешнем растворе (pH^{ext}). В этом диапазоне происходит перестройка моноядерных комплексов и ассоциатов в двуядерные комплексы и полиядерные соединения [220].

Величина электрического потенциала поверхности наряду с природой диоксида оказывают определяющее влияние на каталитическую активность Cu (II)-содержащих ксерогелей оксидов элементов и КМ на их основе в реакциях разложения H_2O_2 и окислительного дегидрирования 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона (ТМГХ) [369].

Уменьшение по абсолютной величине отрицательного заряда поверхности КМ на основе ксерогеля ZrO_2 приводит к росту начальной скорости окисления (W_0) разложения пероксида водорода и его конверсию, приближающуюся к величине, характерной для ксерогеля ZrO_2 .

Снижение доли моноядерных Cu^{2+} -комплексов и их ассоциатов (комплексов *A* и *B*) за счет образования соединений *C*, не дающих сигнала ЭПР, приводит к увеличению каталитической активности КМ в жидкофазном окислении ТМГХ кислородом воздуха. Начальная скорость разложения ТМГХ (W_0) в реакции его каталитического дегидрирования растет пропорционально увеличению содержания Cu (II) в образце. Было найдено, что каталитическая активность Cu^{2+} -содержащих КМ с ПЦ на основе ксерогеля ZrO_2 в реакции окисления ТМГХ в два и более раз выше, чем у подобных КМ на основе ксерогеля TiO_2 . Уменьшение отрицательного заряда поверхности Cu^{2+} -содержащих КМ с увеличением содержания ПЦ приводит к росту W_0 в случае образцов на основе ZrO_2 и TiO_2 и убыванию этой величины для образцов на основе SiO_2 . Показано также, что рост $S_{уд}$ уменьшает каталитическую активность геля SiO_2 за счет пропорционального роста фракции ТМГХ, показавшей хорошую сорбционную активность на поверхности геля. Проведенная нами корреляция начальной скорости реакции с удельной поверхностью образцов показала, что снижение скорости окисления в несколько раз превышало увеличение $S_{уд}$. [367,369].

Влияние заряда поверхности КМ на W_0 остается определяющим и при замене воды менее полярным водно-метанольным растворителем.

Проведенные исследования каталитической активности Cu^{2+} -содержащих ионитных катализаторов с 40 и 60 %-ой от ПОЕ исходной степенью замещения ионами Na^+ в реакции окисления L-цистеина молекулярным кислородом при контролируемых строении, содержании и относительных количествах ионитных комплексов Cu (II) и pH внутри зерна ионита (pH^{loc}), показали, что [220, 242]:

Cu (II)-содержащий карбоксильный катионит КБ-2×4 в смешанной H^+ - Na^+ - форме обладает устойчивым каталитическим эффектом и пригоден для многократного использования. Наибольшую суммарную каталитическую активность проявляют катализаторы с примерно равным количеством моноядерных медных комплексов и их ассоциатов; максимальная удельная каталитическая активность характерна для моноядерных комплексов.

Каталитическая активность ионитного медного катализатора зависит от pH . Следует контролировать внутри зерна ионита pH (pH^{loc}), а не в контактирующем с ним реакционном растворе.

Методом ЭПР спектроскопии pH-чувствительных НР нами было подтверждено сосуществование двух различных способов взаимодействия борат ионов с N(O)(2,3-дигидроксипропил)хитозаном ГПХ при $pH^{ext} \sim 4$ по изменению заряда поверхности при образовании соответствующих хелатных комплексов В(III) [402] (п.7.1.3, рис.7.9).

Полученные в диссертационной работе закономерности и результаты были применены для правильной интерпретации экспериментальных данных, опубликованных другими исследователями, которые, в частности, предполагали, что значения pH внутри каналов мезопористых молекулярных сит (ММС) (pH^{loc}) и pH внешнего раствора (pH^{ext}) равны и объясняют полученные результаты сорбции белков лизоцима Al-SBA-15 [336], цитохрома С SBA-15 и S_{16} МСМ-41 [196, 417], бычьего альбумина [414], крекинга кумола на Al-SBA-15 и Al-МСМ-41 [318], исходя из этого предположения. В дальнейшем данные интерпретации могут быть использованы исследователями для выбора оптимальных условий проведения каталитических и сорбционных реакций в каналах ММС.

Для исследования влияния перестройки состояния Со (II) в системе SiO_2 -Хитозан- Co^{2+} (III) с изменением pH^{ext} водного раствора (на $0,9 \div 1$ pH меньше используемого водно-этанольного раствора) на ее каталитическую активность в реакции окисления октена-1 [368] были выбраны значения этого параметра, соответствующие горизонтальному участку (плато) на кривой ЭПР титрования НР R1 при $3,4 < pH^{ext} > 5,6$ [370] (глава 5, п. 5.2.2, рисунок 5.17). Уменьшение pH^{ext} приводит к снижению конверсии октена-1, что обусловлено снижением каталитической активности системы III до соответствующей для системы (Al_2O_3 -Хитозан- Co^{2+}) (II). Это подтверждает сделанные нами в статье [370] выводы о растворении мицелл хлоро-гидрококомплексов Со (II) с образованием ионов Co^{2+} в виде соли $CoCl_2$, которая обеспечивает наименьшую активность в реакции окисления октена-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследования, изложенные в данной диссертационной работе, охватывают практически 30-ти летний период. Публикации по теме диссертации были процитированы более, чем в 120 работах. Результаты исследований настоящей работы свидетельствуют о высокой перспективности применения спектроскопии ЭПР рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) для изучения кислотно-основных равновесий и электроповерхностных свойств гидратированных твердофазных пористых и наноразмерных материалов, включая неорганические оксидные материалы, композиционные материалы на их основе, органо-неорганические материалы и сшитые полиэлектролиты (иониты).

Существенным преимуществом электронного парамагнитного резонанса по сравнению с оптическими (спектрофотометрическими и спектрофлуоресцентными) методами является то, что изучаемая система не обязательно должна быть оптически прозрачна, отсутствие нежелательных фоновых сигналов и меньший размер спиновых зондов и меток по сравнению с флуорофорами, что позволяет получать различные и, в некоторых случаях, уникальные аналитические данные по сравнению с конкурирующими методами. Метод ЭПР спиновых зондов и меток обладает более высокой чувствительностью при использовании малых количеств парамагнитных частиц по сравнению с методом ЯМР.

Нами были начаты исследования твердофазных материалов и систем с использованием рН-чувствительных НР в начале 1990-х годов, практически сразу же когда они были синтезированы на рубеже 80-х и 90-х годов прошлого столетия в Новосибирском Институте органической химии им. Н.Н. Ворожцова. В то время исследовались реакции протонного переноса в таких НР, которые также впервые были использованы для исследования электростатического потенциала поверхности и полярности фосфолипидных мембран и белков. На тот момент была опубликована только одна статья [165], где впервые была предпринята попытка измерения рН водного раствора, находящегося в порах цеолита и каолина. Эта статья мощным толчком для применения вновь синтезированных рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) для изучения

самых разнообразных твердофазных материалов, как с разветвленной структурой пор и каналов, так с развитой поверхностью, неорганических оксидных материалов и сшитых полиэлектролитов с кислотными и основными функциональными группами, включенными гетероатомами, сорбированными ионами металлов, композиционных и гибридных материалов.

В данной диссертационной работе нами впервые разработан универсальный подход к определению локальной кислотности (внутри пор/каналов/вблизи поверхности материала) и электрического потенциала гидратированной поверхности твердофазных пористых и наноразмерных материалов, основанный на ЭПР спектроскопии спиновых рН зондов и меток. и установлены закономерности влияния природы материала, способа синтеза, состава, размеров частиц, пор и каналов на электроповерхностные свойства пористых и наноструктурированных материалов.

Важным достижением диссертационного исследования является изучение характера распределения электрического потенциала внутри наноразмерных пор-каналов мезопористых оксидных материалов с различным диаметром пор и закономерностей влияния размерного фактора и введения различного количества гетероатомов на толщину двойного электрического слоя (DEL) и степень разрушения структуры воды в замкнутом пространстве нанопоры и вблизи поверхности.

рН-чувствительные нитроксильные радикалы и парамагнитные ионы металлов вводились в изначально непарамагнитные системы для исследования их электроповерхностных и комплексообразующих свойств, поэтому основным методом исследования являлся метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с регистрацией, анализом и симуляцией как динамических спектров вращения НР, так и обработкой ЭПР спектров комплексов металлов (ионов Cu^{2+}) с функциональными группами исследованных пористых и наноструктурированных материалов. На основании определения специфических параметров спектров ЭПР НР и парамагнитных ионов металлов, таких как времена корреляции вращения НР (τ_c), g -факторы и константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) парамагнитных частиц и доля протонированной (непротонированной) форм спектра ЭПР НР, проводился всесторонний и глубокий анализ, устанавливались закономерности и формулировались соответствующие подходы

для изучения электроповерхностных и комплексообразующих свойств гидратированных пористых и наноструктурированных материалов.

Разработанный подход был успешно применен к исследованию сорбционных и комплексообразующих процессов по отношению к ионам Cu^{2+} с участием карбоксильных ионообменных смол, ксерогелей оксидов кремния, титана и циркония и композиционных материалов с порошковой целлюлозой на их основе, изучению взаимосвязи электроповерхностных гибридных материалов, представляющих собой оксиды кремния, алюминия и микрокристаллическую целлюлозу с нанесенными на них хитозаном и введенными ионами Co^{2+} . Нами показано, что электрический потенциал поверхности наряду с природой диоксида оказывают определяющее влияние на активность Cu(II) -содержащих ксерогелей оксидов элементов IV группы Периодической системы и КМ на их основе в реакциях каталитического разложения H_2O_2 и окислительного дегидрирования 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинона (ТМГХ) [210, 211], а рН внутри зерна ионита (pH^{loc}) вместе со строением, содержанием и относительным количеством ионитных комплексов Cu(II) определяют каталитическую активность Cu^{2+} -содержащих ионитных катализаторов на основе карбоксильного катионита КБ-2×4 в смешанной H^+ - Na^+ -с в реакции окисления L-цистеина молекулярным кислородом [220, 242].

Результаты, полученные в ходе исследования структуры воды в порах и кислотно-основных характеристик органических и неорганических пористых материалов и композитов на их основе дали возможность объяснить ряд опубликованных ранее данных о сорбционных и каталитических свойствах исследованных материалов [196, 318, 414, 415, 417, 419].

Многие исследователи уже «взяли на вооружение» разработанный нами подход и закономерности исследования конкретных материалов и систем, установленные на его основе. Так, например, наши коллеги из Университета Северной Каролины (Рали, США) вместе с нами начали исследовать свойства фосфолипидных слоев в мембранах на основе анодного оксида алюминия (ААО) с использованием разработанного нами подхода [209] и в настоящее время широко его используют для комбинирования искусственных нанообъектов с генетически запрограммированными самособирающимися биомакромолекулами для производства бионаноматериалов [420]. Другие исследователи

в работах [421] исследовали кислотно-основные равновесия и электроповерхностные свойства в функционализированных мезопористых кремнеземах (MSN), используя разработанные нами положения, доказали, что скорость гидролиза чувствительного к кислоте ацетала можно контролировать, регулируя pH^{int} посредством подходящей функционализации поверхности, и пришли к выводу, что полученные ими результаты могут быть применены к разработке нанореакторов, которые защищают чувствительные виды от неблагоприятных условий и регулируют их химическую реактивность. В недавней работе [422] нами разработанный метод прямого определения кислотности в фазе твердофазного материала с использованием спинового рН зонда был применен к определению pH воды, интеркалированной в оксид графита.

Результаты наших исследований, изложенных в данной диссертационной работе, были отмечены в большой обзорной статье мэтра ЭПР спектроскопии нитроксидов в биофизических и биохимических приложениях и молекулярной биологии, почетного профессора Университета Бен-Гурион в Израиле Герца Лихтенштейна [423].

Установленные с помощью разработанного подхода закономерности имеют непосредственное практическое значение в исследовании физико-химических свойств материалов с развитыми пористой структурой и поверхностью, а также для оптимизации условий проведения многих рН-зависимых сорбционных, каталитических процессов и процессов комплексообразования с участием твердофазных пористых и наноструктурированных материалов.

Рекомендации к дальнейшей разработке темы диссертационного исследования

В настоящее время накопленный опыт и приобретенные новые знания в ЭПР спектроскопии рН-чувствительных нитроксильных радикалов в твердофазных неорганических и органических материалах позволяют исследовать электроповерхностные и кислотно-основные свойства большого числа уже известных, а также новых материалов и систем, исследовать процессы катализа и сорбции с участием таких объектов. Мы уже приступили к исследованиям генетического материала микроорганизмов, заключенных в поры синтетических функционализированных мембран для использования последних как тест-систем для селективного распознавания и количественного определения возбудителей кишечных инфекций с помощью ЭПР

спиновых меток и зондов в рамках гранта в форме субсидии на обеспечение проведения российскими научными организациями и (или) Образовательными организациями высшего образования совместно с иностранными организациями научных исследований в рамках обеспечения реализации программы двух- и многостороннего научно-технологического взаимодействия на период с 2022 по 2024 годы (соглашение № 075-15-2022-1251).

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Разработан универсальный метод определения локальной кислотности среды и потенциала поверхности пористых и наноразмерных материалов, базирующийся на ЭПР спектроскопии рН-чувствительных НР как спиновых зондов и меток. Доказана его применимость для исследования гидратированной поверхности мезопористых молекулярных сит (ММС), пористых и наноразмерных оксидов кремния, циркония, алюминия и титана.
2. Определен характер распределения электрического потенциала внутри наноразмерных пор-каналов ММС с различным диаметром пор (2,3-8,1 нм) и закономерности влияния размерного фактора и введения различного количества гетероатомов на толщину двойного электрического слоя (ДЭС) и степень разрушения структуры воды в замкнутом пространстве нанопоры и вблизи поверхности; а именно, показано, что абсолютные величины потенциала оказались существенно большими, чем определяемые разными методами и авторами значения дзета потенциала
3. Найдены значения потенциалов Штерна положительно и отрицательно заряженной поверхности каналов ММС, а также заряда и электрического потенциала вблизи поверхности неорганических оксидных наноразмерных материалов, включая мембраны, нанопорошки и композиты на их основе; доказана применимость теории классического двойного слоя Пуассона-Больцмана к наноканалам диаметром, равным $3,2 \pm 0,1$ и менее более нм, и неприменимость ее для каналов диаметром $2,3 \pm 0,1$ нм и менее; определена толщина слоя Штерна, для ММС составляет порядка 0,28 нм;
4. Установлены закономерности влияния природы материала, способа синтеза, состава, размеров частиц, пор и каналов, наличия и содержания введенных ионов элементов (гетероатомов Al, B, ионов Cu^{2+} и Co^{2+}) и композиционных включений (порошковой целлюлозы, хитозана) и рН внешнего раствора на электроповерхностные и кислотно-основные свойства исследованных пористых и наноразмерных материалов; в частности, измерены значения рН внутри пор (каналов) исследованных материалов

(pH^{loc}) и показано существенное отличие pH^{loc} от pH внешнего омывающего раствора (pH^{ext}); определено влияние диаметра наноканалов мезопористых молекулярных сит и мембран на основе анодного оксида алюминия на pH^{loc} внутри каналов с разработкой соответствующего метода.

5. Разработаны оригинальные методики определения истинных pK_a функциональных групп исследуемых объектов из анализа горизонтальных участков кривых ЭПР титрования функциональных групп НР и потенциметрического титрования функциональных групп шитых полиэлектролитов. Проведен критический анализ ранее установленных закономерностей их адсорбционного поведения в растворах.
6. На примерах исследованных материалов показана непосредственная взаимосвязь между величиной электрического потенциала гидратированной поверхности материала, локальными значениями кислотности среды и его сорбционными, комплексообразующими и каталитическими свойствами. Показано, что сорбционная емкость ионов Cu^{2+} зависит от поверхностного заряда оксидных гелей, ксерогелей и родственных изученных композиционных материалов и уменьшается по мере уменьшения отрицательного поверхностного заряда. Установлено, что значения pH^{loc} в исследуемых полимерных и оксидных материалах оказывают влияние на ход гидролиза и сорбции ионов металлов (в частности, Cu^{2+} и Co^{2+} в наших экспериментах) и состояние комплексообразования этих ионов в них.
7. Выявлено, что заряд и электрический потенциал поверхности наряду с природой диоксида (TiO_2 , SiO_2 и ZrO_2) оказывают определяющее влияние на каталитическую активность Cu^{2+} -содержащих композиционных материалов с порошковой целлюлозой в реакциях разложения H_2O_2 и окислительного дегидрирования 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинон (ТМГХ). Обнаружена взаимосвязь каталитической активности $Cu(II)$ -содержащих ионитных катализаторов КБ-2×4 в H^+ - Na^+ -форме в реакции жидкофазного окисления L-цистеина молекулярным кислородом с содержанием сорбированной $Cu(II)$, соотношением различных медных комплексов и pH внутри зерна ионита (pH^{loc}), при котором протекает каталитический процесс.
8. На основе полученных экспериментальных данных ЭПР спектроскопии НР и парамагнитных ионов металлов были сформулированы обобщения, которые могут

быть положены в основу основных положений теории растворов в замкнутых пространствах твердого тела и химии поверхности гидратированных функциональных материалов, а именно:

- об изменении активности ионов водорода, вызванных разрушением структуры внутренней воды;
- об электрическом потенциале поверхности пористых и наноразмерных материалов в месте адсорбционной локализации или ковалентного присоединения НР в качестве спиновых зондов и меток, соответственно;
- о влиянии на его величину функциональных групп, находящихся вблизи поверхности;
- о характере распределения электрического потенциала внутри наноразмерных пор-каналов с различным диаметром пор;
- об истинных константах ионизации функциональных групп различных твердофазных материалов;
- об определяющем влиянии локальной кислотности (pH^{loc}), электрического потенциала (φ) вблизи гидратированной поверхности материалов на адсорбционные свойства материалов, а также на состав и структуру комплексов элементов и процессы комплексообразования и катализа с их участием.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОСНОВНЫХ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

НР – нитроксильный радикал;

R^{}, R* – непротонированный НР;

R^{}H⁺* – протонированный НР;

R^{}H⁺H⁺* – дважды протонированный НР;

ЭПР – электронный парамагнитный резонанс;

ИЭТ – изоэлектрическая точка;

ТНЗ – точка нулевого заряда;

ДЭС – двойной электрический слой;

ГК – градуировочная кривая;

ПЦ – порошковая целлюлоза;

МКЦ – микрокристаллическая целлюлоза;

КМ – композиционный материал;

ММС – мезопористые молекулярные сита;

Х – хитозан;

СГ – спиновый гамильтониан;

ПОЕ – полная обменная емкость;

ПБ – уравнение Пуассона-Больцмана;

ТЕМРО – (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил);

ДФПГ – 2,2-дифенил-1-пикрилгидразил;

ИМТSL – метантиосульфокислоты S-(1-оксил-2,2,3,5,5--4-илметил) эфир;

ГПХ – N(O)- (2,3-дигидроксипропил) хитозан;

В-ГПХ – В-содержащий N(O)- (2,3-дигидроксипропил) хитозан;

ТМГХ – 2,3,5-триметил-1,4-гидрохинон;

ТМБХ – 2,3,6-триметилбензохинон;

I – ионная сила раствора;

I_N – ядерный спин азота, равен 1;

I_{RH⁺}, I_R – пиковые интенсивности сигналов ЭПР *RH⁺* и *R* форм;

pH (pH^{ext}) – значение pH раствора НР или значение pH раствора, омывающего материал;

pH^{loc} – значение рН раствора, находящегося в порах/каналах/вблизи поверхности материалов;

pK – активных групп (антилогарифм константы ионизации функциональных групп);

pK_a – активных групп (антилогарифм константы ионизации кислотных функциональных групп);

ΔpK_a^{el} – вклад, учитывающий электрический потенциал поверхности частиц;

ΔpK_a^{pol} – вклад, возникающий за счет уменьшения полярности в месте иммобилизации рН зонда по сравнению с полярностью свободной воды;

pH_{iso} – рН изоэлектрической точки (*ИЭТ*);

$pH_{ТНЗ}$ – точка нулевого заряда (*ТНЗ*);

K_k – кажущаяся константа ионизации;

pK_k (pK_0) – показатель кажущейся (истинной) константы ионизации;

pH_i – показатель кислотности в фазе ионита;

a_{Cat}^{2+} , a_{Cat}^{2+} – активности катионов соли в фазе ионита и в равновесном растворе;

α – степень нейтрализации (диссоциации) функциональных групп материала;

d_{nop} – диаметр пор (каналов);

d – расстояние от стенки ММС до медленно движущихся НР;

l – ближайшее расстояние между локализациями быстро движущихся и медленно движущихся НР в радиальном сечении канала ММС;

$S_{уд.}$ – удельная поверхность, м²/г;

τ_c – время корреляции вращения НР, с;

$\nu_{вр}$ – частота вращения НР, с⁻¹;

a_N – константа сверхтонкого взаимодействия (мТл или Гс);

a – нормализованный параметр сверхтонкого взаимодействия (СТВ), %;

$g_{//} = g_z$; $g_{\perp} = g_x = g_y$; g_x , g_y , g_z – x , y , z – компоненты g -тензора;

$A_{//} = A_z$; $A_{\perp} = A_x = A_y$ – компоненты тензора сверхтонкого взаимодействия, мТл (Гс);

f – доля медленно движущихся молекул НР находящихся в протонированной форме, %;

q – усредненная доля быстро движущихся молекул НР, находящихся в протонированной и непротонированной формах, в каналах ММС;

N – количество парамагнитных центров (ионов Cu^{2+}) (спинов) в материалах;
 $N_{\text{эт}}$ – количество парамагнитных центров;
 $N_{\text{отн.}}$ – относительное количество парамагнитных центров;
 $N_{\text{отн.уд}}$ – удельные значения количества парамагнитных центров, содержащихся в
 моноядерных комплексах Cu(II) и их ассоциатах;
 $c_{\text{Cu}^{2+}}$ – концентрация ионов меди (II) в материалах, в ммоль Cu^{2+} / г. материала;
 $SEP (\Psi, \varphi_0)$ – электростатический (термодинамический) потенциал поверхности, мВ;
 φ – потенциал электрического поля внутри ДЭС (вблизи поверхности материала), мВ;
 $\varphi_d (\varphi_\delta)$ – потенциал адсорбционного слоя (потенциал слоя Штерна), мВ;
 φ_a – среднее значение потенциала, вычисленное по всему доступному для быстрого
 движения НР объему канала ММС, мВ;
 $\varphi_{10\%}$ – электрический потенциал вблизи положительно заряженной поверхности канала
 ММС, мВ;
 $\varphi_{\text{ат}}$ – электрический потенциал вблизи поверхности, связанный с введением гетероатомов,
 мВ;
 $\varphi_{1\text{плато}}$ – электрический потенциал поверхности, связанный с процессом титрования
 силанольных групп, находящихся вблизи гетероатомов, мВ;
 $\varphi_{2\text{ плато}}$ – электрический потенциал поверхности, связанный с процессом титрования
 силанольных групп, находящихся в удалении от гетероатомов, мВ;
 $\varphi_{\text{общ}}$ – электрический потенциал поверхности, возникающий в результате титрования всех
 активных центров, мВ;
 φ_{Σ} – сумма $\varphi_{1\text{ст}}$ и $\varphi_{2\text{ст}}$, мВ;
 ζ – электрокинетический или (дзета) потенциал;
 W_{Σ} – суммарная каталитическая активность процесса окисления, ммоль $\text{O}_2/\text{г} \times \text{мл} \times \text{с}$;
 $W_{\text{уд.}}$ – удельная каталитическая активность Cu^{2+} -содержащих катализаторов ммоль $\text{O}_2/\text{мл}$
 $\times \text{с} \times \text{ммоль Cu}^{2+}$;
 W_0 – начальная скорость каталитического окисления, ммоль/ $(\text{м}^2 \times \text{ч})$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Parks G. A. Surface energy and adsorption at mineral/water interfaces; an introduction / G. A. Parks // *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. – 1990. – Vol. 23, №. 1. – P. 133-175.
2. Буянов Р.А. Катализ и катализаторы: Фундаментальные исследования Института катализа им. Г.К. Борескова / Р. А. Буянов // Новосибирск: СО РАН. – 1998. – P. 304.
3. Пак, В.Н. Пористые стекла и наноструктурированные материалы на их основе / В. Н. Пак, Ю. Ю. Гавронская, Т. М. Буркат // Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена (Санкт-Петербург). – 2013. – P. 129-129.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Издательство «Мир» / А. Адамсон // Москва. – 1979.
5. Морис, П. Поверхность и межфазные границы в окружающей среде. От наноуровня к глобальному масштабу / П. Морис, А. В. Сорокин, Н. И. Харитонов, С. А. Бусев // под ред. В. И. Свитова ; пер. с англ. А. В. Сорокина, Н. И. Харитонова и С. А. Бусева. Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний. – 2013. – P. 540.
6. Slobodyanik, N.S. Department of Chemistry of the Kyiv National Taras Shevchenko University / N. S. Slobodyanik // *Russian Chemical Reviews*. – 2004. – Vol. 73, №. 8. – P. 735-736.
7. Айлер Р. К. Химия кремнезема: в 2 ч. пер. с англ. ЛТ Журавлева; под ред. ВП Прянишникова / Р. Айлер // под ред. В. П. Прянишникова. - Москва : Мир. – 1982. – P. 416.
8. Turner B. F. Protokit: a program for determining surface protonation constants from titration data / B. F. Turner, J. B. Fein // *Computers & geosciences*. – 2006. – Vol. 32, №. 9. – P. 1344-1356.
9. Brown G. E. Sorption at mineral-water interfaces: macroscopic and microscopic perspectives / G. E. Brown, G. A. Parks, P. A. O’day, D. J. Vaughan, R. A. D. Pattrick // *Mineral surfaces*. – 1995. – Vol. 5. – P. 129-183.
10. Michot L. J. Water organisation at the solid–aqueous solution interface / L. J. Michot, F. Villieras, M. François, I. Bihannic, M. Pelletier, J. M. Cases // *Comptes Rendus Geoscience*. – 2002. – Vol. 334, №. 9. – P. 611-631.

11. Sposito G. Structure of water adsorbed on smectites / G. Sposito, R. Prost // *Chemical Reviews*. – 1982. – Vol. 82, №. 6. – P. 553-573.
12. Marmier A. A molecular dynamics study of the structure of water layers adsorbed on MgO (100) / A. Marmier, P. N. M. Hoang, S. Picaud, C. Girardet, R. M. Lynden-Bell // *Journal of Chemical Physics*. – 1998. – Vol. 109, №. 8. – P. 3245-3254.
13. De Jong, A. M. Thermal desorption analysis: Comparative test of ten commonly applied procedures / A. De Jong, J. Niemantsverdriet // *Surface Science*. – 1990. – Vol. 233, №. 3. – P. 355-365.
14. Ющенко, В. В. Расчет спектров кислотности катализаторов по данным термопрограммированной десорбции аммиака / В. Ющенко // *Журнал физической химии*. – 1997. – Vol. 71, №. 4. – P. 628.
15. Brunauer, S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // *Journal of the American chemical society*. – 1938. – Vol. 60, №. 2. – P. 309-319.
16. Brown Jr, G. E. Metal oxide surfaces and their interactions with aqueous solutions and microbial organisms / G. E. Brown Jr, V. Henrich, W. Casey, D. Clark, C. Eggleston, A. F. Andrew Felmy, D. W. Goodman, M. Gratzel, G. Maciel, M. I. McCarthy // *Chemical Reviews*. – 1999. – P. 77-174.
17. Stoll, S., & Goldfarb, D. (Eds.). *EPR spectroscopy: fundamentals and methods* / S. Stoll, D. Goldfarb // John Wiley & Sons. – 2018. – P. 656.
18. Perry, D. L. *Instrumental surface analysis of geologic materials* / D. L. Perry // VCH Pub. – 1990. – P. 87-120.
19. Hillier, S. DM Moore & RC Reynolds Jr. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Oxford University Press, 1997. xvii+ 378 pp. Price£ 27.95 ISBN: 0-19-508713-5 / S. Hillier // *Clay Minerals*. – 1999. – Vol. 34, №. 1. – P. 210-211.
20. Blashchuk, O. G. Application of a method of diffraction of slow electrons for investigation of static defects in surface layers / O. G. Blashchuk // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – 2005. – Vol. 27. – P. 377-397.
21. Herrmann, A. M. Nano-scale secondary ion mass spectrometry—A new analytical tool in biogeochemistry and soil ecology: A review article / A. M. Herrmann, K. Ritz, N. Nunan,

P. L. Clode, J. Pett-Ridge, M. R. Kilburn, D. V. Murphy, A. G. O'Donnell, E. A. Stockdale // *Soil Biology and Biochemistry*. – 2007. – Vol. 39, №. 8. – P. 1835-1850.

22. Эткинс, П. У. Физическая химия : [в 2 т.]; перевод с английского доктора химических наук К. П. Бутина / П. У. Эткинс // М.: Мир. – 1980. – Vol. 2. – P. 584.

23. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии: учебник для вузов – 2-е изд. / Д. А. Фридрихсберг // Л.: Химия. – 1984. – P. 368.

24. Фролов, ЮГ Седиментация и седиментационный анализ дисперсности / Ю. Фролов // Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов/ЮГ Фролов.-2-е изд., перераб. и доп.-М.: Химия. – 1988. – P. 220-239.

25. Духин, С. С. Электрофорез. М., Из-во Наука / С. Духин, Б. Дерягин // М: Наука. – 1976. – P. 327.

26. Ермакова, Л. Э. Электроповерхностные характеристики дисперсий аэроксидов кремния и титана в растворах, содержащих простые и специфически сорбирующиеся ионы / Л. Ермакова, А. Момотова, Л. Гудкин, Ю. Петров, М. Сидорова // Коллоидный журнал. – 2007. – Vol. 69, №. 1. – P. 81-87.

27. Сидорова, М.П. Цастров Х, Ермакова Л.Э. и др. / М. П. Сидорова // Коллоид. журн. – 1999. – Vol. 61, №. 1. – P. 113.

28. Хохлова, Т. Д. Адсорбция красителей на оксиде алюминия, модифицированном олеиновой кислотой / Т. Хохлова // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. – 2006. – Vol. 47, №. 5. – P. 335-338.

29. Пак. В.Н. О возникновении электрического поля при адсорбции воды на поверхности чистого и модифицированного кварцевого стекла / Пак В.Н., Вентое Н.Г // Журн. физ. химии. – 1982. – Vol. 56, №. 10. – P. 2573 -2574.

30. Wiersema, P. H. Calculation of the electrophoretic mobility of a spherical colloid particle / P. Wiersema, A. Loeb, J. T. G. Overbeek // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1966. – Vol. 22, №. 1. – P. 78-99.

31. Пак, В.Н. Проводимость воды, адсорбированной на поверхности чистого и модифицированного кварцевого стекла в области 298 -373 К / В. Н. Пак, Н. Г. Вентов // Журн. физ. химии. – 1986. – Vol. 60, №. 2. – P. 491 - 493.

32. Гавронская, Ю.Ю. Пак В.Н. Электропроводность воды, адсорбированной пористым стеклом / Ю. Ю. Гавронская, Т. М. Буркат // Журн. физ. химии. – 1989. – Vol. 63, №. 6. – P. 1650- 1653.
33. Lyklema, H. Preface to Volume II: Solid-Liquid Interfaces / H. Lyklema // Fundamentals of interface and colloid science : Elsevier. – 1995. – Vol. 2. – P. 776.
34. Сорочкина, Е. А. Исследование электроповерхностных свойств сорбентов на основе гидратированных оксидов циркония и алюминия / Е. А. Сорочкина, Р. В. Смотраев // Вестник БГУ. Сер. 2.. – 2014. – P. 21-25.
35. Казанцев Е. И. Ионообменные материалы, их синтез и свойства / Е. Казанцев, В. Пахолков, З. Кокошко, О. Чупахин // Изд-во УПИ, Свердловск. – 1969. – P. 53-57.
36. Полянский, Н. Г. Методы исследования ионитов / Н. Г. Полянский, Г. В. Горбунов, Н. Л. Полянская // Химия. – 1976. – P. 288.
37. Копылова, В. Д. Ионитные комплексы в катализе / В. Д. Копылова, А. Н. Астанина // Химия. – 1987. – P. 182-191.
38. Гельферих, Ф. Иониты / Ф. Гельферих // М.: Химия. – 1962. – P. 490.
39. Griessbach, R. On the Preparation and Application of New Exchange Adsorbents Particularly Based on Resins / R. Griessbach // Angew. Chem. – 1939. – Vol. 52. – P. 215.
40. Никольский, Б.П. Хроматография (сборник) / Б. П. Никольский // [Отв. ред. чл.-кор. АН СССР Б. П. Никольский]; Ленингр. ордена Ленина гос. ун-т им. А. А. Жданова. – 1956. – P. 5.
41. Самуэльсон, О. Ионообменные разделения в аналитической химии / О. Самуэльсон // М.-Л.: Химия., – 1966. – P. 416.
42. Honda, M. Study on the Relation between pH of Ion Exchange Resin Phase and the Composition of Solution at Equilibrium / M. Honda // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – Vol. 73, №. 6. – P. 2943-2944.
43. Libinson, G. S. Физико-химические свойства карбоксильных катионитов / G. S. Libinson // Наука. – 1969. – P. 111.
44. Kern, W. Heteropolar molecular colloids. I. Polyacrylic acid, a model of the proteins / W. Kern // Z. Phys. Chem. – 1938. – Vol. 181. – P. 249.

45. Katchalsky, A. Potentiometric titrations of polymethacrylic acid / A. Katchalsky, P. Spitnik // *Journal of Polymer Science*. – 1947. – Vol. 2, №. 4. – P. 432-446.
46. Gregor, H. P. Studies on ion exchange resins. XIV. Titration, capacity and swelling of Methacrylic acid resins / H. P. Gregor, M. J. Hamilton, J. Becher, F. Bernstein // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1955. – Vol. 59, №. 9. – P. 874-881.
47. Шатаева, Л. К. Карбоксильные катиониты в биологии / Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, Г. Э. Елькин // *Наука. Ленингр. отд-ние*. – 1979. – P. 286.
48. Хорошевский, Ю.М. Зареченский В.М. Кислотно-основные свойства ионообменных материалов / Ю. М. Хорошевский // *Деп. В НИИНТИ*. – 1987, №. 950-Ук87. – P. 84.
49. Nagasawa, M. Potentiometric titration of stereoregular polyelectrolytes / M. Nagasawa, T. Murase, K. Kondo // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1965. – Vol. 69, №. 11. – P. 4005-4012.
50. Fisher, S. Effect of Cross-linking on the Properties of Carboxylic Polymers. I. Apparent Dissociation Constants of Acrylic and Methacrylic Acid Polymers / S. Fisher, R. Kunin // *Journal of Physical Chemistry*. – 1956. – Vol. 60, №. 8. – P. 1030-1032.
51. Валова, В. Д. Кислотно-основные свойства комплексов ионов переходных металлов с трехмерными полилигандами / В. Д. Валова, Н. Портных, К. Салдадзе // *Координационная химия*. – 1982. – Vol. 8, №. 10. – P. 1325-1328.
52. Копылова, В.Д. Салдадзе К.М. Кислотно-основные свойства комплексов с трехмерными полилигандами / В. Д. Копылова, Э. Г. Бойко // *Коорд. Химия*. – 1983. – Vol. 11, №. 1. – P. 41.
53. Солдатов, В.С. Термодинамика ионного обмена (сборник) / В. С. Солдатов // *Минск: Наука и Техника*. – 1968. – P. 275.
54. Кузьминых, ВА К вопросу о влиянии секции концентрирования на обессоливание раствора при электродиализе / В. Кузьминых, В. Васильева, О. Григорчук, В. Шапошник // *Физико-химические основы и практическое применение ионообменных процессов*. – 1996. – P. 247-248.

55. Roth, W. J. Characterization of mesoporous molecular sieves: differences between M41s and pillared layered zeolites / W. J. Roth, J. C. Vartuli, C. T. Kresge // *Studies in Surface Science and Catalysis*. – 2000. – Vol. 129. – P. 501-508.
56. Michaeli, I. Potentiometric titration of polyelectrolyte gels / I. Michaeli, A. Katchalsky // *Journal of Polymer Science*. – 1957. – Vol. 23, №. 104. – P. 683-696.
57. Gustafson, R. L. Donnan equilibria in cross-linked polymethacrylic acid-sodium chloride systems / R. L. Gustafson // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1963. – Vol. 67, №. 12. – P. 2549-2557.
58. Chatterjee, A. Dissociation of methacrylic acid resins / A. Chatterjee, J. A. Marinsky // *J. Phys. Chem.* – 1963. – Vol. 67. – P. 41.
59. Самсонов, Г. В. Ионный обмен. Сорбция органических веществ / Г. В. Самсонов, Е. Б. Тростянская, Г. Э. Елькин // *Наука. Ленингр. отд-ние*. – 1969. – P. 334.
60. Солдатов, В.С. Критерии кислотной силы ионитов / В. С. Солдатов // *Доклады Академии наук*. – 1995. – Vol. 343, №. 3. – P. 350-352.
61. Солдатов В.С. Физический смысл параметров обобщенного уравнения Гендерсона-Гассельбаха / В. С. Солдатов // *Доклады Академии наук*. – 1994. – Vol. 336, №. 6. – P. 782-785.
62. Солдатов, В.С. Сосинович З.И., Ким Тэ Ил. Влияние концентрации фонового электролита на кривые потенциометрического титрования карбоксильного катионита / В. С. Солдатов // *Журн. Физ. Химии*. – 1996. – Vol. 70, №. 8. – P. 1503.
63. Солдатов, В.С. Новицкая Л.В. Избирательные свойства слабокислотных катионитов. I. Гидролиз металл-водородных форм карбоксильных смол / В. С. Солдатов // *Журн. Физ. Химии*. – 1965. – Vol. 39, №. 11. – P. 2720.
64. Солдатов, В.С. Математическое моделирование простых ионообменных равновесий / В. С. Солдатов // *Докл. АН БССР*. – 1990. – Vol. 34, №. 6. – P. 528.
65. Voinov, M. A. Spin labels and spin probes for measurements of local pH and electrostatics by EPR / M. A. Voinov, A. I. Smirnov // *Electron Paramagnetic Resonance*. – 2010. – Vol. 22. – P. 71-106.

66. Бэйтс, Р.Г. Определение рН. Теория и практика / Р. Г. Бэйтс // Под ред. чл.-кор. АН СССР Б. П. Никольского и проф. д-ра хим. наук М. М. Шульца. - Ленинград : Химия. Ленингр. отд-ние. – 1972. – P. 398.
67. Allen, J. R. pH electrodes, ion-selective electrodes, and oxygen sensors: electrochemical sensors used in the medical field / J. R. Allen // *Laboratory Medicine*. – 2003. – Vol. 34, №. 7. – P. 544-547.
68. Wescott, C.C. The selection of pH- meters / C. C. Wescott // *Lab. Pract.* – 1987. – Vol. 27, №. 3. – P. 195.
69. Pucacco, L. R. A glass-membrane pH microelectrode / L. R. Pucacco, N. W. Carter // *Analytical Biochemistry*. – 1976. – Vol. 73, №. 2. – P. 501-512.
70. Pucacco, L. R. pH microelectrode: Modified Thomas recessed-tip configuration / L. R. Pucacco, S. K. Corona, H. R. Jacobson, N. W. Carter // *Analytical biochemistry*. – 1986. – Vol. 153, №. 2. – P. 251-261.
71. Burr, M. Use of „REPORTER GROUPS” in Structure-Function Studies of Proteins / M. Burr, D. E. Koshland Jr // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 1964. – Vol. 52, №. 4. – P. 1017-1024.
72. Lee, H. C. A novel method for measurement of intravesicular pH using fluorescent probes / H. C. Lee, J. G. Forte // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*. – 1980. – Vol. 601. – P. 152-166.
73. Clement, N. R. Pyranine (8-hydroxy-1, 3, 6-pyrenetrisulfonate) as a probe of internal aqueous hydrogen ion concentration in phospholipid vesicles / N. R. Clement, J. M. Gould // *Biochemistry*. – 1981. – Vol. 20, №. 6. – P. 1534-1538.
74. Fromherz, P. [18] Lipid coumarin dye as a probe of interfacial electrical potential in biomembranes / P. Fromherz // *Methods in enzymology*. – 1989. – Vol. 171. – P. 376-387.
75. Fernandez, M. S. Lipoid pH indicators as probes of electrical potential and polarity in micelles / M. S. Fernandez, P. Fromherz // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1977. – Vol. 81, №. 18. – P. 1755-1761.
76. Ayadim, M. Photosensing by a fluorescing probe covalently attached to the silica / M. Ayadim, J. H. Jiwan, A. P. De Silva, J. P. Soumillion // *Tetrahedron letters*. – 1996. – Vol. 37, №. 39. – P. 7039-7042.

77. Thörn, C. A method to measure pH inside mesoporous particles using protein-bound SNARF1 fluorescent probe / C. Thörn, N. Carlsson, H. Gustafsson, K. Holmberg, B. Åkerman, L. Olsson // *Microporous and mesoporous materials*. – 2013. – Vol. 165. – P. 240-246.
78. Badini, G. E. Impregnation of a pH-sensitive dye into sol–gels for fibre optic chemical sensors / G. Badini, K. Grattan, A. Tseung // *Analyst*. – 1995. – Vol. 120, №. 4. – P. 1025-1028.
79. Malins, C. Sol–gel immobilised ruthenium (II) polypyridyl complexes as chemical transducers for optical pH sensing / C. Malins, H. Glever, T. Keyes, J. Vos, W. Dressick, B. D. MacCraith // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2000. – Vol. 67, №. 1-2. – P. 89-95.
80. Pollard, H. B. Internal pH and state of ATP in adrenergic chromaffin granules determined by ³¹P nuclear magnetic resonance spectroscopy / H. B. Pollard, H. Shindo, C. E. Creutz, C. J. Pazoles, J. Cohen // *Journal of Biological Chemistry*. – 1979. – Vol. 254, №. 4. – P. 1170-1177.
81. Kallas, T. Phosphorus-31 nuclear magnetic resonance analysis of internal pH during photosynthesis in the cyanobacterium *Synechococcus* / T. Kallas, F. Dahlquist // *Biochemistry*. – 1981. – Vol. 20, №. 20. – P. 5900-5907.
82. Stewart, I. M. Intracellular pH in stored erythrocytes. Refinement and further characterisation of the ³¹P-NMR methylphosphonate procedure / I. M. Stewart, B. E. Chapman, K. Kirk, P. W. Kuchel, V. A. Lovric, J. E. Raftos // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Molecular Cell Research*. – 1986. – Vol. 885, №. 1. – P. 23-33.
83. Kenwright, A. M. ¹⁹F NMR based pH probes: lanthanide (III) complexes with pH-sensitive chemical shifts / A. M. Kenwright, I. Kuprov, E. De Luca, D. Parker, S. U. Pandya, P. K. Senanayake, D. G. Smith // *Chemical communications*. – 2008. №. 22. – P. 2514-2516.
84. Jindal, A. K. Hyperpolarized ⁸⁹Y complexes as pH sensitive NMR probes / A. K. Jindal, M. E. Merritt, E. H. Suh, C. R. Malloy, A. D. Sherry, Z. Kovács // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132, №. 6. – P. 1784-1785.
85. Barratt, M. D. The pH-dependence of ESR spectra from nitroxide probes in lecithin dispersions / M. D. Barratt, P. Laggner // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*. – 1974. – Vol. 363, №. 1. – P. 127-133.

86. Nakaie, C. R. Synthesis and properties of spin-labeled angiotensin derivatives / C. Nakaie, S. Schreier, A. Paiva // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Protein Structure and Molecular Enzymology*. – 1983. – Vol. 742, №. 1. – P. 63-71.
87. Кузнецов, А. Н. Метод спинового зонда:(Основы и применение) / А. Н. Кузнецов // М.: Наука. – 1976. – P. 210.
88. Berliner, L. J. Biological Magnetic Resonance: the Next Millenium. Vol. 14 / L. Berliner // Plenum Press New York. – 1998. – Vol. 14. – P. 109.
89. Keana, J. F. Newer aspects of the synthesis and chemistry of nitroxide spin labels / J. F. Keana // *Chemical reviews*. – 1978. – Vol. 78, №. 1. – P. 37-64.
90. Scheidt, H. A. The potential of fluorescent and spin-labeled steroid analogs to mimic natural cholesterol / H. A. Scheidt, P. Muller, A. Herrmann, D. Huster // *Journal of Biological Chemistry*. – 2003. – Vol. 278, №. 46. – P. 45563-45569.
91. Britton, M. M. Matched spin probes for the study of the overall motion of model lubricants / M. Britton, S. Fawthrop, D. Gillies, L. Sutcliffe, X. Wu, A. Smirnov // *Magnetic resonance in chemistry*. – 1997. – Vol. 35, №. 8. – P. 493-501.
92. Smirnova, T. I. Spin Probes and Spin Labels / T. I. Smirnova, M. A. Voinov, A. I. Smirnov // *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. – 2009. – P. 123.
93. Lunina, E. V. The application of paramagnetic complexes of probe molecules for the investigation of the Lewis acidity of aluminas / E. Lunina, M. Zacharova, G. Markaryan, A. Fionov // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1996. – Vol. 115. – P. 195-206.
94. Khramtsov, V. V. The application of pH-sensitive spin labels to studies of surface potential and polarity of phospholipid membranes and proteins / V. Khramtsov, D. Marsh, L. Weiner, V. Reznikov // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*. – 1992. – Vol. 1104, №. 2. – P. 317-324.
95. Lund, A. Principles and applications of ESR spectroscopy / A. Lund, M. Shiotani, S. Shimada // Springer Science & Business Media. – 2011. – P. 461.
96. Eaton, G. R. Quantitative Epr / G. R. Eaton, S. S. Eaton, D. P. Barr, R. T. Weber // Springer Science & Business Media. – 2010. – P. 185.

97. Berliner, L. J. Biological Magnetic Resonance: the Next Millenium. Vol. 14 / L. Berliner // Plenum Press New York:. – 1998.№. 14. – P. 109.
98. Khramtsov, V. V. Photon Transfer Reactions in Free Radicals. Spin pH Probes / V. V. Khramtsov, L. Vainer // Russian Chemical Reviews. – 1988. – Vol. 57, №. 9. – P. 824.
99. Encyclopedia of radicals in chemistry, biology and materials. Wiley Online Library. / A. Adhikary, A. Kumar, D. Becker, M. Sevilla, 2012. Wiley Online Library. – 1371-1396 c.
100. Fajer, P. G. Electron spin resonance spectroscopy labeling in peptide and protein analysis / P. G. Fajer // Encyclopedia of analytical chemistry. – 2000. – P. 5725-5761.
101. Hubbell, W. L. Identifying conformational changes with site-directed spin labeling / W. L. Hubbell, D. S. Cafiso, C. Altenbach // Nature structural biology. – 2000. – Vol. 7, №. 9. – P. 735-739.
102. Fanucci, G. E. Recent advances and applications of site-directed spin labeling / G. E. Fanucci, D. S. Cafiso // Current opinion in structural biology. – 2006. – Vol. 16, №. 5. – P. 644-653.
103. Klug, C. S. Methods and applications of site-directed spin labeling EPR spectroscopy / C. S. Klug, J. B. Feix // Methods in cell biology. – 2008. – Vol. 84. – P. 617-658.
104. Constantin, M. M. Spin probe method of electron paramagnetic resonance spectroscopy—a qualitative test for measuring the evolution of dry eye syndrome under treatment / M. M. Constantin, C. G. Corbu, C. Tanase, E. Codrici, S. Mihai, I. D. Popescu, A.-M. Enciu, S. Mocanu, I. Matei, G. Ionita // Analytical Methods. – 2019. – Vol. 11, №. 7. – P. 965-972.
105. Bordignon, E. EPR techniques to probe insertion and conformation of spin-labeled proteins in lipid bilayers / E. Bordignon, Y. Polyhach // Lipid-Protein Interactions: Methods and Protocols. – 2013. – P. 329-355.
106. Xia, Y., Li, Y. EPR study of spin labeled brush polymers in organic solvents / Y. Xia, Y. Li, A. O. Burts, M. F. Ottaviani, D. A. Tirrell, J. A. Johnson, N. J. Turro, R. H. Grubbs // Journal of the American Chemical Society. – 2011. – Vol. 133, №. 49. – P. 19953-19959.
107. Cameron, G. G. Spin label and spin probe studies of synthetic polymers / G. G. Cameron, A. T. Bullock // Developments in Polymer Characterisation—3. – 1982. – P. 107-157.

108. Chernova, Daria A. Molecular mobility of nitroxide spin probes in glassy polymers. Quasi-libration model / D. A. Chernova, A. K. Vorobiev // *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. – 2009. – Vol. 47, №. 1. – P. 107-120.
109. Uddin, M. A. Recent progress in EPR study of spin labeled polymers and spin probed polymer systems / M. A. Uddin, H. Yu, L. Wang, K. u. R. Naveed, F. Haq, B. U. Amin, S. Mehmood, A. Nazir, Y. Xing, D. Shen // *Journal of Polymer Science*. – 2020. – Vol. 58, №. 14. – P. 1924-1948.
110. Chesnut, D. B. Spin-label investigation of ion-exchange resins / D. B. Chesnut, J. Hower // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1971. – Vol. 75, №. 7. – P. 907-912.
111. Ivanova, T. V. Study of gel cation exchangers by the spin probe method / T. Ivanova, B. Nikolayev, L. Petrov, D. Toporov // *Polymer Science USSR*. – 1985. – Vol. 27, №. 11. – P. 2560-2565.
112. Stoesser, R. ESR spin probes in ionic liquids / R. Stoesser, W. Herrmann, A. Zehl, V. Strehmel, A. Laschewsky // *ChemPhysChem*. – 2006. – Vol. 7, №. 5. – P. 1106-1111.
113. Klein, L. Electron-Spin Resonance and other Spectroscopies used in Characterizing Sol-Gel Processing / L. C. Klein, G. Kordas // *MRS Online Proceedings Library (OPL)*. – 1986. – Vol. 73. – P. 461.
114. Ionova, I. V. Adsorption and molecular dynamics of spin probes on hydrophobized silica gel microparticles: EPR spin-label study / I. Ionova, M. Alfimov, V. Livshits // *Nanotechnologies in Russia*. – 2011. – Vol. 6, №. 1-2. – P. 88-95.
115. Lukešová, M. Spin probe interaction and mobility in confined cyclohexane: Effects of pore size and pore surface composition of silica gel matrices / M. Lukešová, H. Švajdlenková, D. Reuter, S. Valić, A. Loidl, J. Bartoš // *Chemical physics letters*. – 2019. – Vol. 735. – P. 136756.
116. Itoh, K. ESR Study of a Nitroxide Radical in Silica and Titania Prepared by the Sol-Gel Process / K. Itoh, T. Kimizuka, K. MATSUI // *Analytical Sciences/Supplements*. – 2002. – Vol. 17, №. 0. – P. i1157-i1160.
117. Esumi, K. Study of surfactant layer on alumina by ESR spin probe technique / K. Esumi, H. Otsuka, K. Meguro // *Journal of colloid and interface science*. – 1990. – Vol. 136, №. 1. – P. 224-230.

118. Fionov, A. V. Lewis acid properties of alumina based catalysts: study by paramagnetic complexes of probe molecules / A. V. Fionov // Surface science. – 2002. – Vol. 507. – P. 74-81.
119. Ackermann, K. A comparison of cysteine-conjugated nitroxide spin labels for pulse dipolar EPR spectroscopy / K. Ackermann, A. Chapman, B. E. Bode // Molecules. – 2021. – Vol. 26, №. 24. – P. 7534.
120. Dobosz, B. Spin Probes as Scavengers of Free Radicals in Cells / B. Dobosz, R. Krzyminiowski, M. Kucińska, M. Murias, G. Schroeder, J. Kurczewska // Applied Sciences. – 2022. – Vol. 12, №. 16. – P. 7999.
121. Bratasz, A. A highly sensitive biocompatible spin probe for imaging of oxygen concentration in tissues / A. Bratasz, A. C. Kulkarni, P. Kuppusamy // Biophysical journal. – 2007. – Vol. 92, №. 8. – P. 2918-2925.
122. Mehlhorn, R. J. Bioenergetic studies of cells with spin probes / R. J. Mehlhorn, L. Packer // Univ. of California, Berkeley. – 1983. – P. 414.
123. Khramtsov, V. V. ESR study of proton transport across phospholipid vesicle membranes / V. Khramtsov, M. Pantelev, L. Weiner // Journal of Biochemical and Biophysical Methods. – 1989. – Vol. 18, №. 3. – P. 237-246.
124. Balakirev, M. New pH-sensitive aminoxyls: application to the study of biomembrane transport processes / M. Balakirev, V. Khramtsov // Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2. – 1993. №. 11. – P. 2157-2160.
125. Keana, J. F. 2, 2-Disubstituted-4, 4-dimethylimidazolidinyl-3-oxy Nitroxides: Indicators of Aqueous Acidity through Variation of aN with pH / J. F. Keana, M. J. Acarregui, S. L. Boyle // Journal of the American Chemical Society. – 1982. – Vol. 104, №. 3. – P. 827-830.
126. Khramtsov, V. V. Proton exchange in stable nitroxyl radicals. EPR study of the pH of aqueous solutions / V. V. Khramtsov, L. Weiner, I. Grigoriev, L. Volodarsky // Chemical Physics Letters. – 1982. – Vol. 91, №. 1. – P. 69-72.
127. Храпцов, В. В. Влияние протонирования и депротонирования функциональных групп нитроксильных радикалов на их спектры ЭПР / В. В. Храпцов, Л.

Вайнер, И. А. Григорьев, В. А. Резников, Г. Щукин, Л. Б. Володарский // Химическая физика. – 1985. – Vol. 4, №. 5. – P. 637-643.

128. Voinov, M. A. Synthesis, structure, and X-band (9.5 GHz) EPR characterization of the new series of pH-sensitive spin probes: N, N-disubstituted 4-amino-2, 2, 5, 5-tetramethyl-3-imidazoline 1-oxyls / M. A. Voinov, J. F. Polienko, T. Schanding, A. A. Bobko, V. V. Khramtsov, Y. V. Gatilov, T. V. Rybalova, A. I. Smirnov, I. A. Grigor'ev // The Journal of organic chemistry. – 2005. – Vol. 70, №. 24. – P. 9702-9711.

129. V. V. Khramtsov, L. Vainer. Photon Transfer Reactions in Free Radicals. Spin pH Probes // Russian Chemical Reviews. – 1988. – T. 57, № 9. – C. 824.

130. Polienko, J. F. Studies toward the synthesis of 4-(2-R-ethyl) amino-2, 2, 5, 5-tetramethyl-3-imidazoline 1-oxyls. Nucleophilic substitution of bromide in the N-alkyl chain of the 1, 2, 4-oxadiazol-2-one precursor / J. F. Polienko, T. Schanding, Y. V. Gatilov, I. A. Grigor'ev, M. A. Voinov // The Journal of Organic Chemistry. – 2008. – Vol. 73, №. 2. – P. 502-510.

131. Sankaram, M. B. Fatty acid pH titration and the selectivity of interaction with extrinsic proteins in dimyristoylphosphatidylglycerol dispersions. Spin label ESR studies / M. Sankaram, P. J. Brophy, W. Jordi, D. Marsh // Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes. – 1990. – Vol. 1021, №. 1. – P. 63-69.

132. Esmann, M. Spin-label studies on the origin of the specificity of lipid-protein interactions in sodium-potassium ATPase membranes from *Squalus acanthias* / M. Esmann, D. Marsh // Biochemistry. – 1985. – Vol. 24, №. 14. – P. 3572-3578.

133. John, F. W. Novel pH-sensitive nitroxide di- and tri-radical spin labels / F. John // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1995. №. 7. – P. 723-724.

134. Stoll S. EasySpin, a comprehensive software package for spectral simulation and analysis in EPR / S. Stoll, A. Schweiger // Journal of magnetic resonance. – 2006. – Vol. 178, №. 1. – P. 42-55.

135. Vorobiev A. K. Spin probe determination of molecular orientation distribution and rotational mobility in liquid crystals: Model-free approach / A. K. Vorobiev, A. Bogdanov, T. Yankova, N. Chumakova // The Journal of Physical Chemistry B. – 2019. – Vol. 123, №. 27. – P. 5875-5891.

136. Budil D. E. Nonlinear-least-squares analysis of slow-motion EPR spectra in one and two dimensions using a modified Levenberg–Marquardt algorithm / D. E. Budil, S. Lee, S. Saxena, J. H. Freed // *Journal of Magnetic Resonance, Series A*. – 1996. – Vol. 120, №. 2. – P. 155-189.
137. C. Altenbach. LabVIEW programs for the analysis of EPR Data. – 2022. – URL: <https://sites.google.com/site/altenbach/labview-programs/epr-programs> (дата обращения: 20.03.2023).
138. Smirnov, A. I. Site-directed electrostatic measurements with a thiol-specific pH-sensitive Nitroxide: Differentiating local pK and polarity effects by high-field EPR / A. I. Smirnov, A. Ruuge, V. A. Reznikov, M. A. Voinov, I. A. Grigor'ev // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – Vol. 126, №. 29. – P. 8872-8873.
139. Voinov, M. A. Mapping local protein electrostatics by EPR of pH-sensitive thiol-specific nitroxide / M. A. Voinov, A. Ruuge, V. A. Reznikov, I. A. Grigor'ev, A. I. Smirnov // *Biochemistry*. – 2008. – Vol. 47, №. 20. – P. 5626-5637.
140. Möbius, K. Combining high-field EPR with site-directed spin labeling reveals unique information on proteins in action / K. Möbius, A. Savitsky, C. Wegener, M. Plato, M. Fuchs, A. Schnegg, A. Dubinskii, Y. A. Grishin, I. Grigor'ev, M. Kühn // *Magnetic resonance in chemistry*. – 2005. – Vol. 43, №. S1. – P. S4-S19.
141. Hartley, G. S. Ionic concentrations at interfaces / G. Hartley, J. Roe // *Transactions of the Faraday Society*. – 1940. – Vol. 35. – P. 101-109.
142. Addona, G. H. Estimating the electrostatic potential at the acetylcholine receptor agonist site using power saturation EPR / G. H. Addona, S. H. Andrews, D. S. Cafiso // *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Biomembranes*. – 1997. – Vol. 1329, №. 1. – P. 74-84.
143. Surek, J. T. A paramagnetic molecular voltmeter / J. T. Surek, D. D. Thomas // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2008. – Vol. 190, №. 1. – P. 7-25.
144. Cevk, G. Phospholipid bilayers / G. Cevk, D. Marsh // *Physical Principles and Models*./Awiley-Interscience P. John-Willey-Sons. – 1987. – P. 240.
145. Voinov, M. A. Spin-labeled pH-sensitive phospholipids for interfacial pK determination: Synthesis and characterization in aqueous and micellar solutions / M. A. Voinov,

I. A. Kirilyuk, A. I. Smirnov // *The Journal of Physical Chemistry B.* – 2009. – Vol. 113, №. 11. – P. 3453-3460.

146. Khlestkin V. K. Interfacial surface properties of thiol-protected gold nanoparticles: A molecular probe EPR approach / V. K. Khlestkin, J. F. Polienko, M. A. Voinov, A. I. Smirnov, V. Chechik // *Langmuir.* – 2008. – Vol. 24, №. 3. – P. 609-612.

147. Zottler, E. Nitroxides: versatile reporters and reactants / E. Zottler, G. Gescheidt // *Journal of Chemical Research.* – 2011. – Vol. 35, №. 5. – P. 257-267.

148. Fielding, A. J. New developments in spin labels for pulsed dipolar EPR / A. J. Fielding, M. G. Concilio, G. Heaven, M. A. Hollas // *Molecules.* – 2014. – Vol. 19, №. 10. – P. 16998-17025.

149. Khramtsov, V. V. Functional EPR spectroscopy and imaging of nitroxides / V. V. Khramtsov // *Supramolecular Structure and Function* 9. – 2007. – P. 181-208.

150. Khramtsov, V. V. Spin pH and SH probes: enhancing functionality of EPR-based techniques / V. V. Khramtsov, I. A. Grigor'ev, D. J. Lurie, M. A. Foster, J. L. Zweier, P. Kuppusamy // *Spectroscopy.* – 2004. – Vol. 18, №. 2. – P. 213-225.

151. Nascimento, O. R. Tunneling within localized states in nitrosyl myoglobin / O. R. Nascimento, L. M. Neto, E. Wajnberg // *The Journal of chemical physics.* – 1991. – Vol. 95, №. 4. – P. 2265-2268.

152. Potapenko, D. I. Real-time monitoring of drug-induced changes in the stomach acidity of living rats using improved pH-sensitive nitroxides and low-field EPR techniques / D. I. Potapenko, M. A. Foster, D. J. Lurie, I. A. Kirilyuk, J. M. Hutchison, I. A. Grigor'ev, E. G. Bagryanskaya, V. V. Khramtsov // *Journal of Magnetic Resonance.* – 2006. – Vol. 182, №. 1. – P. 1-11.

153. Kroll, C. Direct and continuous determination of pH values in nontransparent w/o systems by means of EPR spectroscopy / C. Kroll, K. Mäder, R. Stößer, H. Borchert // *European journal of pharmaceutical sciences.* – 1995. – Vol. 3, №. 1. – P. 21-26.

154. Foster, M. A. In vivo detection of a pH-sensitive nitroxide in the rat stomach by low-field ESR-based techniques / M. A. Foster, I. A. Grigor'ev, D. J. Lurie, V. V. Khramtsov, S. McCallum, I. Panagiotelis, J. M. Hutchison, A. Koptioug, I. Nicholson // *Magnetic Resonance*

in Medicine: An Official Journal of the International Society for Magnetic Resonance in Medicine. – 2003. – Vol. 49, №. 3. – P. 558-567.

155. Komarov, D. A. Electron paramagnetic resonance monitoring of ischemia-induced myocardial oxygen depletion and acidosis in isolated rat hearts using soluble paramagnetic probes / D. A. Komarov, I. Dhimitruka, I. A. Kirilyuk, D. G. Trofimiov, I. A. Grigor'Ev, J. L. Zweier, V. V. Khramtsov // *Magnetic resonance in medicine*. – 2012. – Vol. 68, №. 2. – P. 649-655.

156. Bobko, A. A. Interstitial inorganic phosphate as a tumor microenvironment marker for tumor progression / A. A. Bobko, T. D. Eubank, B. Driesschaert, I. Dhimitruka, J. Evans, R. Mohammad, E. E. Tchekneva, M. M. Dikov, V. V. Khramtsov // *Scientific reports*. – 2017. – Vol. 7, №. 1. – P. 41233.

157. Komarov, D. A. In vivo extracellular pH mapping of tumors using electron paramagnetic resonance / D. A. Komarov, Y. Ichikawa, K. Yamamoto, N. J. Stewart, S. Matsumoto, H. Yasui, I. A. Kirilyuk, V. V. Khramtsov, O. Inanami, H. Hirata // *Analytical chemistry*. – 2018. – Vol. 90, №. 23. – P. 13938-13945.

158. Mäder, K. Non-invasive in vivo characterization of release processes in biodegradable polymers by low-frequency electron paramagnetic resonance spectroscopy / K. Mäder, B. Gallez, K. Liu, H. Swartz // *Biomaterials*. – 1996. – Vol. 17, №. 4. – P. 457-461.

159. Gallez, B. Noninvasive measurement of the pH inside the gut by using pH-sensitive nitroxides. An in vivo EPR study / B. Gallez, K. Mader, H. M. Swartz // *Magnetic resonance in medicine*. – 1996. – Vol. 36, №. 5. – P. 694-697.

160. Bobko, A. A. In vivo monitoring of pH, redox status, and glutathione using L-band EPR for assessment of therapeutic effectiveness in solid tumors / A. A. Bobko, T. D. Eubank, J. L. Voorhees, O. V. Efimova, I. A. Kirilyuk, S. Petryakov, D. G. Trofimiov, C. B. Marsh, J. L. Zweier, I. A. Grigor'Ev // *Magnetic resonance in medicine*. – 2012. – Vol. 67, №. 6. – P. 1827-1836.

161. Khramtsov, V. V. Biological imaging and spectroscopy of pH / V. V. Khramtsov // *Current Organic Chemistry*. – 2005. – Vol. 9, №. 9. – P. 909-923.

162. Khramtsov, V. V. In vivo spectroscopy and imaging of nitroxide probes / V. V. Khramtsov // *Nitroxides: Theory, Experiment and Applications*. – 2012. – P. 317-346.

163. Bobko, A. A. Trityl radicals as persistent dual function pH and oxygen probes for in vivo electron paramagnetic resonance spectroscopy and imaging: concept and experiment / A. A. Bobko, I. Dhimitruka, J. L. Zweier, V. V. Khramtsov // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129, №. 23. – P. 7240-7241.
164. Bobko, A. A. Trityl-based EPR probe with enhanced sensitivity to oxygen / A. A. Bobko, I. Dhimitruka, T. D. Eubank, C. B. Marsh, J. L. Zweier, V. V. Khramtsov // *Free Radical Biology and Medicine*. – 2009. – Vol. 47, №. 5. – P. 654-658.
165. Замираев, К. И. Моделирование пребиотического синтеза олигопептидов при участии цеолитов и каолина / К. Замираев, Р. Салганик, В. Романников, В. Власов, В. Храмцов // *Доклады Академии наук*. – 1995. – Vol. 340, №. 6. – P. 779-782.
166. Рунов, В.К. Развитие оптических сорбционно - молекулярно - спектроскопических методов анализа : Автореф. дис. ... докт. хим. наук / В. К. Рунов // М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. – 1994. – P. 54.
167. Lagercrantz, C. Fixation of a spin labeled organic ion to ion exchangers / C. Lagercrantz, M. Setaka // *Journal of the American Chemical Society*. – 1974. – Vol. 96, №. 17. – P. 5652-5655.
168. Ramasseul, R. Spin labeling of ion exchange membranes / R. Ramasseul, A. Rassat, P. Rey, M. Rinaudo // *Macromolecules*. – 1976. – Vol. 9, №. 1. – P. 186-188.
169. Fedie R. L. Characterization of swelling in submicron, highly cross-linked polymer latex-particles by electron-spin-resonance / R. Fedie, W. Miller // *Abstracts of papers of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 208. – P. 188-PMSE.
170. Голиков, В.П. Попков Ю.М., Муромцев В.И. и др. Некоторые возможности изучения состояния ионитов при помощи метода парамагнитного зонда / В. П. Голиков // *Журн. Физ. Химии*. – 1972. – Vol. 46, №. 9. – P. 2436.
171. Иванова, Т.В. Изучение гелевых катионитов методом спинового зонда / Т. В. Иванова, Б. П. Николаев, Л. Н. Петров // *Высокомолекул. соед.* – 1985. – Vol. 27А, №. 11. – P. 2281.
172. Вишневская, Г. П. ЭПР в ионитах / Г. П. Вишневская, Л. С. Молочников, Р. Ш. Сафин // *Наука*. – 1992. – P. 165.

173. Липунов, И. Н. Синтез и каталитические свойства комплексов металлов с модифицированными ионитами / И. Липунов, И. Первова, Г. Ляпунова, Л. Молочников, Е. Ковалева // Координационная химия. – 1997. – Vol. 23, №. 12. – P. 934-937.

174. Molochnikov, L. S. Coordination of Cu (II) and Ni (II) in polymers imprinted so as to optimize amine chelate formation / L. S. Molochnikov, E. G. Kovalyova, A. A. Zagorodni, M. Muhammed, Y. M. Sultanov, A. A. Efendiev // Polymer. – 2003. – Vol. 44, №. 17. – P. 4805-4815.

175. Ковалева, Е. Г. Структура и каталитические свойства Cu^{2+} -содержащего гидрогеля диоксида циркония / Е. Ковалева, Л. Молочников, В. Харчук, О. Кузнецова, А. Шишмаков, М. Янченко, Л. Булдакова, И. Жданов, Ю. Микушина, Л. Петров // Кинетика и катализ. – 2004. – Vol. 45, №. 5. – P. 794.

176. Zakharova, G. S. Electrochemical properties and state of paramagnetic centers in copper-modified complex vanadium and titanium oxides / G. Zakharova, L. Y. Buldakova, V. Volkov, L. Molochnikov, E. Kovaleva // Russian Journal of Electrochemistry. – 2006. – Vol. 42. – P. 53-58.

177. Строганова, Е. А. Особенности стабилизации ионов меди (II) в фазе анионита АН-31 при сорбции из германийсодержащих хлоридных растворов / Е. А. Строганова, В. Ф. Ануфриенко // ВЕСТНИК Оренбургского государственного университета. – 2015. №. 13 (188). – P. 209-215.

178. Авалбаев, Г. А. Состояние и доступность ионов меди в сверхвысококремнеземных цеолитах / Г. А. Авалбаев // Universum: технические науки. – 2022. №. 5-7 (98). – P. 27-29.

179. Зенковец, Г. А. Состояние ионов меди в водных и водно-аммиачных растворах ацетата меди / Г. Зенковец, Р. Шутилов, В. Гаврилов // Журнал неорганической химии. – 2018. – Vol. 63, №. 11. – P. 1494-1502.

180. Молочников, Л.С. Комплексообразование ионов меди(II) с сетчатыми алифатическими аминами / Л. С. Молочников, Б. К. Радионов, Е. Г. Ковалева // Журн. Физ. Химии. – 1995. – Vol. 69, №. 5. – P. 855-862.

181. Молочников, Л.С. Настроенные аниониты на основе полиэтилен-полиамины как комплекситы / Л. С. Молочников, Е. Г. Ковалева, А. А. Загородний, М. Muhammed,

Ю. М. Султанов, А. А. Ефендиев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Vol. 1, №. 3. – P. 391-399.

182. Вертц, Д. Теория и практические приложения метода ЭПР: Пер. с англ / Д. Вертц, Д. Болтон // мир. – 1975. – P. 542.

183. Керрингтон, А. Магнитный резонанс и его применение в химии М.: Мир / А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан // Мир. – 1970. – P. 434.

184. Альтшулер, С. А. Электронный парамагнитный резонанс соединений элементов промежуточных групп / С. Альтшулер, Б. Козырев // Наука. – 1972. – P. 672

185. Яблоков, Ю. В. Парамагнитный резонанс обменно-связанных пар в карбоксилатах меди / Ю. В. Яблоков, В. Гаврилов, Л. Романенко // Сб. Радиоспектроскопия. М.: Наука. – 1973. – P. 31.

186. Шишкина, О. Этимология в химии (постановка вопроса) / О. В. Шишкина, Х. А. Исхаков // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2008. №. 4. – P. 81-83.

187. Hartmann, M. Characterization of copper and zinc containing MCM-41 and MCM-48 mesoporous molecular sieves by temperature programmed reduction and carbon monoxide adsorption / M. Hartmann, S. Racouchot, C. Bischof // Microporous and mesoporous materials. – 1999. – Vol. 27, №. 2-3. – P. 309-320.

188. Вишневская, Г.П. Изучение влияния pH равновесного раствора на состояние ионов меди в карбоксильных катионитах методом ЭПР / Г. П. Вишневская, Р. Ш. Сафин // Высокомогл. соед. – 1979. – Vol. 21Б, №. 10. – P. 767.

189. Медведкова Н. Г. Реологические свойства и гидрофильность зольей / Н. Г. Медведкова, Л. И. Грищенко, Е. В. Горохова, В. В. Назаров, Ю. Г. Фролов // Коллоид. журн. – 1994. – Vol. 56, №. 6. – P. 813-816.

190. Hartmann M. Mechanical stability and porosity analysis of large-pore SBA-15 mesoporous molecular sieves by mercury porosimetry and organics adsorption / M. Hartmann, A. Vinu // Langmuir. – 2002. – Vol. 18, №. 21. – P. 8010-8016.

191. Kovaleva E. G. Dynamics of pH-sensitive nitroxide radicals in water adsorbed in ordered mesoporous molecular sieves by EPR Spectroscopy / E. G. Kovaleva, L. S.

Molochnikov, E. L. Golovkina, M. Hartmann, I. A. Kirilyuk, I. A. Grigor'ev // Microporous and mesoporous materials. – 2013. – Vol. 179. – P. 258-264.

192. Kovaleva E. G. Electrical potential near hydrated surface of ordered mesoporous molecular sieves assessed by EPR of molecular pH-probes / E. G. Kovaleva, L. S. Molochnikov, E. L. Golovkina, M. Hartmann, I. A. Kirilyuk, I. A. Grigoriev // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Vol. 203. – P. 1-7.

193. Vinu A. An optimized procedure for the synthesis of AlSBA-15 with large pore diameter and high aluminum content / A. Vinu, V. Murugesan, W. Böhlmann, M. Hartmann // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108, №. 31. – P. 11496-11505.

194. Trong On D. Synthesis, stability and state of boron in boron-substituted MCM-41 mesoporous molecular sieves / D. Trong On, P. Joshi, S. Kaliaguine // The Journal of Physical Chemistry. – 1996. – Vol. 100, №. 16. – P. 6743-6748.

195. Van Grieken R. Direct synthesis of mesoporous M-SBA-15 (M= Al, Fe, B, Cr) and application to 1-hexene oligomerization / R. Van Grieken, J. Escola, J. Moreno, R. Rodríguez // Chemical Engineering Journal. – 2009. – Vol. 155, №. 1-2. – P. 442-450.

196. Vinu, A. Adsorption of cytochrome c on mesoporous molecular sieves: Influence of pH, pore diameter, and aluminum incorporation / A. Vinu, V. Murugesan, O. Tangermann, M. Hartmann // Chemistry of materials. – 2004. – Vol. 16, №. 16. – P. 3056-3065.

197. Vinu, A. A. Adsorption of lysozyme over mesoporous molecular sieves MCM-41 and SBA-15: influence of pH and aluminum incorporation / a. A. Vinu, V. Murugesan, M. Hartmann // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108, №. 22. – P. 7323-7330.

198. Мехаев А. В. Исследование строения гибридных систем хитозана с помощью pH-чувствительного нитроксильного радикала / А. Мехаев, А. Пестов, Л. Молочников, Е. Ковалева, Ю. Ятлук, И. Григорьев, И. Кирилюк // Журнал физической химии. – 2011. – Vol. 85, №. 6. – P. 1086-1091.

199. Kovaleva, E. pH-sensitive nitroxide radicals for studying inorganic and organo-inorganic materials and systems /E.G. Kovaleva, L.S. Molochnikov // Nitroxides:Theory, Experiment and Applications » (Ed. A.I.Kokorin), InTech Publisher, Croatia, Eds. – 2012. – P. 211-246.

200. Gamzazade A.I. Исследование взаимодействий между гиалуроновой кислотой и хитозаном в растворе / A. I. Gamzazade, V. M. Slimak, A. M. Skljär // Acta Polymer. – 1985. – Vol. 36. – P. 420.
201. Молочников, Л. С. Метод спинового зонда в исследовании кислотности неорганических материалов / Л. Молочников, Е. Ковалева, Е. Головкина, И. Кирилюк, И. Григорьев // Коллоидный журнал. – 2007. – Vol. 69, №. 6. – P. 821-828.
202. Kovaleva E. G. Interfacial electrostatic properties of hydrated mesoporous and nanostructured alumina powders by spin labeling EPR / E. G. Kovaleva, L. S. Molochnikov, D. P. Stepanova, A. V. Pestov, D. G. Trofimov, I. A. Kirilyuk, A. I. Smirnov // Cell Biochemistry and Biophysics. – 2017. – Vol. 75. – P. 159-170.
203. Poznyak S. K. Structure and electrochemical properties of species formed as a result of Cu (II) ion adsorption onto TiO₂ nanoparticles / S. Poznyak, V. Pergushov, A. Kokorin, A. Kulak, C. Schlöpfer // The Journal of Physical Chemistry B. – 1999. – Vol. 103, №. 8. – P. 1308-1315.
204. Харчук В. Г. Окислительное дегидрирование 2, 3, 5-триметил-1, 4-гидрохинона в присутствии гидрогеля диоксида титана / В. Харчук, Л. Булдакова, А. Шишмаков, О. Кузнецова, Е. Ковалева, О. Корякова, Л. Молочников, М. Янченко, Л. Петров // Журнал общей химии. – 2004. – Vol. 74, №. 1. – P. 110-113.
205. Masuda H. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina / H. Masuda, K. Fukuda // science. – 1995. – Vol. 268, №. 5216. – P. 1466-1468.
206. Lee W. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures / W. Lee, S.-J. Park // Chemical reviews. – 2014. – Vol. 114, №. 15. – P. 7487-7556.
207. Le Coz F. Chemical composition and structural changes of porous templates obtained by anodising aluminium in phosphoric acid electrolyte / F. Le Coz, L. Arurault, S. Fontorbes, V. Vilar, L. Datas, P. Winterton // Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films. – 2010. – Vol. 42, №. 4. – P. 227-233.

208. Kovaleva E. G. Acid–base properties of nanoconfined volumes of anodic aluminum oxide pores by EPR of pH-sensitive spin probes / E. G. Kovaleva, L. S. Molochnikov, U. Venkatesan, A. Marek, D. P. Stepanova, K. V. Kozhikhova, M. A. Mironov, A. I. Smirnov // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2016. – Vol. 120, №. 5. – P. 2703-2711.

209. Kovaleva E. G. Electrostatic properties of inner nanopore surfaces of anodic aluminum oxide membranes upon high temperature annealing revealed by EPR of pH-sensitive spin probes and labels / E. G. Kovaleva, L. S. Molochnikov, D. Tambasova, A. Marek, M. Chestnut, V. A. Osipova, D. O. Antonov, I. A. Kirilyuk, A. I. Smirnov // *Journal of Membrane Science*. – 2020. – Vol. 604. – P. 118084.

210. Паршина Е.В. Кислотность среды и каталитические свойства композиционных материалов на основе диоксидов кремния и титана и порошковой целлюлозы в присутствии ионов Cu^{2+} / Е. В. Паршина, Л. С. Молочников, Е. Г. Ковалева // *Журнал физической химии*. – 2011. – Vol. 85, №. 3. – P. 520.

211. Паршина Е. В. Твердофазные композиции на основе порошковой целлюлозы и оксидов элементов IV группы: их кислотно-основные, комплексообразующие и каталитические свойства / Е. В. Паршина // Южно-Уральский государственный гуманитарно-педагогический университет. – 2011.

212. Ковалева Е.Г. Структура и каталитические свойства Cu^{2+} -содержащего гидрогеля диоксида циркония / Е. Г. Ковалева, Л. С. Молочников, В. Г. Харчук, О. В. Кузнецова, А. Б. Шишмаков, И. Н. Жданов // *Кинетика и катализ*. – 2004. – Vol. 45, №. 5. – P. 794-800.

213. Kovaleva E.G. Cu^{2+} -substituted composites based on ZrO_2 and powder cellulose: Effect of surface charge on their complex-forming and catalytic properties / E. G. Kovaleva, L. S. Molochnikov, E. V. Parshina // *Russ. J. of Physical Chemistry B*. – 2014. – Vol. 8, №. 3. – P. 317-325.

214. Пузырев И. С. Синтез и свойства глицеролатов циркония и наноразмерного оксида циркония / И. С. Пузырев // *Диссертация кандидата наук, Ур. гос. техн. ун-т*. - Екатеринбург. – 2010. – P. 25.

215. Мехаев А.В. Структура и характеристики хитозан кобальт-содержащих гибридных систем, катализаторов окисления олефинов / А. В. Мехаев, А. В. Пестов, Л. С.

Молочников, Е. Г. Ковалева, М. Г. Первова // Журнал Физической Химии. – 2011. – Vol. 85, №. 7. – P. 1267-1267.

216. Салдадзе, К. М. Комплексообразующие иониты. М / К. М. Салдадзе, В. Д. Копылова // Химия. – 1980. – P. 336.

217. Дьяконова О. В. Ионообменные свойства полиамидокислотных пленок с различной степенью имидизации / О. Дьяконова, В. Котов, В. Селеменев, В. Воищев // Журнал физической химии. – 1998. – Vol. 72, №. 7. – P. 1275-1279.

218. Эфендиев А.А. Исследование морфологической структуры карбоксильного ионообменника и характера диффузии ионов в сорбенте / А. А. Эфендиев, А. Т. Шахтактинская // Высокомолекул. соед. – 1978. – Vol. 20А, №. 2. – P. 314.

219. Меленьева Г.А. Фармацевтическая химия / Г. А. Меленьева, Л. А. Антонова // М: Медицина. – 1985. – P. 480.

220. Ковалева Е. Г. Влияние смешанной H^+Na^+ -формы карбоксильного катионита КБ-2 и рН внутри зерна ионита на состояние ионов $Cu(II)$ и каталитические свойства $Cu(II)$ -содержащих ионитных катализаторов / Е. Ковалева, Л. Молочников, И. Липунов // Журнал физической химии. – 2000. – Vol. 74, №. 8. – P. 1403-1408.

221. Шишмаков А. Б. Активность диоксидов элементов в реакции жидкофазного окисления 2, 3, 5-триметил-1, 4-гидрохинона / А. Шишмаков, В. Харчук, О. Кузнецова, Ю. Микушина, О. Корякова, Е. Ковалева, Л. Петров, Л. Молочников, О. Чупахин // Журнал физической химии. – 2003. – Vol. 77, №. 4. – P. 623-623.

222. Нестеров Д. В. Новые методы получения и сорбционные свойства N, O-(2, 3-дигидрокси) пропилахитозана / Д. Нестеров, Л. Молочников, А. Пестов, Е. Маточкина, М. Кодесс, Ю. Ятлук // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2013. – Vol. 55, №. 8. – P. 1140-1140.

223. Нестеров Д. В. Синтез поли-[N-(2, 3-дигидроксипропил) аминостирола]-нового сорбента ионов бора (III) / Д. Нестеров, Л. Молочников, М. Кодесс, Е. Маточкина, О. Корякова, Ю. Ятлук, А. Пестов // Журнал прикладной химии. – 2013. – Vol. 86, №. 5. – P. 830-834.

224. Ямсков И. А. / И. А. Ямсков, М. В. Буданов, В. А. Даванков // Биоорганическая химия. – 1970. – Vol. 5. – P. 757.

225. Ямсков И. А. Гидрофильные носители на основе поливинилового спирта для иммобилизации ферментов / И. Ямсков, М. Буданов, В. Даванков // Биоорганическая химия. – 1979. – Vol. 5, №. 11. – P. 1728-1734.

226. Ковалева Е. Г. Исследование потенциала поверхности наноструктурированных оксидных материалов / Е. Ковалева, Т. Петкевич, Е. Медянцева, Л. Молочников, В. Резников, Ю. Бердюгин, Ю. Ятлук // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Vol. 6, №. 6. – P. 991-995.

227. Kovaleva E. G. Electrosurface properties of nanostructured silica assessed by EPR of molecular pH labels / E. G. Kovaleva, L. S. Molochnikov, V. A. Osipova, D. P. Stepanova, V. A. Reznikov // Applied Magnetic Resonance. – 2015. – Vol. 46. – P. 1367-1382.

228. Kirilyuk I. A. Nitroxides with two pK values—useful spin probes for pH monitoring within a broad range / I. A. Kirilyuk, A. A. Bobko, V. V. Khramtsov, I. A. Grigor'ev // Organic & biomolecular chemistry. – 2005. – Vol. 3, №. 7. – P. 1269-1274.

229. Kirilyuk I. A. Grignard reagent addition to 5-alkylamino-4H-imidazole 3-oxides: Synthesis of new pH-sensitive spin probes / I. A. Kirilyuk, T. G. Shevelev, D. A. Morozov, E. L. Khromovskikh, N. G. Skuridin, V. V. Khramtsov, I. A. Grigor'ev // Synthesis. – 2003. – Vol. 2003, №. 06. – P. 0871-0878.

230. Molochnikov, L. S. Direct measurement of H⁺ activity inside cross-linked functional polymers using nitroxide spin probes / L. S. Molochnikov, E. G. Kovalyova, I. A. Grigor'ev, A. A. Zagorodni // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108, №. 4. – P. 1302-1313.

231. Кузнецов А.Н. Метод спинового зонда / К. А.Н. // М.: Наука. – 1976. – P. 210.

232. Khramtsov V.V. in: Spin Labeling: The Next Millennium (Berliner L.J., ed.) / V. V. Khramtsov, L. B. Volodarsky // New York: Plenum Press. – 1998. – P. 109.

233. Kovaleva E. G. Proton Activity in Nanochannels Revealed by Electron Paramagnetic Resonance of Ionizable Nitroxides: A Test of the Poisson–Boltzmann Double Layer Theory / E. G. Kovaleva, L. S. Molochnikov, D. O. Antonov, D. P. Tambasova Stepanova, M. Hartmann, A. N. Tsmokalyuk, A. Marek, A. I. Smirnov // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122, №. 35. – P. 20527-20538.

234. Пул Ч. Техника ЭПР спектроскопии / Ч. Пул // М.: Мир. – 1970. – P. 557.

235. Блюменфельд Л. А. Воеводский ВВ Семенов АГ Применение электронного парамагнитного резонанса в химии / Л. Блюменфельд // Новосибирск: Изд-во со АН СССР. – 1962. – Р. 240.
236. Chang T. T. The calibration methods and the reference materials in ESR spectroscopy / T. T. CHANG // Magnetic resonance review. – 1984. – Vol. 9, №. 1-3. – Р. 65-124.
237. Молин Ю.Н. Точность измерения концентрации парамагнитных частиц методом ЭПР / Ю. Н. Молин, В. М. Чибиркин, В. А. Шабалкина // Заводская лаборатория. – 1966. – Vol. 32, №. 8. – Р. 933.
238. Ракитин Ю. В. Интерпретация спектров ЭПР координационных соединений / Ю. Ракитин, Г. Ларин, В. Минин // Москва : Наука. – 1993. – Р. 398.
239. Кобзарь А. И. Прикладная математическая статистика / А. И. Кобзарь // Сер. Современные методы в математике. – 2006. – Р. 813.
240. Гусак А.А. Высшая математика: учеб. пособие для студентов вузов в 2-х т. / А. А. Гусак // Мн.: ТетраСистемс. – 1998. – Vol. 2. – Р. 448.
241. Гмурман В. Е. Теория вероятностей и математическая статистика / В. Гмурман // Библиотека Белорусского государственного университета информатики и радиоэлектроники, отдел обслуживания начальных курсов; БГУИР. – 2003. – Р. 9.
242. Men'shikov S.Yu. Oxidation of L-cistein in oxygen-saturated aqueous solution in the presence of Cu(II)-containing adjusted polymers / S. Y. Men'shikov, A. V. Vurasko, L. A. Petrov, L. S. Molochnikov, E. G. Kovalyova, A. A. Efendiev // Journal of Molecular Catalysis A.: Chemical. – 2000. – Р. 447-451.
243. Itoh H. Nanoscale metal oxide particles as chemical reagents. Intrinsic effects of particle size on hydroxyl content and on reactivity and acid/base properties of ultrafine magnesium oxide / H. Itoh, S. Utamapanya, J. V. Stark, K. J. Klabunde, J. R. Schlup // Chemistry of materials. – 1993. – Vol. 5, №. 1. – Р. 71-77.
244. Hattori H. Heterogeneous basic catalysis / H. Hattori // Chemical reviews. – 1995. – Vol. 95, №. 3. – Р. 537-558.
245. Linares N. Mesoporous materials for clean energy technologies / N. Linares, A. M. Silvestre-Albero, E. Serrano, J. Silvestre-Albero, J. García-Martínez // Chemical Society Reviews. – 2014. – Vol. 43, №. 22. – Р. 7681-7717.

246. Arico A. S. Influence of the acid–base characteristics of inorganic fillers on the high temperature performance of composite membranes in direct methanol fuel cells / A. Arico, V. Baglio, A. Di Blasi, P. Creti, P. Antonucci, V. Antonucci // *Solid State Ionics*. – 2003. – Vol. 161, №. 3-4. – P. 251-265.
247. Kladnig W. F. Use of Hammett indicators for acidity measurements in zeolites / W. Kladnig // *Journal of Physical Chemistry*. – 1979. – Vol. 83, №. 6. – P. 765-766.
248. Auroux A. Acidity and basicity: Determination by adsorption microcalorimetry / A. Auroux // *Acidity and Basicity*. – 2008. – P. 45-152.
249. Damjanović L. Determination of acid/base properties by temperature programmed desorption (TPD) and adsorption calorimetry / L. Damjanović, A. Auroux // *Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial*. – 2009. – P. 107-167.
250. Niwa M. New Method for the Temperature-Programmed Desorption (TPD) of Ammonia Experiment for Characterization of Zeolite Acidity: A Review / M. Niwa, N. Katada // *The Chemical Record*. – 2013. – Vol. 13, №. 5. – P. 432-455.
251. Choudhary V. R. Temperature-Programmed Desorption of Benzene on Mesoporous Si– MCM-41, Na– AlSi– MCM-41, and H– AlSi– MCM-41 / V. R. Choudhary, K. Mantri // *Langmuir*. – 2000. – Vol. 16, №. 21. – P. 8024-8030.
252. Védrine J. C. Acid–base characterization of heterogeneous catalysts: an up-to-date overview / J. C. Védrine // *Research on Chemical Intermediates*. – 2015. – Vol. 41. – P. 9387-9423.
253. Bakhmutov V. I. Solid-state NMR in materials science: Principles and applications / V. I. Bakhmutov // *CRC press*. – 2011.
254. Datka J. Acidic properties of hierarchical zeolites / J. Datka, K. Tarach, K. Góra-Marek // *Mesoporous Zeolites: Preparation, Characterization, and Applications*. – 2015. – P. 461-496.
255. Zamaraev K. I. The Modeling of Prebiotic Synthesis of Oligopeptides in the Presence of Zeolites and Kaolin / K. Zamaraev, R. Salganik, V. Romannikov, V. Vlasov, V. Khramtsov // *DOKLADY AKADEMII NAUK*. – 1995. – Vol. 340, №. 6. – P. 779-782.

256. Voinov M. A. Ionizable nitroxides for studying local electrostatic properties of lipid bilayers and protein systems by EPR / M. A. Voinov, A. I. Smirnov // *Methods in enzymology*. – 2015. – Vol. 564. – P. 191-217.
257. Klotz, M. Synthesis conditions for hexagonal mesoporous silica layers / M. Klotz, A. Ayrál, C. Guizard, L. Cot // *Journal of Materials Chemistry*. – 2000. – Vol. 10, №. 3. – P. 663-669.
258. Wang T. W. Synthesis of cubic mesoporous silica MCM-48 by mixed micellar templates / T. W. Wang, L. R. Dai // *Chinese Chemical Letters*. – 2000. – Vol. 11, №. 12. – P. 1107-1110.
259. Zaitsev, V.N. Chemically Modified Complexing Silicas: Predicting Analytical Applications / V. N. Zaitsev // *Journal of Analytical Chemistry*. – 2003. – Vol. 58. – P. 612-612.
260. Teymouri M. A rapid method for the synthesis of highly ordered MCM-41 / M. Teymouri, M. A. SAMADI, A. Vahid // *International Nano Letters*. – 2011. – P. 34-37.
261. Katiyar A. Synthesis of ordered large pore SBA-15 spherical particles for adsorption of biomolecules / A. Katiyar, S. Yadav, P. G. Smirniotis, N. G. Pinto // *Journal of Chromatography A*. – 2006. – Vol. 1122, №. 1-2. – P. 13-20.
262. Вишневская Г. П. Изучение состояния ионов ванадила в ионообменных смолах КУ-2, КУ-1, КБ-2 методом ЭПР / Г. Вишневская, Р. Сафин, И. Липунов, Е. Казанцев // *Теорет. и эксперим. химия*. – 1976. – Vol. 12, №. 5. – P. 707-713.
263. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие: Исследование полиэлектролитов методом инфракрасной спектроскопии: Пер. с англ / Г. Цундель // *Мир*. – 1972. – P. 404.
264. Манк В. В. Исследование межмолекулярных взаимодействий в ионообменных смолах методом ЯМР / В. В. Манк, О. Д. Куриленко // *Наукова думка*. – 1976. №. [2] с. – P. 77.
265. Голиков В.П. Некоторые возможности изучения состояния ионитов при помощи метода парамагнитного зонда / В. П. Голиков, Ю. М. Попков, В. И. Муромцев // *Журн. Физ. Химии*. – 1972. – Vol. 46, №. 9. – P. 2436.

266. Иванова Т.В. Изучение гелевых катионитов методом спинового зонда / Т. В. Иванова, Б. П. Николаев, Л. Н. Петров // *Высокомолекулярные соединения*. – 1985. – Vol. 27A, №. 11. – P. 2281.
267. Martini G. The dynamics of a nitroxide radical in water adsorbed on porous supports studied by ESR / G. Martini, M. F. Ottaviani, M. Romanelli // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1983. – Vol. 94, №. 1. – P. 105-113.
268. Romanelli M. ESR study on the interaction between a positively charged spin probe and the silica gel surface / M. Romanelli, M. F. Ottaviani, G. Martini // *Journal of colloid and interface science*. – 1983. – Vol. 96, №. 2. – P. 373-380.
269. Martini G. ESR study of a negative spin probe adsorbed from a silica/water dispersion / G. Martini // *Colloids and surfaces*. – 1984. – Vol. 11, №. 3-4. – P. 409-421.
270. Martini G. Dipolar and spin exchange effects in the ESR spectra of nitroxide radicals in solution: Part II. Water solutions adsorbed on porous silica gels / G. Martini, M. Bindi, M. F. Ottaviani, M. Romanelli // *Journal of colloid and interface science*. – 1985. – Vol. 108, №. 1. – P. 140-148.
271. Самойлова Р.И. Адсорбционное равновесие в растворах стабильных нитроксильных радикалов на силикагелях / Р. И. Самойлова, А. Д. Милов, Ю. Д. Цветков // *Коллоидный журнал*. – 1989. – Vol. 51, №. 4. – P. 725-730.
272. Борбат П.П. Влияние размера пор силикагелей на эффективность концентрационного уширения спектров ЭПР нитроксильных радикалов / П. П. Борбат, А. Д. Милов, Р. И. Самойлова, А. А. Сухорослов // *Коллоидный журнал*. – 1990. – Vol. 52, №. 2. – P. 341-345.
273. Okazaki M. Inhomogeneous distribution and collective diffusion of solution molecules in the nanochannel of mesoporous silica / M. Okazaki, K. Toriyama // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – Vol. 107, №. 31. – P. 7654-7658.
274. Okazaki M. Spin-probe ESR study on the dynamics of liquid molecules in the MCM-41 nanochannel: Temperature dependence on 2-propanol and water / M. Okazaki, K. Toriyama // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2005. – Vol. 109, №. 27. – P. 13180-13185.

275. Okazaki M. Quenching of collision between the solute molecules in the nanochannel of MCM-41: A spin-probe ESR study on the alcoholic solutions / M. Okazaki, K. Toriyama // The Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – Vol. 111, №. 26. – P. 9122-9129.
276. Okazaki M. Spin-probe ESR study on the entrapment of organic solutes by the nanochannel of MCM-41 in benzene / M. Okazaki, S. Anandan, S. Seelan, M. Nishida, K. Toriyama // Langmuir. – 2007. – Vol. 23, №. 3. – P. 1215-1222.
277. Okazaki M. Entrapment of organic solutes by the water cage in the nanochannel of MCM-41 / M. Okazaki, K. Toriyama // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109, №. 43. – P. 20068-20071.
278. Morishige K. X-ray diffraction studies of freezing and melting of water confined in a mesoporous adsorbent (MCM-41) / K. Morishige, K. Nobuoka // The Journal of chemical physics. – 1997. – Vol. 107, №. 17. – P. 6965-6969.
279. Анциферова Л. И. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов / Л. И. Анциферова // Наука. – 1977. – P. 160.
280. Лисичкин Г. В. Химия привитых поверхностных соединений / Г. Лисичкин, А. Фадеев, А. Сердан, П. Нестеренко, П. Мингалев, Д. Фурман // М.: физматлит. – 2003. – P. 592.
281. Deere J. Mechanistic and structural features of protein adsorption onto mesoporous silicates / J. Deere, E. Magner, J. G. Wall, B. K. Hodnett // The Journal of Physical Chemistry B. – 2002. – Vol. 106, №. 29. – P. 7340-7347.
282. Третьяков Ю. Д. Синтез функциональных нанокмозитов на основе твердофазных нанореакторов / Ю. Д. Третьяков, А. В. Лукашин, А. А. Елисеев // Успехи химии. – 2004. – Vol. 73, №. 9. – P. 974-998.
283. Okazaki M. Anisotropic rotational diffusion of di-tert-butyl nitroxide in the inclusion complex of beta.-cyclodextrin in aqueous solution / M. Okazaki, K. Kuwata // The Journal of Physical Chemistry. – 1984. – Vol. 88, №. 18. – P. 4181-4184.
284. Тихомолова К.П. Электроосмос / К. П. Тихомолова // Ленинград : Химия: Ленингр. отд-ние. – 1989. №. 724. – P. 264.

285. Hansen E. W. Low-temperature phase transition of water confined in mesopores probed by NMR. Influence on pore size distribution / E. W. Hansen, M. Stöcker, R. Schmidt // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1996. – Vol. 100, №. 6. – P. 2195-2200.
286. Smirnov P. X-ray diffraction study of water confined in mesoporous MCM-41 materials over a temperature range of 223– 298 K / P. Smirnov, T. Yamaguchi, S. Kittaka, S. Takahara, Y. Kuroda // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – Vol. 104, №. 23. – P. 5498-5504.
287. Дерягин Б.В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер // М.: Наука. – 1985. – P. 400.
288. Tamashiro M. N. Aqueous suspensions of charged spherical colloids: Dependence of the surface charge on ionic strength, acidity, and colloid concentration / M. Tamashiro, V. B. Henriques, M. Lamy // *Langmuir*. – 2005. – Vol. 21, №. 24. – P. 11005-11016.
289. Мчедлов-Петросян Н.О. Вестник харьковского национального университета / Н. О. Мчедлов-Петросян // *Редкол.: М.О. Мчедлов-Петросян (гл. ред.) и др.* – 2005. – Vol. 12, №. 648. – P. 27-31.
290. Khramtsov V. V. Use of imidazoline nitroxides in studies of chemical reactions ESR measurements of the concentration and reactivity of protons, thiols, and nitric oxide / V. V. Khramtsov, L. B. Volodarsky // *Biological Magnetic Resonance: Volume 14: Spin Labeling*. – 2002. – P. 109-180.
291. Griffith O. H. Shape of the hydrophobic barrier of phospholipid bilayers (evidence for water penetration in biological membranes) / O. Griffith, P. Dehlinger, S. Van // *The Journal of membrane biology*. – 1974. – Vol. 15. – P. 159-192.
292. Voinov M. A. IKMTSL-PTE, a phospholipid-based EPR probe for surface electrostatic potential of biological interfaces at neutral pH: effects of temperature and effective dielectric constant of the solvent / M. A. Voinov, C. T. Scheid, I. A. Kirilyuk, D. G. Trofimov, A. I. Smirnov // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2017. – Vol. 121, №. 11. – P. 2443-2453.
293. Brown M. A. Determination of surface potential and electrical double-layer structure at the aqueous electrolyte-nanoparticle interface / M. A. Brown, Z. Abbas, A. Kleibert, R. G. Green, A. Goel, S. May, T. M. Squires // *Physical Review X*. – 2016. – Vol. 6, №. 1. – P. 011007.

294. Long Y. Adsorption behavior on defect structure of mesoporous molecular sieve MCM-41 / Y. Long, T. Xu, Y. Sun, W. Dong // *Langmuir*. – 1998. – Vol. 14, №. 21. – P. 6173-6178.
295. Zhao X. S. Modification of MCM-41 by surface silylation with trimethylchlorosilane and adsorption study / X. S. Zhao, G. Lu // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1998. – Vol. 102, №. 9. – P. 1556-1561.
296. Zhao X. S. Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using ^{29}Si CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA / X. S. Zhao, G. Lu, A. Whittaker, G. Millar, H. Zhu // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 1997. – Vol. 101, №. 33. – P. 6525-6531.
297. Mendez A. Comparison of the acidity of residual silanol groups in several liquid chromatography columns / A. Mendez, E. Bosch, M. Roses, U. D. Neue // *Journal of Chromatography A*. – 2003. – Vol. 986, №. 1. – P. 33-44.
298. Smirnov A. I. Post-processing of EPR spectra by convolution filtering: calculation of a harmonics' series and automatic separation of fast-motion components from spin-label EPR spectra / A. I. Smirnov // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2008. – Vol. 190, №. 1. – P. 154-159.
299. Bobko A. A. Dual-function pH and oxygen phosphonated trityl probe / A. A. Bobko, I. Dhimitruka, D. A. Komarov, V. V. Khramtsov // *Analytical chemistry*. – 2012. – Vol. 84, №. 14. – P. 6054-6060.
300. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих // М.: Химия. – 1962. – P. 490.
301. Rice C. L. Electrokinetic flow in a narrow cylindrical capillary / C. L. Rice, R. Whitehead // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1965. – Vol. 69, №. 11. – P. 4017-4024.
302. Olivares W. Electrokinetic flow in a narrow cylindrical capillary / W. Olivares, T. L. Croxton, D. A. McQuarrie // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1980. – Vol. 84, №. 8. – P. 867-869.
303. Levine S. Theory of electrokinetic flow in fine cylindrical capillaries at high zeta-potentials / S. Levine, J. Marriott, G. Neale, N. Epstein // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1975. – Vol. 52, №. 1. – P. 136-149.
304. Lo W. Y. Poisson–Boltzmann calculations of ions in charged capillaries / W. Y. Lo, K. Y. Chan // *The Journal of chemical physics*. – 1994. – Vol. 101, №. 2. – P. 1431-1434.

305. Tikhomolova, K. P. *Electro-Osmosis (Ellis Horwood Series in Physical Chemistry)* / K. P. Tikhomolova // Prentice Hall. – 1993. – P. 234.
306. Kruk M. Determination of pore size and pore wall structure of MCM-41 by using nitrogen adsorption, transmission electron microscopy, and X-ray diffraction / M. Kruk, M. Jaroniec, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, C. H. Ko // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2000. – Vol. 104, №. 2. – P. 292-301.
307. Muroyama N. An analytical approach to determine the pore shape and size of MCM-41 materials from X-ray diffraction data / N. Muroyama, T. Ohsuna, R. Ryoo, Y. Kubota, O. Terasaki // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – Vol. 110, №. 22. – P. 10630-10635.
308. Heydari-Gorji A. Effect of the pore length on CO₂ adsorption over amine-modified mesoporous silicas / A. Heydari-Gorji, Y. Yang, A. Sayari // *Energy & Fuels*. – 2011. – Vol. 25, №. 9. – P. 4206-4210.
309. Chaplin M. F. Structuring and behaviour of water in nanochannels and confined spaces / M. F. Chaplin // *Adsorption and phase behaviour in nanochannels and nanotubes*. – 2010. – P. 241-255.
310. Smirnova T. I. Geometry of hydrogen bonds formed by lipid bilayer nitroxide probes: a high-frequency pulsed ENDOR/EPR study / T. I. Smirnova, A. I. Smirnov, S. V. Paschenko, O. G. Poluektov // *Journal of the American Chemical Society*. – 2007. – Vol. 129, №. 12. – P. 3476-3477.
311. Smirnova T. I. Local polarity and hydrogen bonding inside the Sec14p phospholipid-binding cavity: high-field multi-frequency electron paramagnetic resonance studies / T. I. Smirnova, T. G. Chadwick, M. A. Voinov, O. Poluektov, J. van Tol, A. Ozarowski, G. Schaaf, M. M. Ryan, V. A. Bankaitis // *Biophysical journal*. – 2007. – Vol. 92, №. 10. – P. 3686-3695.
312. Booth F. The dielectric constant of water and the saturation effect / F. Booth // *The Journal of Chemical Physics*. – 1951. – Vol. 19, №. 4. – P. 391-394.
313. Nelson A. P. The effect of discrete charges on the electrical properties of a membrane. I / A. P. Nelson, D. McQuarrie // *Journal of theoretical biology*. – 1975. – Vol. 55, №. 1. – P. 13-27.

314. Cervera J. Incorporating ionic size in the transport equations for charged nanopores / J. Cervera, P. Ramírez, J. A. Manzanares, S. Mafé // *Microfluidics and nanofluidics*. – 2010. – Vol. 9. – P. 41-53.
315. Zhao, X. S. Advances in mesoporous molecular sieve MCM-41 / X. S. Zhao, G. Lu, G. J. Millar // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 1996. – Vol. 35, №. 7. – P. 2075-2090.
316. Романовский, Б. В. Нанокompозиты как функциональные материалы / Б. Романовский, Е. Макшина // *Соросовский образовательный журнал*. – 2004. – Vol. 8, №. 2. – P. 50-55.
317. Самойлова, Е. А. Функционализированные мезоструктурированные силикаты MCM-41 и SBA-15 и их сорбционные свойства / Е. Самойлова, Н. Головнёв, С. Козлова, С. Сайкова, С. Кирик // *Вестник КрасГУ. Естественные науки*. – 2006. №. 2. – P. 44-51.
318. Yue, Y. Direct synthesis of AlSBA mesoporous molecular sieves: characterization and catalytic activities / Y. Yue, A. Gédéon, J.-L. Bonardet, J.-B. D’Espinoise, J. Fraissard, N. Melosh // *Chemical Communications*. – 1999. №. 19. – P. 1967-1968.
319. Badamali, S. K. Influence of aluminium sources on the synthesis and catalytic activity of mesoporous AlMCM-41 molecular sieves / S. Badamali, A. Sakthivel, P. Selvam // *Catalysis Today*. – 2000. – Vol. 63, №. 2-4. – P. 291-295.
320. Kodenev, E. G. Highly-ordered aluminosilicate mesoporous mesophase materials: physico-chemical properties and catalytic behaviour / E. Kodenev, A. Shmakov, A. Y. Derevyankin, O. Lapina, V. Romannikov // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – Vol. 158, №. 1. – P. 349-354.
321. Xu, M. Improved Brønsted acidity of mesoporous [Al] MCM-41 material treated with ammonium fluoride / M. Xu, W. Wang, M. Seiler, A. Buchholz, M. Hunger // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2002. – Vol. 106, №. 12. – P. 3202-3208.
322. A. Mohamed. Synthesis, Characterization and Activity of Al-MCM-41 Catalyst for Hydroxyalkylation of Epoxides: Doctoral dissertation: 4211 / Hamdan H.; Universiti Teknologi Malaysia, 2005. – 118 c.

323. Murdoch, J. B. High-resolution ^{29}Si NMR study of silicate and aluminosilicate glasses: the effect of network-modifying cations / J. B. Murdoch, J. F. Stebbins, I. S. Carmichael // *American Mineralogist*. – 1985. – Vol. 70, №. 3-4. – P. 332-343.
324. Nawrocki, J. Silica surface controversies, strong adsorption sites, their blockage and removal. Part I / J. Nawrocki // *Chromatographia*. – 1991. – Vol. 31. – P. 177-192.
325. Kosslick, H. Physico-chemical and catalytic properties of Al-, Ga- and Fe-substituted mesoporous materials related to MCM-41 / H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin, R. Fricke // *Microporous materials*. – 1997. – Vol. 9, №. 1-2. – P. 13-33.
326. Hair, M. L. Reactivity of boron-silica surface hydroxyl groups / M. Hair, W. Hertl // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – Vol. 77, №. 16. – P. 1965-1969.
327. Molochnikov L. S. Spin probe study of acidity of inorganic materials / L. Molochnikov, E. Kovaleva, E. Golovkina, I. Kirilyuk, I. Grigor'ev // *Colloid Journal*. – 2007. – Vol. 69. – P. 769-776.
328. Heidrich, D. The place of sioh groups in the absolute acidity scale from ab initio calculations / D. Heidrich, D. Volkmann // *Chemical Physics Letters*. – 1981. – Vol. 80, №. 1. – P. 60-63.
329. Несмеянов, А. Н. Начала органической химии / А. Н. Несмеянов, Н. А. Несмеянов // Кн.1. - М.: Химия. – 1969. – P. 664.
330. Sillen, L. G. Stability constants of metal-ion complexes / L. G. Sillen // *Special publication*. – 1971. – P. 865.
331. Петров Л.А. Окисление 2,3,6-триметил-1,4-гидрохинона кислородом в присутствии гелей оксидов элементов / Л. А. Петров, В. Г. Харчук, А. Б. Шишмаков, Е. А. Токарев // *Журн. орг. химии*. – 1998. – Vol. 34, №. 3. – P. 376.
332. Иванов, А.В. Свойства поверхностных кислотных центров ZrO_2 и систем на основе $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZrO}_2$ по данным ИК – Фурье – спектроскопии диффузного отражения: адсорбция ацетонитрила- d_3 / А. В. Иванов, Л. М. Кустов // *Известия АН СССР. Сер. Хим.* – 2000. №. 1. – P. 38 – 44.
333. Ferino I. 4-Methylpentan-2-ol dehydration over zirconia catalysts prepared by sol-gel / I. Ferino, M. F. Casula, A. Corrias, M. G. Cutrufello, R. Monaci, G. Paschina // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2000. – Vol. 2, №. 8. – P. 1847-1854.

334. Чукин Г. Д. Структура оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Чукин // Механизмы реакций. – 2010. – Р. 288.
335. Аглиуллин М. Р. Золь-гель синтез микро-мезопористых алюмосиликатов с использованием олигомерных эфиров ортокремниевой кислоты / М. Аглиуллин, В. Веклов, Р. Талипова, Н. Григорьева, Б. Кутепов // Катализ в промышленности. – 2014. №. 3. – Р. 7-12.
336. Лисичкин Г. В. Химия привитых поверхностных соединений / Г. Лисичкин, А. Фадеев, А. Сердан, П. Нестеренко, П. Мингалев // Вопросы и задания к главе. – 2003. – Vol. 1. – Р. 24.
337. Jani A. M. M. Nanoporous anodic aluminium oxide: Advances in surface engineering and emerging applications / A. M. M. Jani, D. Losic, N. H. Voelcker // Progress in materials science. – 2013. – Vol. 58, №. 5. – Р. 636-704.
338. Masuda H. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina / H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, T. Tamamura // Applied physics letters. – 1997. – Vol. 71, №. 19. – Р. 2770-2772.
339. La Flamme K. E. Biocompatibility of nanoporous alumina membranes for immunoisolation / K. E. La Flamme, K. C. Popat, L. Leoni, E. Markiewicz, T. J. La Tempa, B. B. Roman, C. A. Grimes, T. A. Desai // Biomaterials. – 2007. – Vol. 28, №. 16. – Р. 2638-2645.
340. Szczepanski V. Stability of silane modifiers on alumina nanoporous membranes / V. Szczepanski, I. Vlasiouk, S. Smirnov // Journal of Membrane Science. – 2006. – Vol. 281, №. 1-2. – Р. 587-591.
341. Jani A. M. M. Nanoporous anodic aluminium oxide membranes with layered surface chemistry / A. M. M. Jani, E. J. Anglin, S. J. McInnes, D. Losic, J. G. Shapter, N. H. Voelcker // Chemical Communications. – 2009. №. 21. – Р. 3062-3064.
342. Smirnov A. I. Substrate-supported lipid nanotube arrays / A. I. Smirnov, O. G. Poluektov // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Vol. 125, №. 28. – Р. 8434-8435.
343. Alaouie A. M. Formation of a ripple phase in nanotubular dimyristoylphosphatidylcholine bilayers confined inside nanoporous aluminum oxide substrates

observed by DSC / A. M. Alaouie, A. I. Smirnov // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22, №. 13. – P. 5563-5565.

344. Chekmenev E. Y. ^{15}N and ^{31}P solid-state NMR study of transmembrane domain alignment of M2 protein of influenza A virus in hydrated cylindrical lipid bilayers confined to anodic aluminum oxide nanopores / E. Y. Chekmenev, J. Hu, P. L. Gor'kov, W. W. Brey, T. A. Cross, A. Ruuge, A. I. Smirnov // *Journal of Magnetic Resonance*. – 2005. – Vol. 173, №. 2. – P. 322-327.

345. Chekmenev E. Y. Flow-through lipid nanotube arrays for structure-function studies of membrane proteins by solid-state NMR spectroscopy / E. Y. Chekmenev, P. L. Gor'kov, T. A. Cross, A. M. Alaouie, A. I. Smirnov // *Biophysical journal*. – 2006. – Vol. 91, №. 8. – P. 3076-3084.

346. Soubias O. Lipid– rhodopsin hydrophobic mismatch alters rhodopsin helical content / O. Soubias, S.-L. Niu, D. C. Mitchell, K. Gawrisch // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130, №. 37. – P. 12465-12471.

347. Marek A. Nanotube array method for studying lipid-induced conformational changes of a membrane protein by solid-state NMR / A. Marek, W. Tang, S. Milikisiyants, A. A. Nevzorov, A. I. Smirnov // *Biophysical Journal*. – 2015. – Vol. 108, №. 1. – P. 5-9.

348. Karge H. G. Investigation of the distribution of acidity strength in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. 2. Dealuminated Y-type zeolites / H. G. Karge, V. Dondur, J. Weitkamp // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1991. – Vol. 95, №. 1. – P. 283-288.

349. Karge H. G. Investigation of the distribution of acidity in zeolites by temperature-programmed desorption of probe molecules. I. Dealuminated mordenites / H. G. Karge, V. Dondur // *Journal of Physical Chemistry*. – 1990. – Vol. 94, №. 2. – P. 765-772.

350. Аглиуллин М. Р. Золь-гель-синтез каталитически активных мезопористых алюмосиликатов без использования темплатов / М. Р. Аглиуллин, Н. Г. Григорьева, И. Г. Данилова, О. В. Магаев, О. В. Водянкина // *Кинетика и катализ*. – 2015. – Vol. 56, №. 4. – P. 507-514.

351. Usman M. A. Immobilization of α -amylase on mesoporous silica KIT-6 and palm wood chips for starch hydrolysis / M. Usman, V. Ekwueme, T. Alaje, M. Afolabi, S. Bolakale // Chem. Process Eng. Res. – 2013. – Vol. 9. – P. 7-14.
352. Захарова Г. С. Нанотрубки и родственные наноструктуры оксидов d-металлов: синтез и моделирование / Г. Захарова, В. Волков, В. Ивановская, А. Ивановский // Успехи химии. – 2005. – Vol. 74, №. 7. – P. 651-685.
353. Traversa, E. Nanostructured metal oxides: processing and applications / E. Traversa // The Electrochemical Society. – 2006. – P. 240.
354. Ahmad Umar Metal oxide nanostructures and their applications / U. Ahmad, A. Saudi, H. Yoon-Bong // American Scientific Publisher. – 2010. – P. 2000.
355. Hubbard A. T. Encyclopedia of surface and colloid science / A. T. Hubbard // CRC press. – 2002. – Vol. 1. – P. 6675.
356. Лидин Р. А. Справочник по неорганической химии / Р. А. Лидин, Л. Андреева, В. А. Молочко // Под общ. ред. Р. А. Лидина. - Москва : Химия. – 1987. – P. 318.
357. Ntalikwa J. W. Determination of surface charge density of α -alumina by acid-base titration / J. W. Ntalikwa // Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia. – 2007. – Vol. 21, №. 1. – P. 117-128.
358. Das M. R. Ion specificity of the zeta potential of α -alumina, and of the adsorption of p-hydroxybenzoate at the α -alumina–water interface / M. R. Das, J. M. Borah, W. Kunz, B. W. Ninham, S. Mahiuddin // Journal of Colloid and Interface Science. – 2010. – Vol. 344, №. 2. – P. 482-491.
359. Pham T. D. Interfacial characterization of α -alumina with small surface area by streaming potential and chromatography / T. D. Pham, M. Kobayashi, Y. Adachi // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2013. – Vol. 436. – P. 148-157.
360. Pedimonte B. J. Morphological zeta-potential variation of nanoporous anodic alumina layers and cell adherence / B. J. Pedimonte, T. Moest, T. Luxbacher, C. von Wilmowsky, T. Fey, K. A. Schlegel, P. Greil // Acta biomaterialia. – 2014. – Vol. 10, №. 2. – P. 968-974.
361. Parks G. A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems / G. A. Parks // Chemical Reviews. – 1965. – Vol. 65, №. 2. – P. 177-198.

362. Robinson M. D. Surface charge of alumina and magnesia in aqueous media / M. Robinson, J. Pask, D. Fuerstenau // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1964. – Vol. 47, №. 10. – P. 516-520.

363. Jeon J. S. In situ analysis of alkyl phosphate surfactant adsorption at the alumina/aqueous solution interface / J. S. Jeon, R. P. Sperline, S. Raghavan, J. B. Hiskey // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1996. – Vol. 111, №. 1-2. – P. 29-38.

364. Franks G. V. The isoelectric points of sapphire crystals and alpha-alumina powder / G. V. Franks, L. Meagher // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2003. – Vol. 214, №. 1-3. – P. 99-110.

365. Shinde P. V. Aqueous suspension of basic alumina: an efficient catalytic system for the synthesis of poly functionalized pyridines / P. V. Shinde, B. B. Shingate, M. S. Shingare // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2011. – Vol. 32, №. 2. – P. 459-462.

366. Yalamac E. Sintering and microstructural investigation of gamma-alpha alumina powders / E. Yalamac, A. Trapani, S. Akkurt // *Engineering Science and Technology, an International Journal*. – 2014. – Vol. 17, №. 1. – P. 2-7.

367. Kovaleva, E. G. Effect of the surface charge on the complexing and catalytic properties of Cu²⁺-containing composite materials based on zirconia and powdered cellulose / E. Kovaleva, L. Molochnikov, E. Parshina, A. Shishmakov, Y. V. Mikushina, I. Kirilyuk, I. Grigor'ev // *Russian Journal of Physical Chemistry B*. – 2014. – Vol. 8. – P. 317-325.

368. Mekhaev A. V. Structure and characteristics of chitosan cobalt-containing hybrid systems, the catalysts of olefine oxidation / A. Mekhaev, A. Pestov, L. Molochnikov, E. Kovaleva, M. Pervova, Y. G. Yaltuk, I. Grigor'ev, I. Kirilyuk // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2011. – Vol. 85. – P. 1155-1161.

369. Parshina E.V. Medium acidity and catalytic properties of composite materials based on silica and titania and powder cellulose in the presence of Cu²⁺ ions / E. V. Parshina, L. S. Molochnikov, E. G. Kovaleva, A. B. Shishmakov, Y. V. Mikushina, I. A. Kirilyuk, I. A. Grigor'ev // *Rus. J. Phys. Chem. A*. – 2011. – Vol. 85, №. 3. – P. 452-456.

370. Mekhaev A. V. Investigation of the structure of chitosan hybrid systems by pH-sensitive nitroxyl radical / A. Mekhaev, A. Pestov, L. Molochnikov, E. Kovaleva, Y. G. Yatluk,

I. Grigor'ev, I. Kirilyuk // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – Vol. 85. – P. 987-992.

371. Molochnikov L. S. Determination of Acidity in the Interior of the Cross-linked Polyelectrolyte Grain by the Use of pH-Sensitive probes / L. S. Molochnikov, E. G. Kovalyova, I. A. Grigor'ev, V. A. Reznikov // Metal-Containing Polymeric Materials. – 1996. – P. 395-401.

372. Молочников Л.С. Определение кислотно-основных свойств ионитов методом спинового зонда / Л. С. Молочников, Е. Г. Ковалева, И. Н. Липунов, И. А. Григорьев // Журн. Физ. Химии. – 1996. – Vol. 70, №. 11. – P. 2091-2094.

373. Yelken G. O. Determination of electrostatic potential distribution by atomic force microscopy (AFM) on model silica and alumina surfaces in aqueous electrolyte solutions / G. O. Yelken, M. Polat // Applied surface science. – 2014. – Vol. 301. – P. 149-155.

374. Nawrocki J. The silanol group and its role in liquid chromatography / J. Nawrocki // Journal of Chromatography A. – 1997. – Vol. 779, №. 1-2. – P. 29-71.

375. Neue U. D. Silica gel and its derivatization for liquid chromatography / U. D. Neue // Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation. – 2006.

376. Солодовникова Г.С. Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем / Г. С. Солодовникова // Сборник научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции. – 2003. – P. 564.

377. Шишмаков А. Б. Жидкофазное окисление триметил-1, 4-гидрохинона в присутствии гидрогелей диоксидов кремния, Титана, Олова / А. Б. Шишмаков // Дисс... канд. техн. наук. - Екатеринбург. – 2006. – P. 102.

378. Урьев Н. Б. Текучесть суспензий и порошков / Н. Б. Урьев, А. А. Потанин // Химия. – 1992. – P. 252.

379. Шишмаков А. Б. Ксерогель диоксида титана, модифицированный порошковой целлюлозой в реакции окисления триметилгидрохинона / А. Шишмаков, Ю. Микушина, М. Валова, О. Корякова, Л. Петров // Журнал прикладной химии. – 2007. – Vol. 80, №. 12. – P. 2029-2032.

380. Никитин Н. И. Химия древесины и целлюлозы / Н. И. Никитин // Рипол Классик. – 1962. – P. 711.

381. Shishmakov A. B. EPR study of copper (II) complexes in the matrix of titania gel modified with powder cellulose / A. Shishmakov, E. Kovaleva, Y. V. Mikushina, E. Parshina, L. Molochnikov, L. Petrov // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2010. – Vol. 55. – P. 937-941.

382. Skorik Y. A. N-(2-Carboxyethyl) chitosans: regioselective synthesis, characterisation and protolytic equilibria / Y. A. Skorik, C. A. Gomes, M. T. S. Vasconcelos, Y. G. Yatluk // *Carbohydrate Research*. – 2003. – Vol. 338, №. 3. – P. 271-276.

383. Minamisawa H. Adsorption behavior of cobalt (II) on chitosan and its determination by tungsten metal furnace atomic absorption spectrometry / H. Minamisawa, H. Iwanami, N. Arai, T. Okutani // *Analytica Chimica Acta*. – 1999. – Vol. 378, №. 1-3. – P. 279-285.

384. Silva R. B. Catalysts of Cu (II) and Co (II) ions adsorbed in chitosan used in transesterification of soy bean and babassu oils—A new route for biodiesel syntheses / R. B. da Silva, A. F. L. Neto, L. S. S. Dos Santos, J. R. de Oliveira Lima, M. H. Chaves, J. R. dos Santos Jr, G. M. de Lima, E. M. de Moura, C. V. R. de Moura // *Bioresource Technology*. – 2008. – Vol. 99, №. 15. – P. 6793-6798.

385. Скоробогатова Е.В. Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана. Материалы Восьмой Международной конференции / И. Р. А. Муллагалиев, Г. Э., А. И. Мелетьев // *Журн. прикл. химии*. – 2008. – Vol. 81, №. 672. – P. 398.

386. McIntosh C. M. Inhibition of DNA transcription using cationic mixed monolayer protected gold clusters / C. M. McIntosh, E. A. Esposito, A. K. Boal, J. M. Simard, C. T. Martin, V. M. Rotello // *Journal of the American Chemical Society*. – 2001. – Vol. 123, №. 31. – P. 7626-7629.

387. Мчедлов-Петросян Н. О. Электрический потенциал на поверхности наночастиц в гидрофильных дисперсных системах. Способы его оценки и причины изменчивости / Н. Мчедлов-Петросян // *Фундаментальні проблеми електрохімії*. – 2005. – P. 31.

388. Mobius K. Combining high-field EPR with site-directed spin labeling reveals unique information on proteins in action / K. Mobius, A. Savitsky, C. Wegener, M. Plato, M. Fuchs, A. Schnegg, A. Dubinskii, Y. A. Grishin, I. Grigor'ev, M. Kühn // *Magnetic resonance in chemistry*. – 2005. – Vol. 43, №. S1. – P. S4-S19.

389. Кокорин А.И. Метод спиновых меток и зондов. Под ред. Н.М. Эммануэля и Р.И. Жданова / А. И. Кокорин // М.: Наука. – 1986. – Р. 61-79.
390. Voinov M. A. Surface electrostatics of lipid bilayers by EPR of a pH-sensitive spin-labeled lipid / M. A. Voinov, I. Rivera-Rivera, A. I. Smirnov // Biophysical journal. – 2013. – Vol. 104, №. 1. – P. 106-116.
391. Rodriguez J. A. Synthesis, properties, and applications of oxide nanomaterials / J. A. Rodriguez, M. Fernández-García // . – 2007.
392. Fitzgerald J. J. Dehydration studies of a high-surface-area alumina (pseudoboehmite) using solid-state ^1H and ^{27}Al NMR / J. J. Fitzgerald, G. Piedra, S. F. Dec, M. Seger, G. E. Maciel // Journal of the American Chemical Society. – 1997. – Vol. 119, №. 33. – P. 7832-7842.
393. Datsko T. Y. Dependence of the surface charge and the fluorine adsorption by γ -aluminum oxide on the solution temperature / T. Y. Datsko, V. Zelentsov // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. – 2009. – Vol. 45. – P. 404-410.
394. Gregor, H. P. Titration of polyacrylic acid with quaternary ammonium bases / H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loebel // Journal of the American Chemical Society. – 1954. – Vol. 76, №. 22. – P. 5879-5880.
395. Vishnevskaja, G. P. Investigation of the Cu^{2+} and VO_2^+ states in synthetic ion-exchange resins of varying sorts by EPR method / G. Vishnevskaja, R. S. Saphin, L. Molotshnikov, I. Lipunov, E. Kazantsev // Molecular Physics. – 1977. – Vol. 34, №. 5. – P. 1329-1342.
396. Habuchi, S. Water structures in ion-exchange resin particles: Solvation dynamics of Nile blue A / S. Habuchi, H.-B. Kim, N. Kitamura // Analytical chemistry. – 2001. – Vol. 73, №. 2. – P. 366-372.
397. Казанцев, Е.И. Сапогов Н.В., Фисенко В.В. Кислотные свойства карбоксильных катионитов./ Сб. Иониты, их свойства и применение / Е. И. Казанцев // Свердловск : Изд-во УПИ им. С.М. Кирова. – 1970. – Р. 58.
398. Копылова, В.Д. Гефтер Е.Л. Фосфорсодержащие иониты / В. Д. Копылова, Т. В. Меквабишвили // Воронеж : Изд-во Воронежского ун-та. – 1992. – Р. 192.

399. Ковалева, Е. Г. Влияние смешанной H^+ - Na^+ -формы карбоксильного катионита КБ-2 И рН внутри зерна ионита на состояние ионов Cu (II) и каталитические свойства Cu (II)-содержащих ионитных катализаторов / Е. Ковалева, Л. Молочников, И. Липунов // Журнал физической химии. – 2000. – Vol. 74, №. 8. – P. 1403-1408.

400. Паршина, Е. В. Кислотность среды и каталитические свойства композиционных материалов на основе диоксидов кремния и титана и порошковой целлюлозы в присутствии ионов Cu^{2+} / Е. Паршина, Л. Молочников, Е. Ковалева, А. Шишмаков, И. Кирилук, И. Григорьев // Журнал физической химии. – 2011. – Vol. 85, №. 3. – P. 520-525.

401. Шишмаков, А. Б. ЭПР-спектроскопическое исследование комплексов меди (II) в матрице геля диоксида титана, модифицированного порошковой целлюлозой / А. Шишмаков, Е. Ковалева, Ю. Микушина, Е. Паршина, Л. Молочников, Л. Петров // Журнал неорганической химии. – 2010. – Vol. 55, №. 6. – P. 1004-1008.

402. Nesterov, D. V. Sorption of boric acid by polymers containing dihydroxypropylamine fragments / D. Nesterov, L. Molochnikov, A. Pestov, E. Kovaleva // Russian Chemical Bulletin. – 2017. – Vol. 66. – P. 1467-1471.

403. de Queiroz, A. A. A. Physicochemical and antimicrobial properties of boron-complexed polyglycerol–chitosan dendrimers / A. A. A. de Queiroz, G. A. Abraham, M. A. P. Camillo, O. Z. Higa, G. S. Silva, M. D. M. Fernández, J. S. Román // Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. – 2006. – Vol. 17, №. 6. – P. 689-707.

404. Херинг, Р. Хелатообразующие ионообменники / Р. Херинг // М. Мир. – 1971. – Vol. 279. – P. 10.

405. Валяшко, М. Г. К вопросу о состоянии бора в водных растворах (по данным инфракрасной спектроскопии) / М. Валяшко, Е. Власова // Геохимия. – 1966. №. 7. – P. 818-831.

406. Бровкина, О. В. Изучение комплексообразования бора в водно-пероксидных растворах методом ЯМР (Синтез пероксоборатов щелочных металлов) / О. В. Бровкина // Диссертация ...канд. хим. наук. Владивосток: Ин-т. – 2001. – P. 208.

407. Witek, E. On the reaction of glycidol with a secondary amine / E. Witek, A. Kochanowski, E. Bortel // *Macromolecular rapid communications*. – 2000. – Vol. 21, №. 16. – P. 1108-1112.
408. Bourne, K. H. Structure and properties of acid sites in a mixed-oxide system. I. Synthesis and infrared characterization / K. H. Bourne, F. Cannings, R. Pitkethly // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1970. – Vol. 74, №. 10. – P. 2197-2205.
409. Мехаев, А. В. Структура и характеристики кобальтсодержащих гибридных систем хитозана катализаторов окисления олефинов / А. Мехаев, А. Пестов, Л. Молочников, Е. Ковалева, М. Первова, Ю. Ятлук, И. Григорьев, И. Кирилюк // *Журнал физической химии*. – 2011. – Vol. 85, №. 7. – P. 1261-1267.
410. Men'shikov, S. Y. Oxidation of l-cysteine in oxygen-saturated aqueous solution in the presence of Cu (II)-containing adjusted polymers / S. Y. Men'shikov, A. Vurasko, L. Molochnikov, E. Kovalyova, A. Efendiev // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2000. – Vol. 158, №. 1. – P. 447-451.
411. Кокорин, А.И. Изменение структуры комплексов меди(II) с полиаминными анионитами в ходе реакций жидкофазного окисления / А. И. Кокорин // *Известия Академии Наук*. – 1997. №. 10. – P. 1824.
412. Фрумкина, ЕЛ Влияние состава координационных центров ионитных комплексов на их каталитическую активность в окислительно-восстановительных процессах / Е. Фрумкина // М.: МГУ, Дисс. ... к-та хим. наук, М. – 1986. – P. 275.
413. Harned, H. S. Physical chemistry of electrolytic solutions / H. S. Harned, B. B. Owen // Herbert Spencer Harned, Benton Brooks Owen, Reinhold Publishing Corporation. – 1950. – P. 645.
414. Ji, L. Al-MCM-41 sorbents for bovine serum albumin: relation between Al content and performance / L. Ji, A. Katiyar, N. G. Pinto, M. Jaroniec, P. G. Smirniotis // *Microporous and mesoporous materials*. – 2004. – Vol. 75, №. 3. – P. 221-229.
415. Вишнецкая, М. В. Катион-радикальные механизмы каталитических превращений углеводов / М. Вишнецкая // *Соросовский образовательный журнал*. – 2001. №. 3. – P. 33-38.

416. Vinu, A. Highly active and selective AISBA-15 catalysts for the vapor phase tert-butylation of phenol / A. Vinu, B. M. Devassy, S. Halligudi, W. Böhlmann, M. Hartmann // *Applied Catalysis A: General*. – 2005. – Vol. 281, №. 1-2. – P. 207-213.
417. Vinu, A. Adsorption of lysozymes over pure silica and aluminium substituted MCM-41 and SBA-15 mesoporous molecular sieves / A. Vinu, V. Murugesan, M. Hartmann // *J Phys Chem B*. – 2004. – Vol. 108. – P. 7323-7330.
418. da Silva, F. Functionalization methods of SBA-15 mesoporous molecular sieve: a brief overview / F. d. C. M. da Silva, M. d. S. Costa, L. da Silva, A. Batista, G. da Luz // *SN Applied Sciences*. – 2019. – Vol. 1. – P. 1-11.
419. Zhou, Z. Mesoporous organosilicas with large cage-like pores for high efficiency immobilization of enzymes / Z. Zhou, R. N. K. Taylor, S. Kullmann, H. Bao, M. Hartmann // *Advanced Materials*. – 2011. – Vol. 23, №. 22-23. – P. 2627-2632.
420. Smirnova T. I. EPR studies of bionanomaterials / T. I. Smirnova, A. I. Smirnov // *Experimental Methods in the Physical Sciences*. – 2019. – Vol. 50. – P. 129-159.
421. Singappuli-Arachchige D. Control of interfacial pH in mesoporous silica nanoparticles via surface functionalization / D. Singappuli-Arachchige, I. I. Slowing // *The Journal of Chemical Physics*. – 2020. – Vol. 152, №. 3. – P. 034703.
422. Yankova T. S. pH of water intercalated into graphite oxide as determined by EPR spectroscopy / T. S. Yankova, N. A. Chumakova // *Applied Magnetic Resonance*. – 2023. – Vol. 54, №. 2. – P. 311-320.
423. Likhtenshtein G. I. Nitroxides miscellaneous application / G. I. Likhtenshtein, G. I. Likhtenshtein // *Nitroxides: Brief History, Fundamentals, and Recent Developments*. – 2020. – P. 283-310.