

Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

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

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре технологии органического синтеза ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».

Научный
консультант:

Молочников Леонид Самуилович

доктор химических наук, профессор

Официальные
оппоненты:

Багрянская Елена Григорьевна,

доктор физико-математических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова СО РАН, директор института

Голубева Елена Николаевна,

доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова», профессор кафедры химической кинетики

Скорб Екатерина Владимировна,

доктор химических наук, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет ИТМО» (г. Санкт-Петербург), заведующий лабораторией интеллектуальных технологий в инфохимии

Защита диссертации состоится 22 декабря 2023 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета УрФУ 1.4.01.01 по адресу: 620000, г. Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» <https://dissovet2.urfu.ru/mod/data/view.php?id=12&rid=5236>

Автореферат разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Аксенова Татьяна
Владимировна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 актуальной задачей физической химии.

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 СО РАН) 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 лабораториях физико-химических методов исследования Уральского государственного лесотехнического университета (УГЛТУ, Екатеринбург) и на кафедре технологии органического синтеза Уральского Федерального университета (УрФУ, Екатеринбург) в течение почти 30 лет. 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, 2014), 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:

1. 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.

2. 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.

3. 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.

4. Установление взаимосвязи локальных pH среды (pH^{loc}) и электрического потенциала гидратированной поверхности материалов (φ) на их комплексообразующие, адсорбционные и каталитические свойства.

5. 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.

6. 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:

1. Разработан универсальный подход к определению локальной кислотности и электрического потенциала внутри пор/каналов/вблизи гидратированной поверхности твердофазных пористых и наноразмерных материалов;

2. Установлены закономерности влияния природы материала, способа синтеза, состава, размеров частиц, пор и каналов на электроповерхностные свойства пористых и наноразмерных материалов;

3. Найдены значения pH внутри пор исследованных материалов (pH^{loc}) и показано существенное отличие pH^{loc} от pH внешнего омывающего раствора pH^{ext} ;

4. Установлено влияние диаметра наноканалов мезопористых молекулярных сит и мембран на основе анодного оксида алюминия на pH^{loc} внутри каналов;

5. Определена толщина слоя Штерна в ММС, оценено влияние диаметра наноканалов на формирование ДЭС;

6. Определены значения электрического потенциала, создаваемого, заряженной гидратированной поверхностью каналов ММС на внешней поверхности слоя Штерна и характер его распределения внутри наноканала цилиндрической формы;

7. Установлены истинные значения pK_a функциональных групп исследованных материалов и проведен критический анализ ранее установленных закономерностей их адсорбционного поведения в растворах;

8. 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:

1. 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;

2. 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;

3. Проведенные измерения положены в основу для формулирования обобщений о поведении растворов в нанопорах материалов и для критической оценки сложившихся к настоящему времени представлений в этой области.

4. 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

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.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Использование рН-чувствительных нитроксильных радикалов в качестве спиновых зондов и меток для исследования органических и неорганических пористых и наноразмерных материалов;

2. Методики прямого определения (pH^{loc}) и pK_a поверхностных функциональных групп на поверхности различных пористых и наноразмерных материалов и систем на их основе;

3. Методики и результаты измерений толщины слоя Штерна (слоев) определения электростатического потенциала поверхности для пористых и наноразмерных материалов;

4. 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);

5. 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 CW 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).

В диссертации представлены результаты исследований, выполненные как самим автором, так и в сотрудничестве с другими авторами. 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 признательность 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. По материалам диссертации опубликовано 28 научных статей в журналах и Proceedings международных конференций, рекомендованных ВАК РФ и индексируемых базами данных Web of Science и Scopus, 1 глава в коллективной монографии издательства и In Tech. Publishing (Хорватия), более 100 тезисов докладов и материалов российских и международных конференций, симпозиумов, конгрессов и совещаний. Представленная работа является главным образом 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) и финансировались в разные годы программой «Михаил Ломоносов» совместно с DAAD (Германия, 2004), Министерством образования Российской Федерации (2007-2011 гг., тема 1.1.07 ЕЗН, госзаданием Министерства образования РФ на 2014-2016 г.г., проектная часть, № 4.1626.2014/К, госзаданием 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.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, аналитического обзора литературы, 7 глав, выводов и списка литературы. Общий объем диссертации 389 страницы компьютерного текста. Работа включает 101 рисунок и 23 таблицы. Библиография содержит 423 наименований источников

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение раскрывает актуальность теоретическую и практическую значимости работы, обосновывает выбор метода и объектов исследования. Во **введении** сформулированы цель и задачи исследования. В **главе 1** представлен аналитический обзор литературных данных об особенностях и характерных свойствах негидратированных и гидратированных поверхностей твердофазных материалов, приведены традиционные методики исследования их поверхности, систематизированы данные о имевшихся к настоящему времени применениях молекулярные зондов и меток для проведения локальных измерений pH и исследования электростатических и других характеристик твердофазных оксидных и ионитных материалов. **Глава 2** включает в себя экспериментальную часть, в которой основное внимание уделяется объектам исследований, оборудованию, материалам, методам и способам получения материалов, исследования их свойств, главным образом, с помощью ЭПР спектроскопии pH -чувствительных нитроксильных радикалов и парамагнитных ионов металлов как зондов и меток, экспериментам по адсорбции, комплексообразованию и катализу. В **главах 3-7** представлены результаты и обсуждения собственных исследований.

В **главе 3** предложен метод определения электроповерхностных и кислотно-основных свойства нанопористых материалов на основе мезопористых молекулярных сит (ММС) с помощью pH -чувствительных нитроксильных радикалов как pH -зондов. В этой главе, в частности, 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 pH -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 pH -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. Спектры ЭПР НР 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. pH -чувствительные нитроксильные радикалы (НР) 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 ММС в большинстве случаев представляет собой суперпозицию изотропных и анизотропных сигналов (спектров) (рис. 1 и 2), что указывает на сосуществование двух типов молекулярной подвижности НР в таких материалах.

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. Данный факт можно объяснить взаимным отталкиванием отрицательно заряженных зондов и поверхности силикагеля. Ранее также наблюдалось отсутствие сигнала от радикалов, совершающих медленное движение при переходе от положительно заряженных и электронейтральных к отрицательно заряженным спиновым зондам.

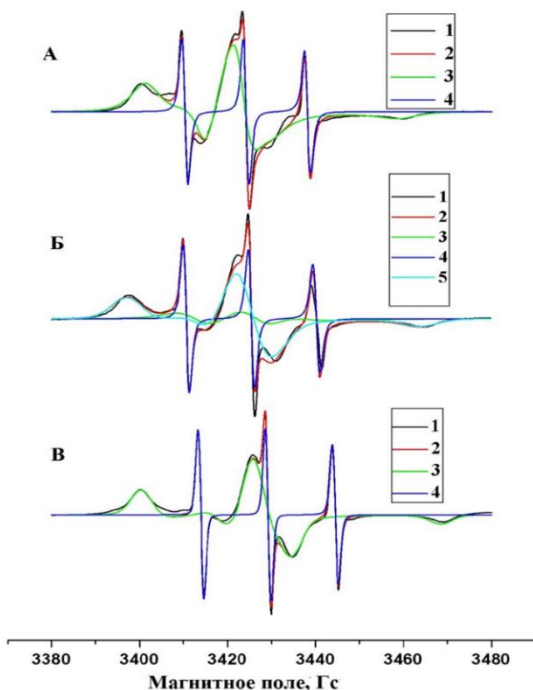


Рис. 1 – ЭПР спектры НР R1 в каналах ММС $C_{12}MCM-41$ при 293 К и $pH=1,5$ (А); 5,76 (Б); 9,82 (В): 1 – экспериментальный ЭПР спектр НР, 2 – спектр, полученный по программе симулирования динамических спектров ЭПР НР; 3, 4, 5-компоненты спектра 2 НР в различных формах, отличающиеся значениями времени 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.

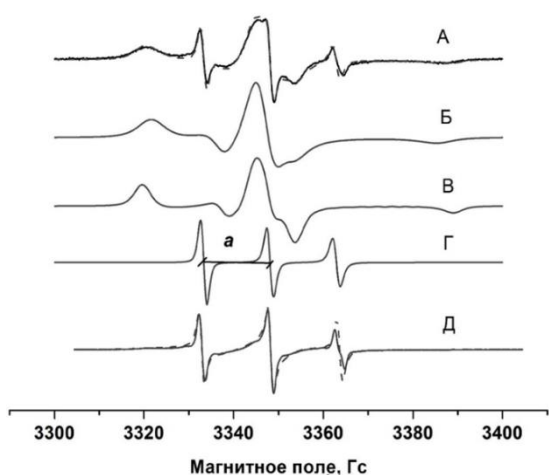
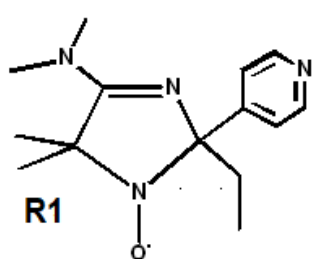
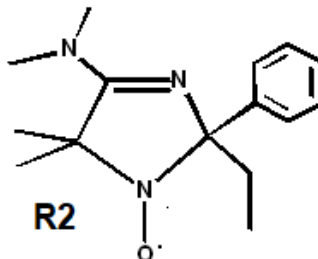


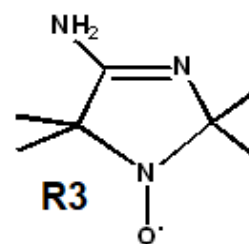
Рис. 2 – ЭПР спектры НР R2 (А-Г) и R3 (Д) в каналах ММС SBA-15 ($pH^{ext}=6,02$) и $C_{12}MCM-41$ ($pH^{ext}=5,98$) при 293 К, соответственно: А, Д – экспериментальный ЭПР спектр НР R2 и R3, соответственно, и спектр, полученный по программе симуляции динамических ЭПР спектров (сплошная и пунктирная линии), 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.



$pK_{a1}=2,92 \pm 0,13$; $pK_{a2}=5,06 \pm 0,13$



$pK_a=5,9 \pm 0,1$



$pK_a=6,1 \pm 0,1$

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, 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.

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. 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.

3.2.1 Кривые ЭПР титрования НР, испытывающих медленное движение

Прямое сопоставление полученных кривых титрования медленного движения с кривой ЭПР титрования водного раствора НР (градуировочной кривой (*ГК*)) 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. Поэтому мы будем использовать *ГК* 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 рис. 3. Наличие участков на кривых титрования НР в ММС, идущих подобным образом, как и для *ГК*, 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 эффектов, происходящих с ММС в результате подобных изменений.

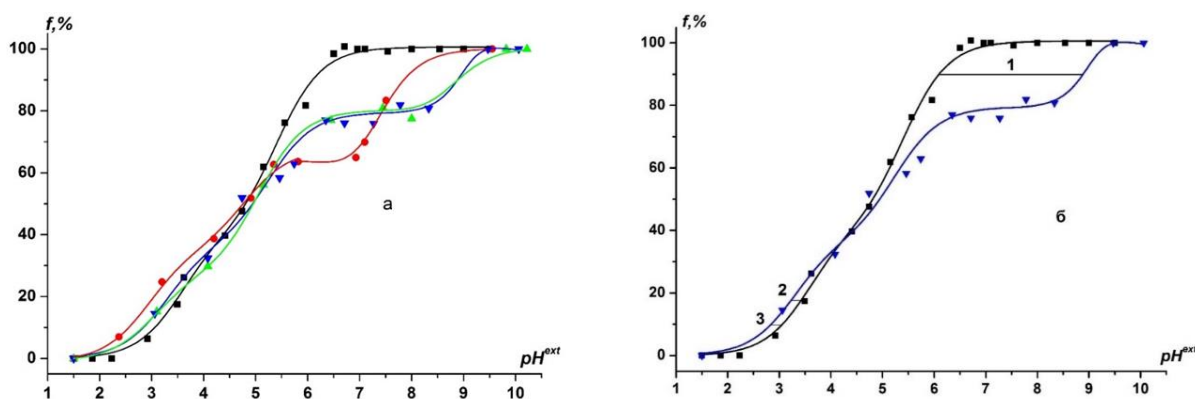


Рис.3 – Кривые титрования НР R1 а) в водном растворе (■) и в приповерхностном слое каналов SBA-15 (●), C₁₂MCM-41 (▲), C₁₆MCM-41 (▼) при 293 К и б) в водном растворе (■) и в приповерхностном слое каналов C₁₆MCM-41(▼) с указанием характеристических сдвигов 1,2,3, необходимых для расчета значений ΔpK_a^{el} . f , % определялся по формуле (1).

$$f, \% = (f - f_{RH^{++}})/(f_R - f_{RH^{++}}) \times 100\%, \quad (1)$$

f , f_R и $f_{RH^{++}}$ - значения параметра f для НР 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 НР идут параллельно и левее **ГК**, что, по-видимому, соответствует близости к нулю электрического заряда на поверхности ММС. В приведенных ниже расчетах именно этому участку кривой титрования приписывается изоэлектрическая точка (**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 НР мы связываем с процессом титрования поверхностных силанольных групп, сопровождающимся увеличением плотности отрицательного заряда и изменением pK_a НР под влиянием роста Ψ каналов. Впервые нами наблюдались подобные участки на кривых потенциометрического титрования одноосновных карбоксильных, сульфогрупп и одноатомных аминогрупп сорбентов КБ-2 и карбоксилсодержащей полиамидоимидной 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. 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.

Известно, что сдвиг pK_a можно представить в виде двух слагаемых:

$$\Delta pK_a = \Delta pK_a^{el} + \Delta pK_a^{pol} \quad (2)$$

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:

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

$$\Delta pK_a^{pol} = b \times (\varepsilon - \varepsilon_{H_2O}) \quad (4)$$

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 в протонированной и непротонированной формах внутри каналов ММС и в растворе указывает на одинаковые значения диэлектрической проницаемости среды в месте нахождения радикалов и, следовательно, что $\Delta pK_a^{pol}=0$.

По завершении титрования силанольных групп с ростом pH^{ext} кривые снова идут параллельно **ГК** (рис.3), что указывает на неизменность Ψ в диапазоне чувствительности радикала. Результаты расчета по формуле (3) приведены в таблице 1. Полученные значения отражают величины электрического потенциала в месте нахождения радикального фрагмента N-O• молекул радикалов, который мы будем обозначать как ϕ_a (рассчитаны по формуле (3) из ΔpK_a^{el} , определяемых на вышеупомянутых параллельных участках кривых ЭПР титрования ММС относительно такового для **ГК**; методика определения ΔpK_a^{el} из кривых титрования приведена в п. 3.2.2).

При pH^{ext} несколько меньших 3,6 (для SBA-15) и 3,4 (для C₁₂MCM-41 и C₁₆MCM-41) параллельность кривых ЭПР титрования НР в этих материалах и **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 относительно **ГК** НР R1 при $f = 10\%$ (рис. 3, б, участок 3) и приведенные в таблице 1

Таблица 1 – Электрический потенциал вблизи отрицательно (φ_{-}) и положительно (φ_{+}) заряженной поверхности каналов ММС

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

Наши результаты полностью согласуются с данными десорбции цитохрома из ММС CNS ($IЭТ=3,7$), где также был сделан вывод, что при pH ниже 4 поверхность ММС приобретает положительный заряд и отталкивает положительно заряженный цитохром. 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) (рис. 3). 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 $ГК$ с другой (рис. 3, а и б) при pH^{ext} меньших 3,6 (для SBA-15) и 3,4 (для C₁₂МСМ-41 и C₁₆МСМ-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} их кривых титрования НР основана на подходе Фромхерца и нашем понимании процессов, протекающих при перезарядке поверхности ММС. Она также может быть применена к другим пористым функционализированным системам.

Значение φ_{-} может быть выведено из выражения (3), а значения ΔpK_a^{el} нами определялось из кривых титрования НР в каналах ММС (рис. 3, 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 $ГК$. Для определения значений электрического потенциала вблизи отрицательно и положительно заряженной поверхности ММС φ_{-} и φ_{+} , соответственно, использовались кривые титрования медленно движущихся молекул радикала $f=F(pH^{ext})$.

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

Для вычисления значения ΔpK_a^{el} , соответствующего электрическому потенциалу вблизи отрицательно заряженной поверхности каналов φ_{-} , нужно (рис.3, б):

– определить расстояние 2 от кривой титрования НР в каналах ММС до $ГК$ 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 *ГК*, 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 *ГК* в месте, где потенциал поверхности равен нулю;
- определить расстояние 3 при значении оси $f=10\%$; вычесть из длины участка 3 длину участка 2.

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

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 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. Поэтому для отрицательно заряженных поверхностей каналов измеренные значения электрического потенциала φ в месте нахождения N-O• фрагментов молекул радикала НР R1, расположенных в приповерхностном слое, для SBA-15 меньше, чем для ММС типа МСМ-41.

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 $a=F(pH^{ext})$. Для удобства сравнения кривых ЭПР титрования, полученных по данным быстро- и медленно движущихся молекул НР, использовали значения параметров a и f , выраженные в процентах (формулы 5 и 1).

$$a, \% = (a - a_{RH^{++}})/(a_R - a_{RH^{++}}) \times 100\%, \quad (5)$$

где a , a_R и $a_{RH^{++}}$ являются значениями параметра a для НР R1 в промежуточной, непротонированной и дважды непротонированной формах, соответственно.

3.3.1 Анализ кривых титрования быстро движущихся молекул НР

Кривые титрования, полученные по данным спектров ЭПР быстро движущихся в шкале времен корреляции ($\tau_c \cong 10^{-11} \div 10^{-10}$ с) НР R1, R2 и R3 как спиновых зондов в SBA-15, C₁₂МСМ-41, C₁₆МСМ-41 по сравнению с *ГК* ЭПР титрования этих НР в водном растворе приведены на рис. 4, а-в. 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 *ГК* НР в растворе, чтобы определить сдвиг относительно этой кривой этого НР (ΔpH). Последующее проецирование соответствующего значения на *ГК* на горизонтальную ось дает значение pH^{loc} (рис. 4, б). 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 *ГК* НР в растворе, чтобы определить сдвиг относительно этой кривой этого НР (ΔpH). Последующее проецирование соответствующего значения на *ГК* на горизонтальную ось дает значение pH^{loc} (рис. 4, б). Экспериментальные данные титрования НР R1÷R3 в ММС, приведенные на рис. 4, использовались для расчета pH^{loc} внутри каналов SBA-15 и C₁₆МСМ-41 в зависимости от pH^{ext} (рис. 5). Отметим, что диапазон pH^{ext} этой зависимости определяется диа-пазоном рН чувствительности НР в водном растворе, который обычно составляет < 2-х единиц рН. Для вышеупомянутых НР

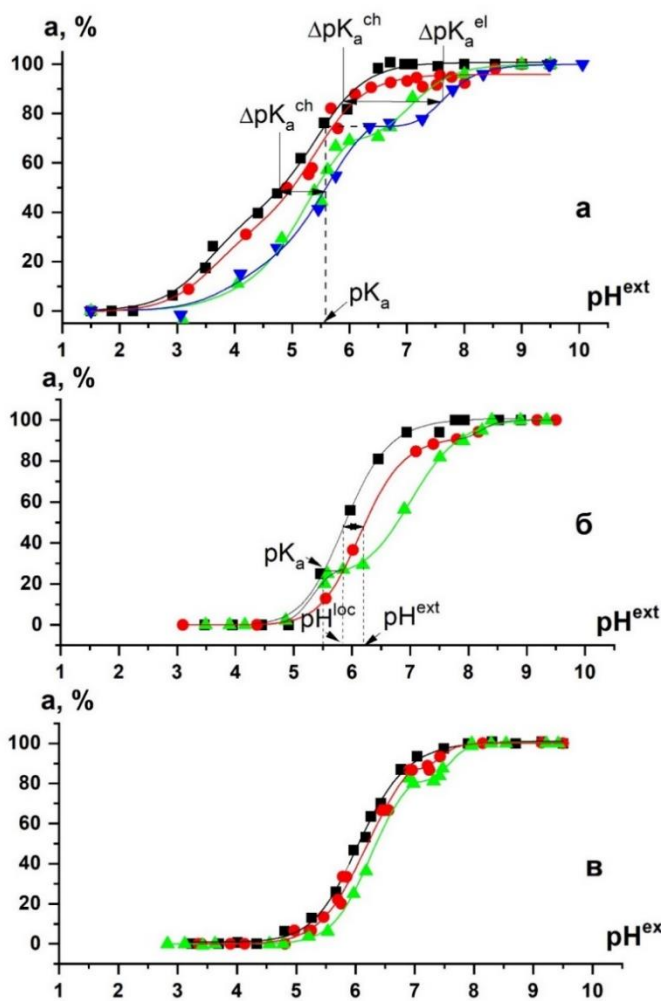


Рис. 4 – Кривые ЭПР титрования НР в водном растворе (■) и в каналах SBA-15 (●), C₁₂MCM-41 (▲), C₁₆MCM-41 (▼) при 293 К: а) R1; б) R2; в) R3. *a*, % определяется по формуле (5).

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 (6) :

$$pK_a^{loc} = pK_a^0 + \Delta pK_a^{channel} + \Delta pK_a^{el} \quad (6)$$

В уравнении (6) 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), 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 (7) или (8) для НР с одной и двумя ионизируемыми группами, соответственно. Данные титрования НР с вышеупомянутыми группами в каналах ММС с горизонтальными участками аппроксимировались по частям двумя кривыми, используя уравнения 9 и 10, соответственно. Далее эти кривые соединялись сплайнами.

он находится в области нейтральных pH^{ext} . Поэтому на рис. 5 приведены 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 pH^{ext} , соответственно (рис.5).

Из рисунка 4 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 pH-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, локализованную внутри каналов, $\Delta G^{channel}$ и (3) вкладом

$$A_{iso} = \frac{A_{iso}(R^{\bullet}) \cdot 10^{(pH-pK_a)} + A_{iso}(R^{\bullet}H^+)}{1 + 10^{(pH-pK_a)}}, \quad (7)$$

$$A_{iso} = \frac{A_{iso}(R^{\bullet}) \cdot 10^{(2pH-pK_{a1}-pK_{a2})} + A_{iso}(R^{\bullet}H^+) \cdot 10^{(pH-pK_{a1})} + A_{iso}(R^{\bullet}H^{++})}{1 + 10^{(pH-pK_{a1})} + 10^{(2pH-pK_{a1}-pK_{a2})}}, \quad (8)$$

где A_{iso} (Гс или %) - средневзвешенные значения констант СТВ дважды протонированных ($R^{\bullet}H^{++}$), протонированных ($R^{\bullet}H^+$) и непротонированных (R^{\bullet}) НР.

$$f = \frac{n_R}{(n_R + n_{RH^+})}, \quad (\text{для НР с одним } pK_a) \quad (9)$$

$$f = \frac{n_R}{(n_R + n_{RH^{++}})}, \quad (\text{для НР с двумя } pK_a) \quad (10)$$

где f – доля непротонированной формы молекул НР, испытывающих медленное движение в суммарном их количестве; n_R , n_{RH^+} , $n_{RH^{++}}$ – доли медленно движущихся молекул НР, находящихся в непротонированной протонированной и дважды протонированной формах. Значение параметра f определялось моделированием экспериментальных спектров НР с одним или двумя pK_a с помощью программы Дж. Фрида и др.

Приведенные на рис. 4 и 5 зависимости 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.

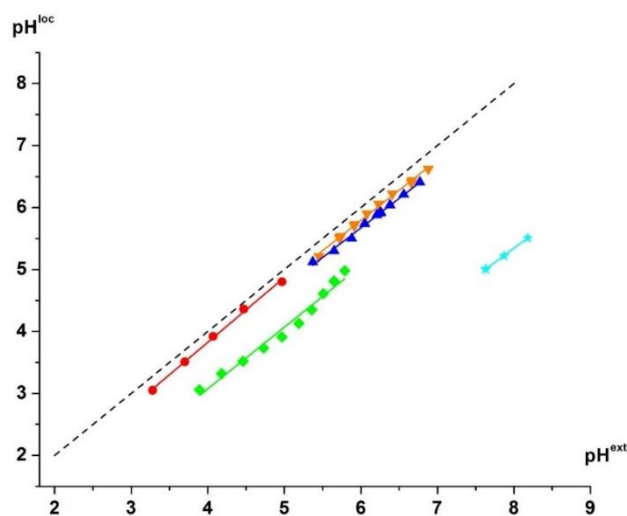


Рис. 5 – Экспериментальные зависимости pH^{loc} от pH^{ext} для SBA-15 и C₁₆MCM-41, полученные из анализа кривых титрования быстродвижущихся молекул НР R1(●), R2(▼), R3(▲) и НР R1 (◆,★), соответственно. Данные были получены из кривых титрования НР в ММС при ионной силе $I = 0,1M$ (рис.4). Пунктирная диагональная линия соответствует ГК, для которой выполняется условие $pH^{loc} = pH^{ext}$.

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. Такой диаметр каналов SBA-15 ($d_{nop} = 8,1$ нм) 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). 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 $pH^{ext} < 6,5$ рис. 4, 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 pH ($\Delta pH > 0$)), обнаруженный для SBA-15, можно объяснить вкладом $\Delta pK_a^{channel} > 0$ в pK_a^{loc} в уравнении (6), 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 растворителя. 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 pH . Сдвиги кривых ЭПР титрования НР для ММС C₁₂МСМ-41 и C₁₆МСМ-41 вправо относительно GK много больше, чем для SBA-15 (рис. 4, \blacktriangle и \blacktriangledown). Такие значительные сдвиги ΔpH указывают на вклад отрицательного электростатического поверхностного потенциала $\Psi(SEP)$, которые чувствует быстро движущийся НР (формулы (3) и (6)).

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 , то pH^{loc} , усредненное во внутреннем объеме канала ММС, будет определяться по формуле:

$$pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH \quad (11)$$

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

$$pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH - \Delta pK_a^{el} \quad (12)$$

В случае МСМ-41 в пределах pH^{ext} 4,8 ÷ 5,4, Ψ (рис. 4, а, б) близок к нулю, и можно рассчитать ΔpH и pH^{loc} в соответствии с ранее описанной процедурой для SBA-15 по формуле (11). Параллельный ход кривых титрования молекул НР внутри каналов этих ММС и во внешнем растворе в этом диапазоне значений pH^{ext} (рис. 4, 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} . Поэтому для определения pH^{loc} для C₁₆МСМ-41 нами были использованы следующие формулы:

- до горизонтального участка использовалась формула (11);
- после горизонтального участка использовали выражение (12).

Для C₁₂МСМ-41 мы не можем вычислить значения pH^{loc} в связи с деформационными искажениями $DЭС$ (подробности в п. 3.3.3).

Кроме установления сдвигов в область больших pH^{ext} , на кривых ЭПР титрования НР в каналах ММС C₁₂МСМ-41 и C₁₆МСМ-41 были обнаружены горизонтальные участки (плато), в пределах которых pH^{ext} возрастает в диапазоне от 5,5 до 7,5 ед. pH в зависимости от используемого НР и ММС (рис. 4, \blacktriangle и \blacktriangledown), 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 pH чувствительности, поэтому горизонтальные участки на кривых ЭПР титрования НР R1, R2 и R3, отвечают разным диапазонам pH^{ext} . Такие горизонтальные участки, очевидно, отсутствуют на GK 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). После завершения титрования силанольных и силандиольных функциональных групп кривые титрования НР в ММС снова идут параллельно GK (см. рисунок 4). 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) и (6). Проецируя середину горизонтальных плато на GK НР в водном растворе, а затем на горизонтальную ось (pH^{ext}), можно определить кажущиеся pK_a функциональных групп. Пример такой процедуры для $C_{12}MCM-41$, показанный на этом рисунке пунктирными линиями, дает $pK_{a1}=5,58\pm 0,12$, соответствующие поверхностным силанольным группам (pK_{a1} , таблица 2). Та же процедура была применена к другим плато, представленным на рис. 4. 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 (6).

При титровании НР R3 не наблюдалось горизонтального участка, отражающего титрование этих групп (рис. 4, в), поскольку значение $pK_a \approx 5,58$ выходило за пределы диапазона чувствительности к изменениям значений pH этого молекулярного зонда. 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 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. 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) и (6)). Действительно, используя медленно движущиеся НР, иммобилизованные на поверхности канала, как показано в п.3.2, было найдено, что отрицательный заряд поверхность канала приобретает выше $pH^{ext} \approx 5,5$. 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 (рисунок 4, 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 2). Значения pK_{a2} этих групп для $C_{16}MCM-41$ не измерялись.

Таблица 2 – pK_a поверхностных силанольных (pK_{a1}) и силандиольных (pK_{a2}) функциональных групп, определенных из ЭПР спектров быстродвижущихся НР в водной фазе канала ММС^а и медленно движущихся НР, иммобилизованных вблизи поверхностей их каналов^б, в сравнении с литературными данными для значений pK_a поверхностных групп микрочастиц кремнезема.

ММС	Диаметр каналов, $d_{nop} \pm 0,1$, нм ^д	$pK_{a1} \pm 0,12$	$pK_{a2} \pm 0,13$
$C_{12}MCM-41$	2,3	5,50 ^а ; 5,62 ^б	6,75 ^а , n/a ^б
$C_{16}MCM-41$	3,2	5,58 ^а ; 5,62 ^б	n/a ^а , n/a ^б
SBA-15	8,1	n/a ^а , 5,25 ^б	6,80 ^а , n/a ^б
Силикаты ^с		(3,50÷4,70) \pm 0,17	(6,2÷6,8) \pm 0,07

^б Данные ЭПР титрования, представленные [19]; ^сСправочные данные для микрочастиц диоксида кремния, представленные ^ддля SBA-15 $\Delta pK_a^{el} \approx 0$, так как было обнаружено горизонтального участка (плато) на кривой титрования НР, хотя его поверхность содержит функциональные группы (рис. 4, ●) в связи с эффективным экранированием Ψ противоионами в случае измерений с помощью быстродвижущихся НР, локализованных далеко от поверхности из-за большего диаметра канала. ^еИстинные значения pK_a^0 для R1, R2 и R3 в водных растворах с $I = 0,1$ приведены вместе со структурами на с.10.

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.

Методика, основанная на анализе ЭПР спектров и кривых ЭПР титрования быстродвижущихся НР, имеет преимущества в определенных случаях в связи с простотой анализа данных в связи с получением параметров ЭПР спектра быстродвижущихся НР из самого ЭПР спектра, лучшей чувствительностью к изменению концентрации для быстродвижущихся НР, дающих триплет узких линий по сравнению с медленно движущимися НР, дающими анизотропные спектры с широкими линиями, а также применимостью НР в качестве молекулярных зондов, которые локализуются далеко от поверхности каналов и, следовательно, не являются чувствительными к свойствам поверхности. 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.

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

Как было сказано выше, для расчета ΔpK_a^{el} из кривых титрования медленно движущихся НР в ММС (рис. 3, а), были определены сдвиги кривых ЭПР титрования НР. $\Delta pK_a^{channel}$ определяется из сдвига между кривыми ЭПР титрования НР R1 в наноканалах и в водных растворах в диапазоне $pH^{ext} < 5,5$, когда поверхность электронейтральна, т.е. в ИЭТ. 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 ГК НР до появления горизонтального плато. Сдвиг кривых перед плато обозначен как ΔpK_a^{ch} и равен $\approx 0,83$ (таблица 3). Это значение больше, чем ΔpK_a^{ch} , измеренного из кривых ЭПР титрования НР в наноканалах SBA-15, равного $\approx 0,2-0,3$, поскольку $C_{12}MCM-41$ и $C_{16}MCM-41$ имеют каналы меньшего диаметра по сравнению с таковыми для SBA-15. $\Delta pK_a^{ch} + \Delta pK_a^{el}$ измеряется из сдвига кривых ЭПР титрования НР, идущих выше горизонтального плато, а разность $((\Delta pK_a^{ch} + \Delta pK_a^{el}) - \Delta pK_a^{ch})$ позволяет определить ΔpK_a^{el} , а далее по уравнению (3) рассчитать потенциал, ϕ_a , создаваемым быстродвижущимися молекулами НР, диффундирующими в объем каналов.

Как известно, каналы ММС имеют гексагональные или закругленные гексагональные сечения, которые приобретают окончательные размеры и форму при прокаливании. Поэтому круглые сечения представляются хорошими геометрическими моделями для исследуемых нами каналов. Предполагается, что длина каналов сопоставима с размерами (диаметром) частиц, 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. 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:

$$\frac{d^2\varphi(r)}{dr^2} + \frac{1}{r} \frac{d\varphi(r)}{dr} = \frac{2c_0F}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \sinh\left(\frac{F\varphi(r)}{RT}\right), \quad (13)$$

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

$$\left. \frac{d\varphi(r)}{dr} \right|_{r=0} = 0 \quad (14)$$

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. Для осуществления численного интегрирования уравнения ПБ использовали специальное программное обеспечение для решения обыкновенных дифференциальных уравнений Matlab ODE. В данной программе для решения уравнения (13) были сделаны следующие подстановки:

$$y = \frac{F}{RT} \varphi, \quad x = \chi \times r, \quad \text{где } \chi = \sqrt{\frac{c_0 2F^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT}}, \quad (15)$$

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

Численные значения электростатического потенциала $\varphi(r)$, приведенные в пункте 3.2 были вычислены из кривых титрования медленно движущихся НР, иммобилизованных на поверхности каналов. Используя такие НР-зонды, были измерены значения φ_a на расстоянии d от поверхности каналов от канала. Электростатический потенциал быстро движущихся НР, обозначенный как $\langle \varphi(r) \rangle$, предполагал выполнение условий быстрого обмена для спектров ЭПР этих НР. $\varphi_a = \langle \varphi(r) \rangle$ было определено как среднее значение радиально взвешенного потенциала $\varphi(r)$ функцией распределения концентрации зонда. Для гомогенного распределения зонда внутри канала радиальная функция распределения определяется по формуле:

$$P(r) = 2r / (d_{\text{пор}}/2 - d - l)^2 \quad (16)$$

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_a не является одним из стандартных граничных условий для уравнения ПБ, таких как, например, значение $\varphi(r)$ в определенной локализации радиального сечения канала, а является средним значением потенциала, вычисленным по всему доступному для быстрого движения НР объему канала ММС.

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.

В таблице 3 приведены экспериментальные значения $\varphi_a = \langle \varphi(r) \rangle$ и φ_d , используемые в качестве граничных условий для решения уравнения ПБ. 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 (рис. 6). В идеале кривые должны совпадать, если теория соответствует эксперименту. Принимая во внимание типичные длины связей и размеры молекул НР, мы полагаем, что иммобилизованные молекулярные зонды (НР) локализованы на внешней стороне слоя Штерна на расстоянии $d \approx 0,3$ нм (точнее 0,28 нм) от поверхности. Из-за практически свободного вращения, наблюдаемого для быстро движущегося НР по данным спектров ЭПР, среднее ближайшее расстояние между быстро движущимися 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), вплотную прилегающих к заряженной поверхности ММС и создающих обкладку конденсатора. Установленное нами расстояние N-O[•] фрагмента от поверхности, равное 0,3 нм, указывает, на тангенциальное расположение молекулы радикала вдоль поверхности, на прилегание к ней.

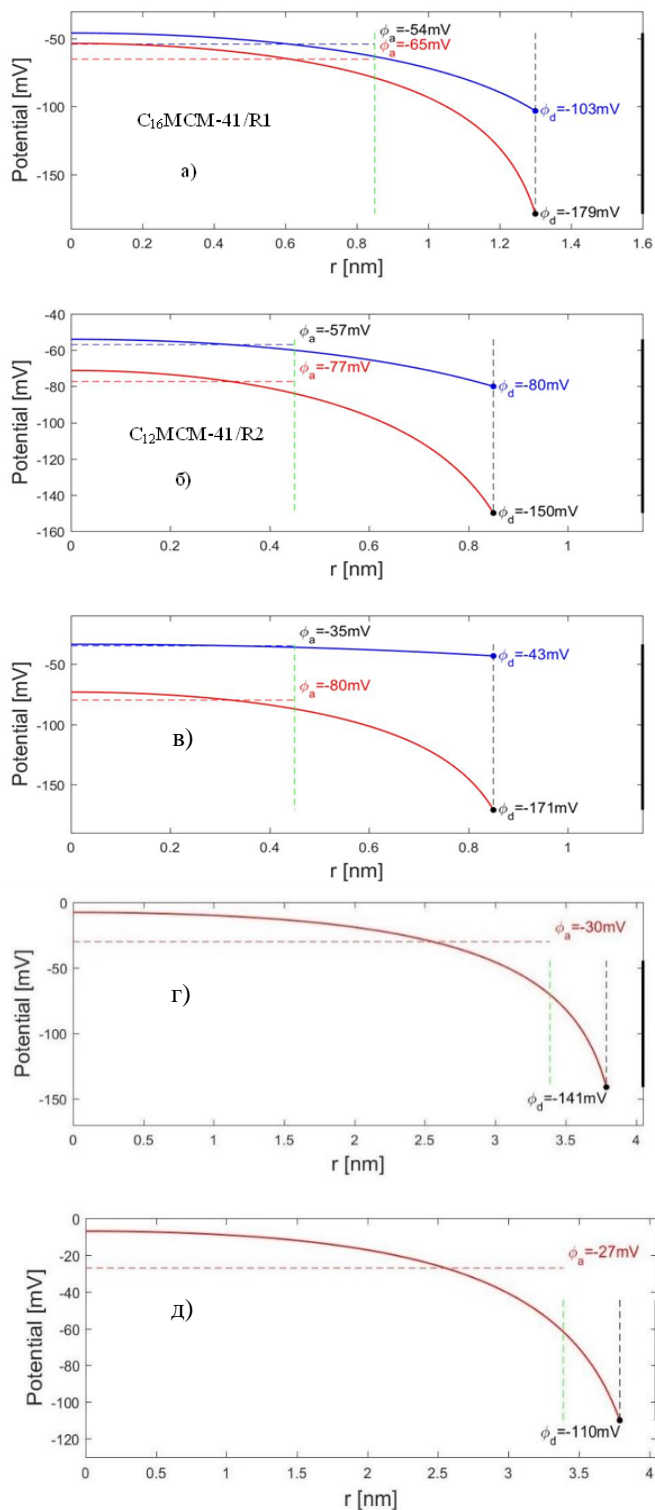
В таблице 3 приведены экспериментальные значения $\varphi_a = \langle \varphi(r) \rangle$ и φ_d , используемые в качестве граничных условий для решения уравнения ПБ. Для каждой из комбинаций диаметр пор/НР были рассчитаны два набора радиальных профилей $\varphi(r)$ - один с использованием φ_a и другой – с применением φ_d (рис. 6). В идеале кривые должны совпадать, если теория соответствует эксперименту.

Таблица 3 – Экспериментальные значения электростатических потенциалов, определенных с использованием кривых ЭПР титрования быстро движущихся 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} , $\pm 0,1$	$\varphi_a = \langle \varphi(r) \rangle \pm 6$, мВ	$\varphi_d \pm 6$, мВ
C ₁₂ МСМ-41	2,3 \pm 0,1	R1	2,0 \div 6,5	0,83	0,60	-35	-171
		R2	4,5 \div 7	0,40	0,98	-57	-150
C ₁₆ МСМ-41	3,2 \pm 0,1	R1	2,0 \div 6,5	0,83	0,93	-54	-179
SBA-15	8,1 \pm 0,1	R1	2,0 \div 6,5	0,2 \div 0,3	0	0	-110
		R2	4,5 \div 7	0,2 \div 0,3	0	0	-141

Значения φ_d и φ_a были определены из сдвигов медленно и быстро движущихся НР относительно ГК по формуле (3).

Ход кривых, выделенных синим и красным цветами, на рисунке 6 показывает, что, принимая φ_a и φ_d в качестве одного из граничных условий уравнения ПБ (второе всегда задается уравнением 14), 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 $\phi_d = -103$ мВ будет на 40 % меньше экспериментального $\phi_d = -179 \pm 6$ мВ. Это вполне объяснимо, так как функция $\phi(r)$ при высоких значениях потенциала (>100 мВ) стремительно возрастает с расстоянием от центра канала, особенно вблизи поверхности ММС.

Рисунок 6 – 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 быстродвижущихся 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, ММС/НР), рассчитываются два набора профилей. Первый (синие кривые) рассчитан с использованием экспериментального граничного условия, заданного $\phi_a = \langle \phi(r) \rangle$ - 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, $SBA-15$ /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.

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 $S_{16}MCM-41$ со средним диаметром пор $d_{пор} = 3,2 \pm 0,1$ нм, по-видимому, находятся в разумном согласии с классической теорией ПБ, 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

$$\frac{1}{2}d_{пор} \times \chi^{-1} > 4, \quad (17)$$

где $1/2 d_{пор}$ - радиус пор (каналов), а χ^{-1} - дебаевская длина. Это условие в полной мере выполняется для $SBA-15$ ($\chi^{-1} = 0,98$ нм из уравнения (15), $d_{пор} = 8,1 \pm 0,1$ нм). Действительно, экспериментально измеренное $\varphi_a \approx 0$ мВ полностью согласуется с теорией ПБ (таблица 3).

Каналы с меньшими диаметрами, такими как для $S_{12}MCM-41$ ($d_{пор} = 2,3 \pm 0,1$), являются наиболее критичными для классического уравнения ПБ, потому что влияние φ_d на φ_a ослабевает с уменьшением $d_{пор}$. На рисунках 6, б и в показаны радиальные распределения (профили) $\varphi(r)$, рассчитанные по экспериментальным данным для двух молекулярных зондов HP 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 HP R1 значения $\varphi_d = -171$ мВ, вычисленное $\varphi_a = -80$ мВ по абсолютной величине значительно выше экспериментально измеренного значения, равного -35 ± 6 мВ (рис.6, в и таблица 3). Подобное расхождение особенно заметно, поскольку для $S_{16}MCM-41$ со схожими свойствами поверхности, измеренные экспериментальные значения φ_d и φ_a , находятся в тесном согласии с уравнением ПБ. $S_{12}MCM-41$ и $S_{16}MCM-41$ отличаются только размерами каналов. $S_{12}MCM-41$ имеет диаметр каналов на примерно 30% меньше такого для ММС $S_{16}MCM-41$. Действительно, при выполнении условия:

$$\frac{1}{2}d_{пор} \times \chi^{-1} \leq \frac{3}{2} \quad (18)$$

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 $S_{16}MCM-41$. Исходя из вышеотмеченного факта о не совпадении значений электрического потенциала на оси канала ММС $S_{12}MCM-41$, полученных с использованием кривых титрования быстро и медленно движущихся молекул HP, мы можем сначала определить величину $\chi \times r$, а затем по формуле (15) найти концентрацию электролита в приповерхностном слое. Расчеты показали, что значение χ в случае деформированного $ДЭС$ равно 2,2789, а концентрация

ионов K^+ равна 0,5 моль/л. Мы объясняем отклонение результатов для ММС $S_{12}MCM-41$ 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 $S_{12}MCM-41$, и можно будет применять методику измерения pH^{loc} как для $S_{16}MCM-41$, не представляется возможным в виду отсутствия в нашем распоряжении ММС с размерами каналов в вышеуказанном диапазоне.

В главе 4 приведены результаты исследования ММС, модифицированных гетероатомами Al и В, которые вводились в силикатный каркас материалов на стадии синтеза, а также изучено влияние различного количества вышеупомянутых введенных атомов (Al для $S_{16}MCM-41$ и SBA-15) и (В для $S_{16}MCM-41$), на pH^{loc} в образцах с разным размером пор.

Исследование электроповерхностных и кислотно-основных свойств образцов ММС, допированных гетероатомами Al и В, проводилось с помощью НР R1, так как он обладает достаточно большим диапазоном чувствительности, в том числе при низких значениях pH (структуры НР с параметрами, с.10). А это значит, что с его помощью можно исследовать перезарядку поверхности сит в кислой области. Спектры молекул радикала в каналах замещенных сит, так же как для немодифицированных образцов, представляют собой суперпозицию изотропного и анизотропного сигналов (рис. 1). В кислых средах происходит разрушение поверхности алюминий замещенных сит и вымывание алюминия, поэтому проводить исследования алюминий замещенных ММС при значении $pH < 3$ было невозможно. Для бор замещенных образцов такого ограничения не было, и исследования проводились во всей зоне чувствительности НР R1.

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

В результате титрования НР R1 в каналах как исходных 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 7-9). Параметры a и f определялись по формулам 5 и 1.

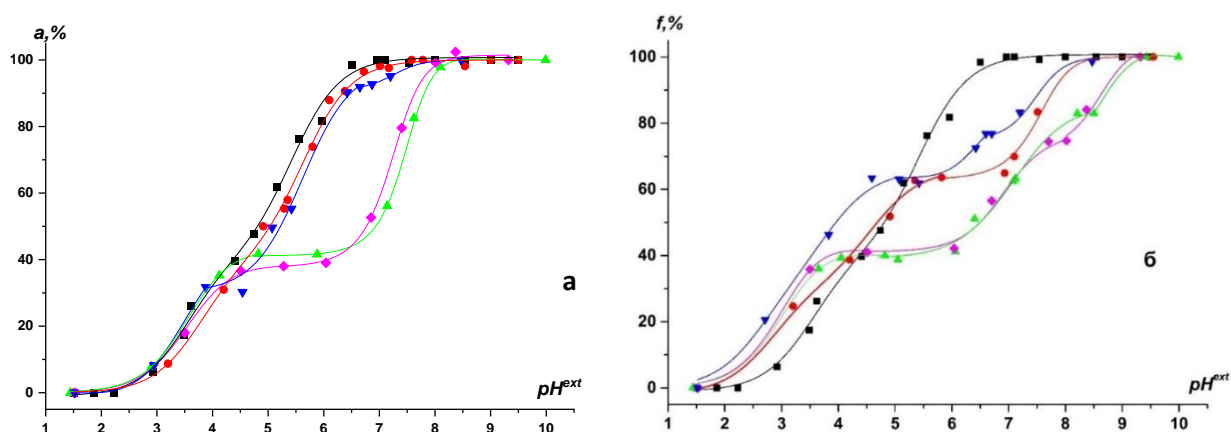


Рисунок 7 – Кривые ЭПР титрования НР R1 в водном растворе (■) и в каналах : немодифицированного ММС SBA-15 (●) и модифицированных ММС при соотношениях Si/Al = 23 (Al (23)SBA-15) (▲), 46 (Al (46)SBA-15) (◆) и 92 (Al (92)SBA-15) (▼); а) построенные по данным спектров ЭПР быстро движущихся НР в SBA-15; б) построенные по данным спектров ЭПР медленно движущихся НР в SBA-15.

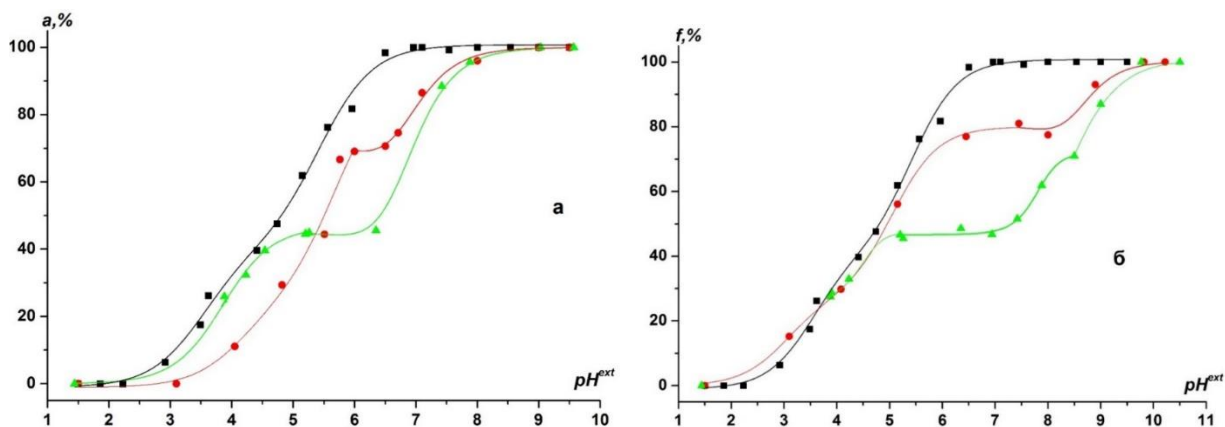


Рисунок 8 – Кривые ЭПР титрования HP R1 в водном растворе с $I = 0,1$ (■), в каналах исходных ММС $C_{12}MCM-41$ (●), в каналах модифицированного ММС при соотношении Si/Al = 23 (Al(23) $C_{12}MCM-41$) (▲), а) построенные по данным спектров ЭПР быстро движущихся HP в $C_{12}MCM-41$, б) построенные по данным спектров ЭПР медленно движущихся HP в $C_{12}MCM-41$.

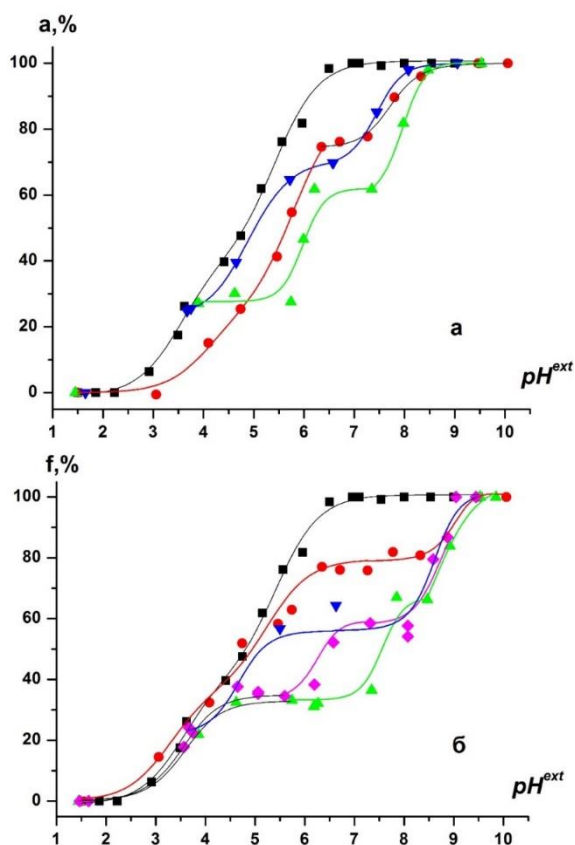


Рисунок 9 – Кривые ЭПР титрования HP R1 в водном растворе с $I = 0,1$ (■), в каналах: исходных ММС $C_{16}MCM-41$ (●) и модифицированных ММС при соотношениях Si/Al = 23, Al(23) $C_{16}MCM-41$ (▲), 46 (Al(46) $C_{16}MCM-41$) (◆) и 92 (Al(92) $C_{16}MCM-41$) (▼); а) построенные по данным спектров ЭПР быстро движущихся HP в $C_{16}MCM-41$, б) построенные по данным спектров ЭПР медленно движущихся HP в $C_{16}MCM-41$.

Из рисунков 7-9 видно, что на всех кривых ЭПР титрования HP в каналах Al-содержащих ММС имеются горизонтальные участки. Эти участки мы связываем с процессом титрования функциональных групп допированных гетероатомами Al ММС. Однако, в отличие от исходных образцов, на большинстве кривых HP в таких ММС, мы наблюдаем два горизонтальных участка (плато). Появление двух функциональных групп с различными значениями pK_a , отличными от значений pK_a силанольных групп исходных образцов, мы связываем с введением в силикатный каркас гетероатомов. мы предполагаем, что функциональными группами поверхности с двумя разными pK_a являются исключительно силанольные группы, расположенные на различном расстоянии от атомов алюминия. Из литературных данных известно, 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. Сдвиг вниз горизонтального участка на кривых титрования HP R1 в допированных гетероатомами ситах указывает на уменьшение pK_a функциональных групп, допированных алюминием образцов по сравнению с pK_a исходных образцов, то есть на рост брэнстедовской кислотности силанольных групп (Si-

ОН). Это согласуется с данными полученными исследователями методом ^{29}Si MAS NMR, которые проводили сопоставление химических сдвигов.

Протяженность горизонтальных участков (плат) на кривых ЭПР титрования HP R1 различна и зависит от количества введенных гетероатомов Al, причем длина нижнего горизонтального участка на всех кривых титрования увеличивается с ростом количества их количества (с уменьшением соотношения Si/Al). Как бы происходит «превращение» одного горизонтального участка в другой с увеличением содержания гетероатомов Al. Появление нижнего горизонтального участка связано с процессом титрования силанольных групп, расположенных вблизи от гетероатомов и испытывающих их непосредственное влияние, а другого (верхнего) – с титрованием удаленных от гетероатомов силанольных групп, испытывающих общее изменение заряженности матрицы и перераспределения электронной плотности. На кривых титрования медленно движущихся молекул HP в каналах ММС типа SBA-15 (см. рисунок 7, б) суммарная протяженность горизонтальных участков возрастает с увеличением содержания алюминия (от исходного немодифицированного образца к образцам с наибольшим содержанием этих атомов). 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.

Для кривых ЭПР титрования медленно движущихся молекул HP R1 в каналах ММС типа MCM-41 (см. рисунки 8-9, 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 MCM-41, исследованных в работе, указывает, по-видимому, на неравномерное распределение атомов Al в их матрице, при котором в гидратированном образце ММС один атом 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.

4.1.1 Анализ кривых титрования быстродвижущихся молекул HP в Al-содержащих ММС

Для Al-содержащих образцов ММС $\text{C}_{12}\text{MCM-41}$, $\text{C}_{16}\text{MCM-41}$ и SBA-15 наблюдается уменьшение pK_a силанольных групп, расположенных поблизости и в удалении от атомов Al по сравнению с исходными материалами (рисунки 7-9, а), так как все горизонтальные участки (плата) на кривых ЭПР титрования HP в допированных Al образцах находятся ниже соответствующих участков (плат) для исходных образцов. Кривые титрования HP R1 в $\text{AlC}_{12}\text{MCM-41}$, $\text{AlC}_{16}\text{MCM-41}$ и AlSBA-15 при низких pH^{ext} (меньших pH^{ext} , соответствующих началу первого горизонтального участка (плата)), идут ближе к ГК, чем кривая для исходных образцов (рис. 7-9, а). Следовательно, значение pH^{loc} становится большим, чем для исходного 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.

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 исходных материалов. При $pH^{ext} < 3$, pH^{loc} для Al-содержащих ММС не изменяется в ряду $C_{12}MCM-41 \approx C_{16}MCM-41 \approx SBA-15$ при одинаковом pH^{ext} . Следовательно, с увеличением диаметра каналов образцов, допированных гетероатомами Al, не происходит изменения pH^{loc} .

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

Из рисунков 8-9, б видно, что кривые ЭПР титрования медленно движущихся НР R1 на поверхности каналов ММС $C_{12}MCM-41$ и $C_{16}MCM-41$, допированных гетероатомами Al, сдвинуты вправо относительно градуировочной кривой (*ГК*) и кривой для исходных образцов. Это говорит о том, что даже небольшое количество введенных атомов Al приводит к повышению отрицательного заряда поверхности по сравнению с исходными образцами. Для AlSBA-15 при любом количестве введенного алюминия (даже небольшого количества как в образце с (Si/Al=92)) при значениях $pH^{ext} < 4,5 \sim 5$, как и в случае исходного ММС, характерен положительный заряд поверхности. Об этом свидетельствует сдвиг кривых ЭПР титрования медленно движущихся НР R1 влево относительно градуировочной кривой (*ГК*) НР R1 (рис. 7, б). В отличие от исходного образца SBA-15, положительный заряд поверхности Al-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 Si/Al=92 к Si/Al=46) незначительно снижает положительный заряд поверхности SBA-15 (таблица 4), и, одновременно, приводит к уменьшению pH^{ext} от 5 до 4,5, при котором поверхность каналов начинает заряжаться отрицательно (см. рис. 7, б). Из литературных данных следует, что 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.

По данным кривых ЭПР титрования были определены (таблица 4): 1 – Электрический потенциал вблизи поверхности, создаваемый поверхностью в месте расположения медленно движущихся молекул НР в ММС, связанный с введением гетероатомов ($\varphi_{ат}$); значения $\varphi_{ат}$ соответствуют электрическому потенциалу каналов до начала титрования силанольных групп, и связаны непосредственно с присутствием алюминат ионов в матрице ММС и создаваемыми ими брэнстедовскими кислотными центрами. 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 ($\varphi_{общ}$). 4 – Электрический потенциал вблизи положительно заряженной поверхности ($\varphi_{10\%}$), определяемый по сдвигу кривых титрования НР в допированных гетероатомами ММС относительно *ГК* при $f = 10\%$ (на уровне 10% кривых титрования медленно движущихся НР). Так как образцы ММС SBA-15 имеют достаточно крупные поры, то потенциал на оси канала для них равен нулю (глава 3). Значения $\varphi_{общ}$ отражают потенциал поверхности ММС, возникающий в результате титрования всех активных центров исходных ММС. Из-за высокой кислотности поверхности Al-содержащих образцов ММС и вымывания алюминия при низких величинах pH^{ext} значения $\varphi_{общ}$ для них не были определены.

Таблица 4 – Электрические потенциалы, определенные в месте нахождения N-O• группы HP R1, испытывающего медленное движение.

ММС	$\varphi_{общ.}$ мВ	Силанольные группы			$\varphi_{ат., \pm 6}$ мВ	$\varphi_{10\%}$, мВ
		$\varphi_{\Sigma, \pm 6}$ мВ	$\varphi_{1 \text{ плато}, \pm 6}$ мВ	$\varphi_{2 \text{ плато}, \pm 6}$ 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.

4.2 Анализ кривых титрования HP в ММС C₁₆MCM-41, допированном атомами В

Введение атомов В в каркас C₁₆MCM-41 также заряжает поверхность положительно. Положительный заряд поверхности бор содержащих образцов C₁₆MCM-41 обусловлен не введением гетероатома, как для алюминий содержащих SBA-15, а постепенным протонированием поверхности. Расположение атомов Al в каркасе сита типа SBA-15 и В в C₁₆MCM-41 более равномерно, по сравнению с поверхностным расположением алюминия в ситах типа MCM-41. Введение алюминат ионов оказывает более сильное влияние на кислотные свойства всех силанольных групп (как удаленных, так и близко расположенных к введенным атомам заместителей), чем введение тех же самых количеств борат ионов. Частично это обусловлено различиями в распределении алюминат и борат ионов в матрице сит.

4.3 Методика расчета потенциала Штерна и кислотности внутри каналов

По причине того, что образцы ММС AlSBA-15, также как и исходные ММС имеют достаточно крупные поры $d = 8,1$ нм, потенциал на оси каналов для них равен нулю. Поэтому в случае ММС SBA-15, допированных Al, может быть применена стандартная методика определения pH^{loc} с использованием формул (11) и (12). Для AlC₁₂MCM-41 измерение локальных значений кислотности не представлялось возможным по той же причине, по которой невозможно применить методику для исходного образца вследствие образования деформированного ДЭС (глава 3). Из-за заряженности поверхности образцов ММС AlC₁₆MCM-41 нет значения pH^{ext} кривых ЭПР титрования, соответствующего $\varphi_{общ} = 0$ В. Поэтому принятый для исходных ММС C₁₆MCM-41 подход для измерения локального значения кислотности (pH^{loc}) (глава 3, раздел 3.3.2) не приемлем.

Для того, чтобы разработанный метод был универсальным и позволял определить pH^{loc} и для допированных гетероатомами и для исходных образцов ММС был разработан следующий расчетный алгоритм. Из графиков медленного движения определялись величины ΔpK (рисунок 3, б) и по формуле (3) находились значения потенциала φ_d , создаваемого поверхностью в месте расположения N-O• фрагмента медленно движущихся молекул радикала R1 на расстоянии d от поверхности каналов, равным $\approx 0,3$ нм, определенным в главе 3 (таблица 3). Затем, используя программное

обеспечение Matlab ODE и функцию 'bvp4c', которая служит для решения граничных задач, решали уравнение Пуассона-Больцмана (13) и находили φ_a - среднее значение потенциала, вычисленные по всему доступному объему канала ММС для быстро движущихся НР. Этот потенциал соответствовал определенному значению потенциала вблизи поверхности φ_a на расстоянии d от поверхности каналов. Далее были найдены значения ΔpK_a^{el} соответствующие быстро движущимся 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 исходного немодифицированного $C_{16}MCM-41$ (глава 3):

– до горизонтального плато использовалась стандартная методика с определением $pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH$, формула (11);

– после горизонтального плато использовалась формула $pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH - \Delta pK_a^{el}$, формула (12);

2) для ММС, допированных гетероатомами А1 и В:

– до первого горизонтального плато, когда на сдвиг кривой титрования оказывает влияние только введение гетероатомов, используется выражение (19):

$$pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH - \Delta pK_a^{el_{am}} \quad (19)$$

– после первого горизонтального плато, когда на сдвиг кривой помимо гетероатомов оказывает влияние процесс титрования функциональных групп, расположенных вблизи гетероатомов применяется формула (20)

$$pH^{loc} = pH - \Delta pH - \Delta pK_a^{el_{плато}} - \Delta pK_a^{el_{am}} \quad (20)$$

– 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 (21):

$$pH^{loc} = pH^{ext} - \Delta pH - \Delta pK_a^{el_{\Sigma}} - \Delta pK_a^{el_{am}}, \quad (21)$$

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 GK до первого горизонтального участка и расстоянием между кривой титрования исходного образца и GK , при котором потенциал поверхности равен нулю. Для исходных ММС $\Psi = 0$ и $\Delta pK_a^{el_{am}} = 0$.

В результате проведенных расчетов определены pH^{loc} для заряженных поверхностей исходного и модифицированных атомами А1 и В ММС $C_{16}MCM-41$, которые представлены в виде графиков зависимости pH^{loc} от pH^{ext} на рисунке 10. Рассчитанные значения аппроксимировались методом наименьших квадратов участками прямых, параллельных GK . Было найдено, что отклонения экспериментальных точек от прямых не превышают 0,1 единицы pH , что соответствует установленной ранее (глава 3) точности измерения pH^{loc} . Значения pK_a силанольных групп как исходных ММС $C_{16}MCM-41$, так и ММС, допированных гетероатомами А1 и В были определены из зависимости на рис.10. Для допированных А1 и В образцов $C_{16}MCM-41$ значения pK_a силанольных групп, расположенных вблизи (pK_{a1}) и в удалении (pK_{a2}) от гетероатомов представлены в таблице 5.

Основанием для подобной обработки экспериментальных точек послужили результаты измерения pH^{loc} для исходного ММС типа SBA-15, диаметр каналов которого так велик, что на его оси электрический потенциал (φ_a), создаваемый заряженной поверхностью каналов, равен нулю. В случае модифицированных $C_{16}MCM-41$ из-за влияния потенциала поверхности на pH^{loc} прямое измерение pK_a силанольных групп из кривых титрования быстро движущихся молекул радикала, как для SBA-15 (рис. 4, б),

становится невозможным. Поэтому pK_a силанольных групп были определены из зависимости pH^{loc} от pH^{ext} (рис. 10).

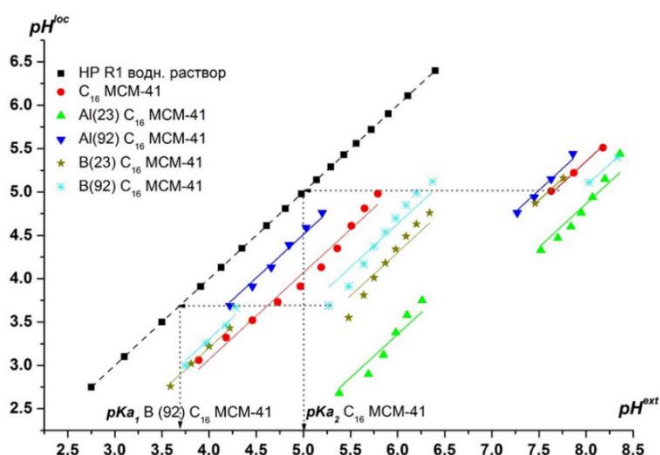


Рисунок 10 – Зависимости pH^{loc} от pH^{ext} исходного ММС $C_{16}MCM-41$ и ММС, допированных атомами Al и В ($Al(23) C_{16}MCM-41$ и $Al(46) C_{16}MCM-41$) и В ($B(23) C_{16}MCM-41$ и $B(46) C_{16}MCM-41$) по данным HP R1 при 293 К. Пунктирная диагональная линия соответствует экспериментальным точкам ГК (■), для которой выполняется условие $pH^{loc} = pH^{ext}$.

Таблица 5 – Значения pK_a силанольных групп исходных ММС $C_{16}MCM-41$ и ММС, допированных гетероатомами Al и В

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

Для модифицированных образцов $C_{16}MCM-41$ значения pK_a силанольных групп, расположенных вблизи (pK_{a1}) и в удалении (pK_{a2}) от гетероатомов представлены в таблице 5. Известно, что введение в стенки алюминат и борат ионов усиливает кислотные свойства активных центров поверхности сит. Именно это и отражают определенные из зависимости pH^{loc} от pH^{ext} значения pK_a силанольных групп, расположенные вблизи и в удалении от гетероатомов. Прямые измерения pK_a , как для SBA-15, приводили к разнонаправленному влиянию введения Al и В. В результате, разработанная методика для определения локальных значений pH^{loc} и pK_a функциональных групп исходных немодифицированных ММС, была доработана и стала универсальной методикой, применимой для любых пористых систем, включая мезопористые молекулярные сита с введенными гетероатомами элементов.

В главе 5 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 рН-чувствительных нитроксильных радикалов (НР) как спиновых зондов и меток.

5.1 Кислотно-основные равновесия, заряд и потенциал вблизи поверхности оксидов алюминия, кремния, титана и циркония и систем на их основе

Сопоставление кривых ЭПР титрования быстро движущихся НР R1 и R3 в порошковых и мембранных $\gamma - Al_2O_3$, $\alpha - Al_2O_3$, а также в BS-50 SiO_2 -геле и ксерогелях

TiO₂, SiO₂ и ZrO₂ с ГК этих НР (рис.11) 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. Было найдено, что с увеличением I с 0,1 до 3 кажущиеся pK_a НР увеличиваются на $0,5 \div 0,7$ как в водных растворах, так и внутри ионитов и мембран на основе анодного оксида алюминия (ААО мембран) с диаметрами пор-каналов от 18 до 223 нм.

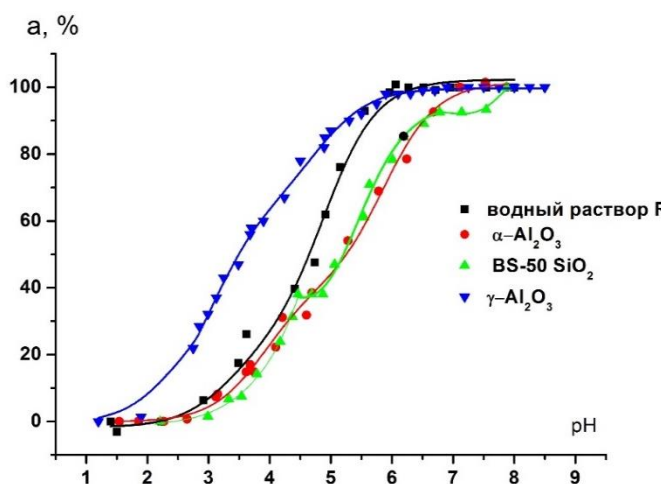


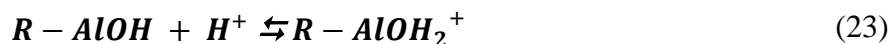
Рисунок 11 – Кривые ЭПР титрования НР R1 в водном растворе с $I = 0,1$ и в порах неорганических оксидов, $a = \frac{A_{iso} - A_{iso}(RH^{++})}{A_{iso}(R) - A_{iso}(RH^{++})} \times 100\%$ (5), a – безразмерная константа сверхтонкого расщепления, а $A_{iso}(R)$ и $A_{iso}(RH^{++})$ – параметры константы в Гс для НР R1 в непротонированной и дважды протонированной форм с $n=++$, соответственно.

Диссоциация кислотных функциональных групп гидрогелей и ксерогелей SiO₂, TiO₂ и ZrO₂,

например, силанольных



вызывает сдвиг кривых титрования вправо. 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. Аналогичным образом мы можем утверждать, что связывание ионов H^+ поверхностью Al₂O₃ 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.

Различия в строении поверхности γ -Al₂O₃ и α -Al₂O₃, возникающие при прокаливании γ -Al₂O₃ до температур выше 1000 °С хорошо известны и сводятся к формированию структуры корунда, на поверхности которого присутствуют только анионы кислорода. Ими и определяется отрицательный заряд поверхности α -Al₂O₃ (рис.11).

Основываясь на методике определения pH^{loc} из кривых титрования в водном растворе НР (ГК) и в порах (каналах) материалов (главы 3 и 4), 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 (таблица 6). Меньшие значения pH^{loc} по сравнению с pH^{ext} для всех изученных образцов отражают факт сдвига кривых титрования НР R1 в их фазе вправо относительно ГК, а большие - влево, аналогично показанным для SiO₂ и γ -Al₂O₃ на рис. 11, соответственно.

Таблица 6 – Значения pH^{ext} и соответствующие им pH^{loc} для исследованных неорганических оксидов, определенных с использованием НР R1 из их кривых ЭПР титрования (рис.11, 12, 13 и другие, приведенные только в диссертации)

Образец	$pH^{ext} \pm 0,01$ раствора НР R1 над образцом после установления равновесия	$pH^{loc} \pm 0,1$, определенный из ГК НР R1
БС-50 SiO ₂	6,00	5,50
α - Al ₂ O ₃	6,00	5,00
α - Al ₂ O ₃ (мембрана ААО-4) с $d_{nop} = 18$ нм	6,00	5,65
γ - Al ₂ O ₃	4,00	4,80
γ - Al ₂ O ₃ (ААО-1 мембрана с $d_{nop} = 223$ нм)	4,50	6,00
TiO ₂ ксерогель	6,00	5,50
SiO ₂ ксерогель	6,00	5,70
ZrO ₂ ксерогель	6,00	5,00
КМ SiO ₂ (58%): (ПЦ) (42%)	3,35	3,50
Ксерогель SiO ₂ , модифицированный ионами Cu ²⁺	2,50	3,30

КМ – композиционный материал; ПЦ – порошковая целлюлоза

Повышение активности ионов H⁺ (уменьшение pH^{loc}) в растворах, находящихся внутри гидрогеля α -Al₂O₃, TiO₂ и вблизи поверхности ксерогелей SiO₂, TiO₂, ZrO₂ и SiO₂ типа БС-50 и композиционных, гибридных материалов и металлосодержащих систем на их основе (рис.11, табл. 6) 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 γ -Al₂O₃ 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 γ -Al₂O₃ и МКЦ, и ПЦ с основными функциональными группами, такими как -AlOH, -AlO- и 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 (главы 3 и 4), были определены эти характеристики кислотно-основных равновесий в материалах и системах на основе SiO₂. Существование горизонтальных участков на кривых титрования в ММС мы ранее (главы 3 и 4) связывали с расходом раствора титранта на нейтрализацию функциональных (силанольных) групп материалов. Были найдены, в частности, $pK_{a1} = 4,4 \div 4,7$ (для БС-50 SiO₂ геля); $pK_{a1} = 3,9 \div 4,4$ (SiO₂ ксерогель и КМ на его основе); $pK_{a2} = 6,5 \div 6,8$ (для БС-50 SiO₂ геля). В диапазоне чувствительности НР R1 на его кривых титрования в γ -, α -Al₂O₃ , системах на основе TiO₂, ZrO₂ горизонтального участка не обнаружено (рис. 12 и другие приведенные только в диссертации). 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.

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. Варьируя состав матрицы и наполнителя, их соотношение, ориентацию наполнителя, вводя гетероатомов элементов и ионов металлов при синтезе или посредством сорбции и функционализации поверхности привитыми поверхностными соединениями получают широкий спектр материалов с требуемым набором свойств. Осаждение ксерогелей SiO_2 , TiO_2 и ZrO_2 на поверхности ПЦ позволяет получить композиционные материалы (КМ) с большей дисперсностью частиц.

Сдвиги кривых ЭПР титрования НР R1 вблизи поверхности ксерогелей SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 вправо указывают на то, что она (поверхность) этих материалов заряжена отрицательно (рис.12, 13). Для этих гелей в протонированной форме отрицательный заряд поверхности и, соответственно, создаваемый им отрицательный электрический потенциал возрастают (по абсолютной величине) в ряду $\text{SiO}_2 < \text{TiO}_2 < \text{ZrO}_2$. 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 $\text{Cu}(\text{II})$ в ходе синтеза индивидуальных гелей приводит к получению положительно заряженных материалов, причем с увеличением содержания этих ионов в фазе материалов положительный заряд поверхности увеличивается.

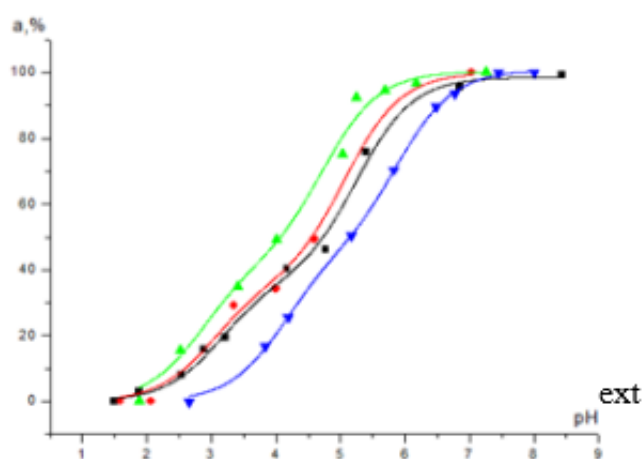


Рисунок 12 – Кривые титрования быстро движущихся НР R1: а - в водном растворе (1), ПЦ (2), ксерогеле TiO_2 (3) и КМ TiO_2 :ПЦ: TiO_2 (53%):ПЦ (4), TiO_2 (43%) : ПЦ (5); б - в водном растворе (■), исходном ксерогеле TiO_2 (▼), $\text{TiO}_2 - \text{Cu}^{2+}$ (0,33 г/моль) (●), $\text{TiO}_2 - \text{Cu}^{2+}$ (0,8 г/моль) (▲).

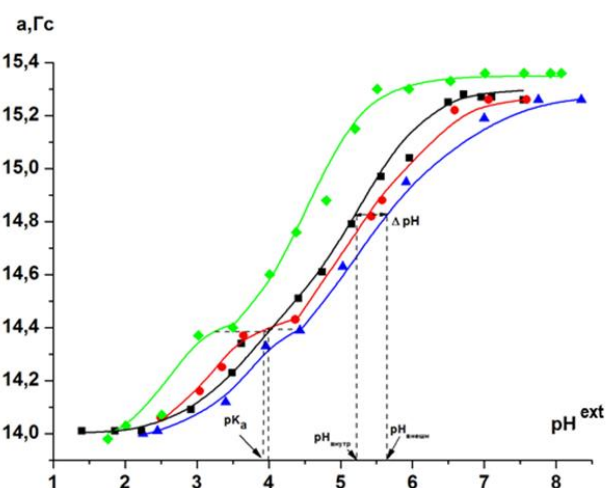


Рисунок 13 – Кривые ЭПР титрования быстро движущихся НР R1: а- в растворе с $I = 0,1$ (1), ПЦ (2), ксерогеле SiO_2 (3) и композициях SiO_2 :ПЦ: SiO_2 (58%):ПЦ (4), SiO_2 (35%):ПЦ (5); б- в исходном SiO_2 (▲) и образцах, модифицированных ПЦ (●), Cu^{2+} ($c_{\text{Cu}^{2+}} = 0,44$ ммоль Cu^{2+} / г. SiO_2) (◆), в растворе с $I = 0,1$ (■).

Гибридные органо-неорганические системы (SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ)) – хитозан были получены по следующей схеме (рис.14). Из кривых ЭПР титрования НР R1 вблизи поверхности вышеупомянутых гибридных органо-неорганических систем (рис.15-17) видно, что осаждение хитозана на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 и микрокристаллической целлюлозе (МКЦ) всегда приводит смещение

кривой ЭПР титрования НР вправо относительно исходных систем, создавая отрицательный заряд поверхности.

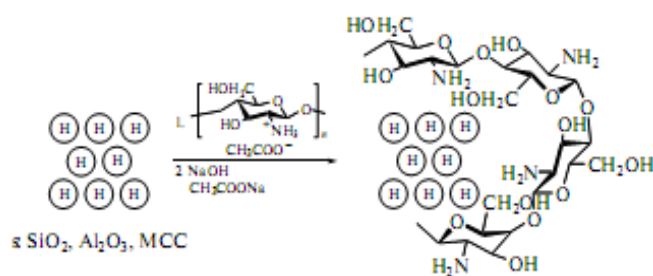


Рисунок 14 – Схема получения гибридных органо-неорганических материалов на основе SiO₂, α-Al₂O₃, целлюлозы (МКЦ-микрокристаллической целлюлозы) и хитозана.

В то время как в случае неорганических носителей, таких как α-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. Из рисунка 17 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 pH^{ext} потенциал поверхности системы МКЦ-Х близок к нулю.

Использованная нами методика введения ионов Со (II) в гибридные материалы из этанольных растворов приводит, по-видимому, к формированию на поверхности этих материалов осадков основного хлорида кобальта или хлоридно-алкоголятных мицелл.

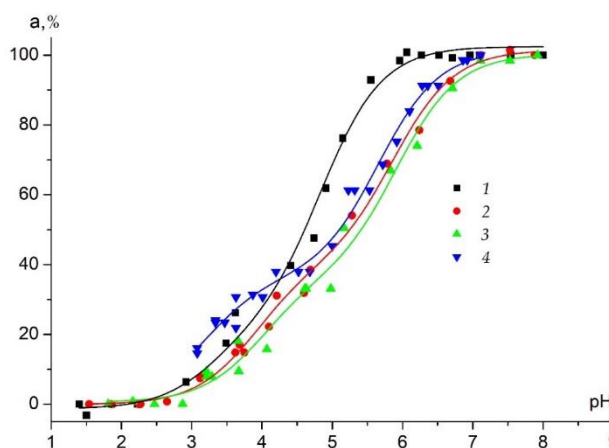


Рисунок 15 – Кривые титрования НР R1 в водном растворе (■) и вблизи поверхности α-Al₂O₃ (●), гибридной системы α-Al₂O₃– хитозан (▲) и гибридной системы α-Al₂O₃– хитозан-Co²⁺ (▼) при 293 К; $a, \% = (a - a_{NRH^{++}})/(a_{NR} - a_{NRH^{++}}) \times 100\%$ (5).

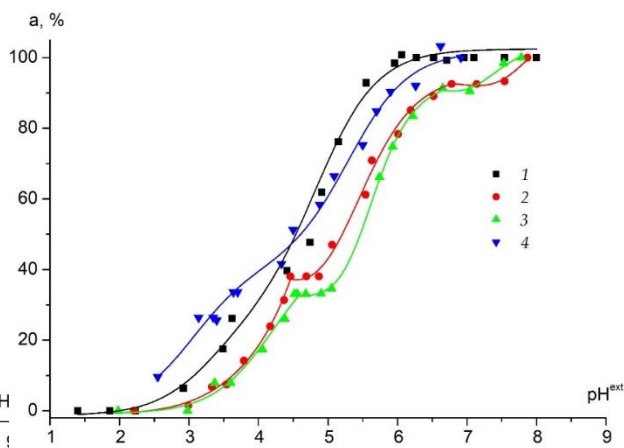


Рисунок 16 – Кривые титрования НР R1 1) в водном растворе (■) и вблизи поверхности SiO₂ (●), гибридной системы SiO₂– хитозан (▲) и гибридной системе SiO₂– хитозан -Co²⁺ (▼) при 293 К. $a, \% = (a - a_{NRH^{++}})/(a_{NR} - a_{NRH^{++}}) \times 100\%$ (5).

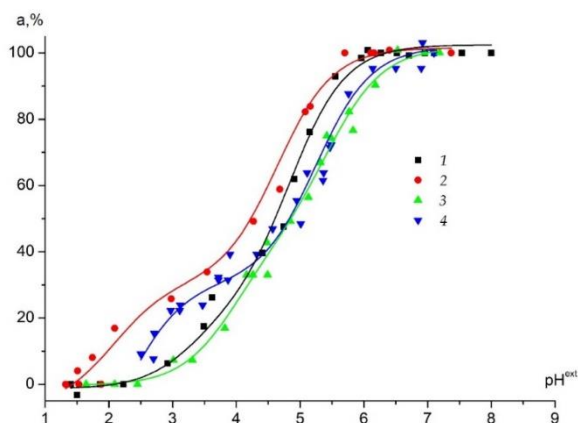


Рисунок 17 – Кривые титрования НР R1 1) в водном растворе (■) и вблизи поверхности МКЦ (●), гибридной системы МКЦ– хитозан(▲) и гибридной системы МКЦ– хитозан-Co²⁺ (▼) при 293 К. $a, \% = (a - a_{NRH^{++}})/(a_{NR} - a_{NRH^{++}}) \times 100\%$ (5).

В случае гибридных систем Al₂O₃-Х и МКЦ-Х кривые титрования Со(II)-содержащих материалов при $pH^{ext} > 5$ незначительно сдвинуты влево относительно кривых титрования исходных образцов (рис.15,17).

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. Иначе себя ведет система $\text{SiO}_2\text{-X}$. Кривая ЭПР титрования НР в модифицированном кобальтом образце (рис.16) 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 Co(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 большим 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 НР 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 хлорогидроксикомплексов Co(II) . При достижении $pH^{ext} \leq 5$ для всех исследованных систем I–III сформировавшиеся мицеллы хлорогидроксикомплексов Co (II) начинают растворяться. Последние сорбируются хитозаном за счет первичных аминогрупп и заряжают поверхность образца положительно, что проявляется в сдвиге кривых ЭПР титрования НР в системах I–III (рис. 17, 15 и 16) 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 большему 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 Co(II) -содержащим 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} (pH^{loc}). Таким образом, нами было установлено влияние заряда поверхности органо-неорганических гибридных материалов, модифицированных Co^{2+} , при различных значениях pH^{loc} на состав и структуру поверхностных соединений, содержащих Co^{2+} . Модификация поверхности порошковой целлюлозы ксерогелями SiO_2 и TiO_2 , оксидами алюминия, кремния, и циркония и МКЦ с кислотными функциональными группами и хитозаном позволяет в широких пределах регулировать локальную кислотность, заряд и потенциал поверхности. 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.

5.3 Электроповерхностные свойства наноразмерных и нанопористых оксидных материалов по данным спиновых рН меток

Интереснейшими классами объектов, обладающих развитой поверхностью, являются наноструктурированные оксидные материалы и мембраны на основе анодного оксида алюминия (ААО). Они являются новыми перспективными материалами в различных областях науки и техники. 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. Для определения электрического потенциала поверхности (*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 и нанопор. В данном подразделе исследован электрический потенциал поверхности для гидратированных наноструктурированных SiO₂ и нанопористых ААО мембран с помощью рН-чувствительных радикалов R-Br (НР R4) и R-Cl (НР R5) в качестве спиновых меток.

Ковалентное связывание НР R4 с наноструктурированным SiO₂ осуществляли модификацией наноразмерного SiO₂ 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-пентаметилимидазолин-1-оксил) с *pK_a* радикала 3,68 (рис.18), диапазон чувствительности от 2,5 до 5 единиц рН.

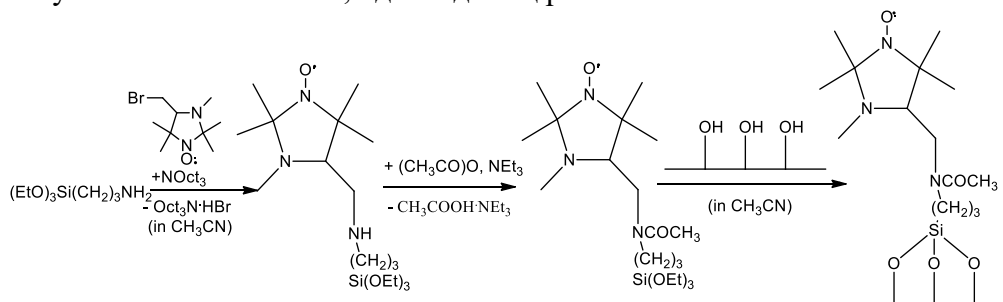


Рисунок 18 – Схема 3 ковалентного «пришивания» НР R4 к поверхности наноструктурированного SiO₂.

Спектр ЭПР НР R4, ковалентно связанного с поверхностью наноструктурированного SiO₂, представляет собой суперпозицию двух сигналов (рис. 19): от быстро движущихся (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).

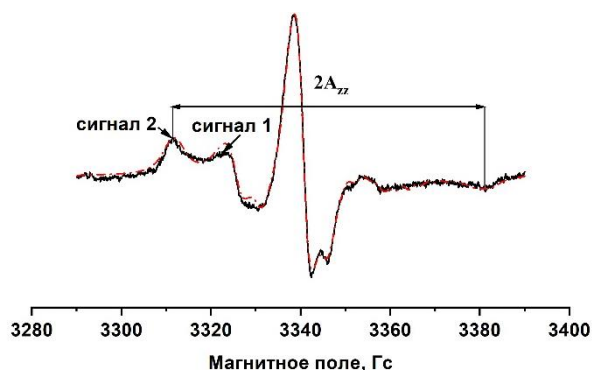


Рисунок 19 – Спектры ЭПР НР R4, ковалентно-связанного с поверхностью наноструктурированного SiO₂ через АПТЭС (SiO₂ : НР (по массе) =200 мг : 2 мг) при *pH^{ext}* = 6,1. Сигналы 1 и 2 являются соответственно сигналами, даваемыми быстро и медленно движущимися НР.

Варьирование pH^{ext} взвеси меченных наночастиц в воде показало, что параметр $2A_{zz}$ (рис.19) зависит от pH среды и симулирование этих спектров с помощью программы Фрида и др. позволило построить зависимость расчетного pH-чувствительного параметра f (формула 9) для сигнала 2 от медленно-движущихся НР от pH^{ext} (рис.20).

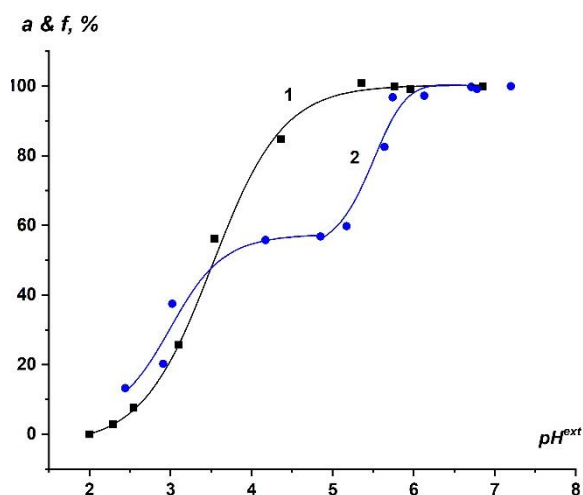


Рисунок 20 – Зависимость pH-чувствительного параметра f , рассчитанного из ЭПР спектров НР R4 в буферном растворе (1) и для медленно движущихся молекул НР (сигнал 2, рис. 19), «пришитых» к поверхности SiO_2 . $f, \% = n_{NR} / (n_{NR} + n_{NRH^+}) \cdot 100\%$, (9), где n_{NRH^+} и n_{NR} доли быстро-движущихся НР буферном растворе (1) и медленно движущихся молекул НР, ковалентно-связанного с поверхностью SiO_2 (2), в протонированной и непротонированной формах, соответственно.

Сдвиг зависимости $f = F(pH^{ext})$ вправо в диапазоне $pH^{ext} = 3,6 \div 6$ относительно $ГК$ НР указывает на отрицательный заряд поверхности наноструктурированного SiO_2 в этом диапазоне. НР R4 в водном растворе имеет $pK_a = 3,68$ и чувствительность в диапазоне pH^{ext} от 2,5 до 5. По-видимому, pK_a спиновой метки, «пришитой» к поверхности кремнезема несколько возрастает, что и обеспечивает сдвиг кривой ее титрования вправо и распространение диапазона чувствительности примерно до $pH^{ext} = 6$. То есть, начиная с $pH^{ext} 6$ или чуть выше, часть меток при понижении pH внешнего раствора (pH^{ext}) начинает протонироваться (заряжаться положительно) и притягиваться к поверхности материала. 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) (рис.20). Приблизительно при $pH^{ext} 2,5 \div 3$ поверхность кремнезема имеет нулевой заряд, о чем свидетельствует параллельный ход кривой титрования $f = F(pH^{ext})$ и $ГК$. Вычислив сдвиги вправо и влево зависимостей $f = F(pH^{ext})$ относительно $ГК$ для ковалентно-связанного НР R4 в диапазонах pH^{ext} , где они были параллельны, по формуле (3) были вычислены значения (ϕ), электрических потенциалов вблизи отрицательной и положительной поверхности, которые были равны -90 ± 5 мВ и $+17 \pm 5$ мВ.

γ -ААО мембрана с d пор 37 ± 3 нм (ААО-5) была выбрана в качестве объекта для определения электрического потенциала поверхности пор (SEP), к внутренней поверхности которой для определения этого параметра на максимально близком расстоянии было выполнено ковалентное присоединение («пришивание») хлорфенильного фрагмента pH-чувствительного НР R5 (рис. 21) через аминопропилэтоксисилан (АПТЭС).

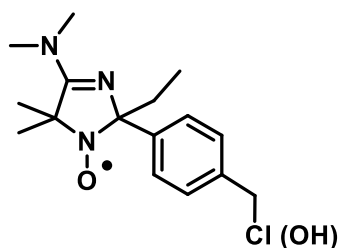
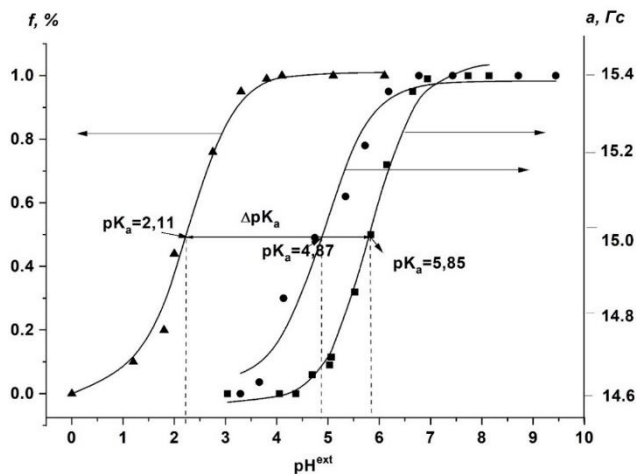


Рисунок 21 – Структурная формула имидазолидинового НР R5 с $pK_a = 5,85$ с диапазоном чувствительности pH от 4,8 до 6,5.



Анализ кривых ЭПР титрования HP R5, представленных на рисунке 22, показал, что для ААО-5 кажущаяся pK_a ковалентно связанной метки составила $2,11 \pm 0,04$

единиц рН, тогда как для зонда в нанопорах этой мембраны - $pK_a = 4,87 \pm 0,07$. Такое значительное снижение кажущегося значения pK_a HP ($\Delta pK_a = -2,76 \pm 0,08$) связано с влиянием большого положительного электростатического потенциала поверхности нанопор, который не эффективно экранируется противоионами в месте ковалентного связывания HP. Расчеты, слоя Пуассона-Больцмана в сравнении с экспериментом, показали, что для протяженных цилиндрических каналов ММС SBA-15 с $d \approx 8$ нм или больше спиновый рН-зонд, свободно диффундирующий внутри пор и удовлетворяющий условиям быстрого обмена, будет нечувствителен к типичным значениям поверхностного потенциала (т.е. $\phi < 200 \div 300$ мВ) при комнатной температуре 0,1 М. Из этих соображений значение pK_a для свободного быстро движущегося HP, равное $4,87 \pm 0,07$, можно принять за pK_a при $\phi = 0$ 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 \cdot) молекулы метки соотношением (3). Тогда из этого соотношения (ϕ) ААО-5 в месте расположения спиновой метки HP R5 будет равен $+163 \pm 5$ мВ.

Вычисленные значения ϕ 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 HP и поверхностью. Решить эту задачу может фиксация рН-чувствительных HP на поверхности наночастиц линкерами известной длины. Это позволит рассчитать потенциал непосредственно на поверхности наночастиц и сравнить результаты расчета с экспериментальными данными об электрокинетических потенциалах. 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. Измерение конкретных величин поверхностного потенциала позволит открывать новые свойства объектов с развитой поверхностью и прогнозировать новые области их применения.

Глава 6 посвящена исследованию кислотно-основных равновесий в ионообменных смолах с помощью ЭПР рН-чувствительных HP в процессах гидролиза и сорбции меди на различных типах сорбентов, таких как слабые катиониты и аниониты, амфолиты, функционализированные и нефункционализированные полимерные пленки) и

Рисунок 22 – Экспериментальные кривые ЭПР-титрования водного раствора HP 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 HP константа; $f, \% = n_{NR} / (n_{NR} + n_{NRH^+}) \cdot 100\%$, где n_{NRH^+} и n_{NR} медленно движущихся HP на гидратированной поверхности ААО-5). Пунктирные линии указывают кажущиеся значения pK_a . Погрешность измерения a для HP в объемной водной фазе составляет $\pm 0,02$ Гс, в то время как для HP, в нанопорах ААО-5 $\pm 0,04$ Гс. Погрешность определения f составляет $\pm 0,02$, а измерения pH^{ext} - $\pm 0,01$ единиц рН.

критическому анализу закономерностей, установленных при изучении ионообменных равновесий в ионитах потенциометрическим методом.

6.1 Характеристика ЭПР спектров НР в порах ионообменных смол

Трёхмерная структура ионита с поперечными связями, как и неорганического твердофазного материала, препятствует свободному вращению НР. Из симуляции спектров по программе Фрида найдено, что в случае карбоксильного катионита КБ-2×3, находящегося в Na⁺-форме, для НР R3 (непротонированная R форма НР) величина $\tau_c = \sim(2 \div 5) \times 10^{-11}$ с, что является большей подобной величины для свободного раствора и меньшей, 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 (рис.23).

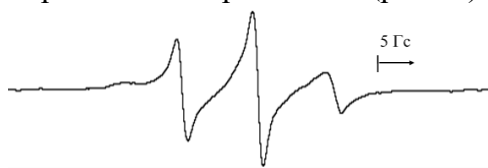


Рисунок 23 – Спектр ЭПР НР R3 в фазе карбоксильного катионита КБ-2×6 в H⁺-форме.

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 RNH⁺-форме, а карбоксильных групп в частично или полностью непротонированном состоянии и связано с электростатическим взаимодействием RCOO⁻ групп с протонированной формой НР. Ограничения подвижности радикала проявлялось также, как и в случае уменьшения размера пор, в уширении спектральных линий (рис. 23).

На основании проведенных экспериментов по вымыванию НР и измерений спектров ЭПР НР в ионитах был сделан 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 ионитов с НР не влияло на значения параметра a , характеризующего константу СТВ, что и позволило проводить определение pH внутри зерна ионита (назовем его здесь pH^{loc} по аналогии с таковыми для других исследованных материалов). В случае, когда наблюдаемые спектры ЭПР представляют собой суперпозицию сигналов с разными значениями τ_c (например, с $\tau_c = 8,7 \times 10^{-8}$ с; $3,6 \times 10^{-7}$ с и $3,1 \times 10^{-9}$ с для RNH⁺ и R форм НР R6 $pK_a = 3,55$ с в КРФ-2п при $pH^{ext} = 3,1$, соответственно, из-за локализации НР во внутриводном растворе и ближе поверхности пор (полимерных цепей), проводилась симуляция экспериментальных спектров спектрами медленно и быстро движущихся НР в протонированной форме и усредненными спектрами в их непротонированной форме.

6.2 Титрование pH-чувствительных нитроксильных радикалов в фазе ионообменных смол

На рисунке 24 приведены кривые ЭПР титрования НР, адсорбированных на различных ионообменных смолах. Результаты титрования для НР в водном растворе (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. Данный рисунок демонстрирует тот факт, что НР чувствительны к кислотности среды только в узком диапазоне pH (наклонная часть каждой кривой), и этот диапазон является специфическим для каждого НР.

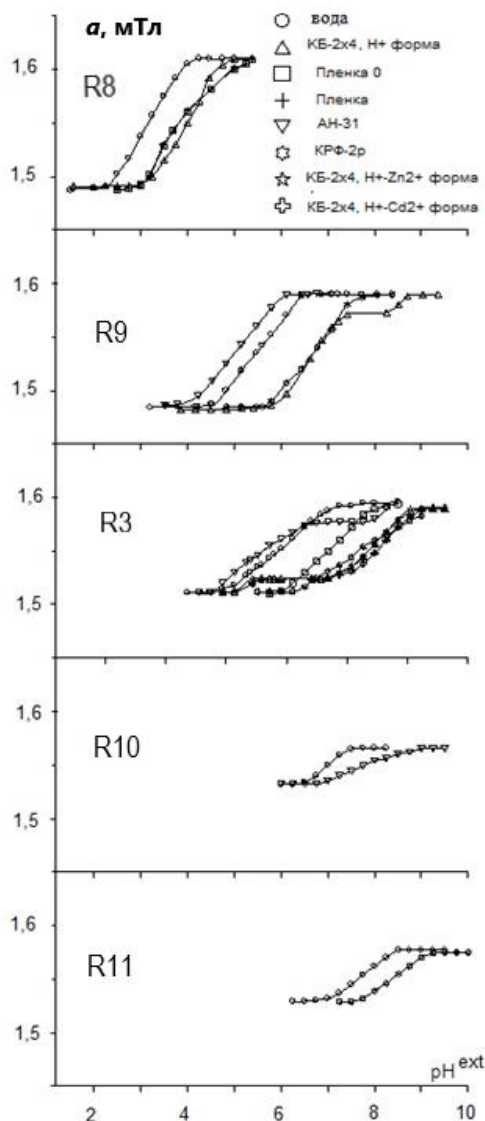
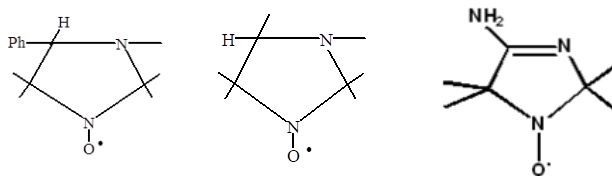
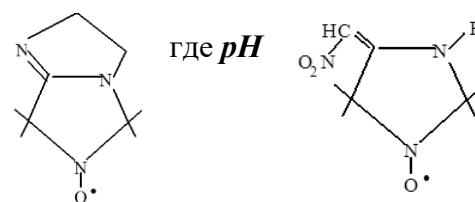


Рисунок 24 – Кривые ЭПР титрования используемых ИР, введенных в различные ионообменные системы. В катионитах KB-2×4 H⁺-Zn²⁺ и H⁺-Cd²⁺ формах ионы водорода в карбоксильных группах были замещены ионами Zn²⁺ и Cd²⁺ на 35 % и 32 %, соответственно.



R8, $pK_a=3,0 \pm 0,1$ **R9**, $pK_a=4,7 \pm 0,1$ **R3**, $pK_a=6,1 \pm 0,1$



R10, $pK_a=7,2 \pm 0,1$

R11, $pK_a=7,8 \pm 0,1$

6.3 Кислотно-основные свойства ионитов по данным потенциометрического титрования и спиновых pH зондов

Кажущиеся значения pK_a ионогенных групп, определенные из кривых потенциометрического титрования ионитов, рассчитывают по уравнению:

$$pH = pK_a + m \lg [\alpha \times (1 - \alpha)] \quad (24)$$

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 установлено:

1. С увеличением степени нейтрализации уменьшается кислотность оставшихся протонированными функциональных групп катионитов и основность оставшихся в гидратной форме функциональных групп анионитов;

2. Имеет место (в частности, в катионитах) эффект уменьшения pK_a на единицу с ростом ионной силы равновесного раствора в 10 раз;

3. Кислотность функциональных групп катионитов и основность функциональных групп анионитов понижается с ростом степени сшитости матрицы ионообменника;

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.

Результаты расчетов по кривым потенциометрического титрования ионообменников (рис. 25, 26 и другие, приведенные только в диссертации) представлены в таблице 7. Определенные нами этим методом кажущиеся значения pK_a и m функциональных групп исследуемых ионитов хорошо согласуются с данными и демонстрируют отмеченные выше закономерности.

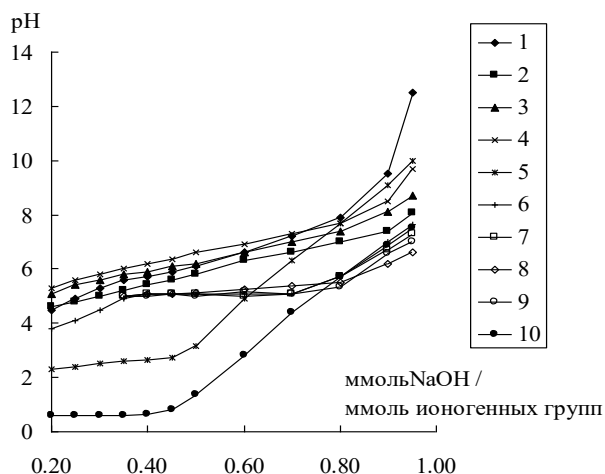


Рисунок 25 – Потенциометрические кривые карбоксильного катионита КБ-2×3 в различных исходных формах: в H^+ (1,5), в H^+-Zn^{2+} - (15% Zn^{2+} от ПОЕ) (2,6), (35% Zn^{2+} от ПОЕ) (3,7) и в H^+-Cd^{2+} - (32% Cd^{2+} от ПОЕ) (4,8) формах по данным рН-метра (pH^{ext}) (1-4) и рН-зондов НР R3, R9, R10 (pH^{loc}) (5-8), соответственно.

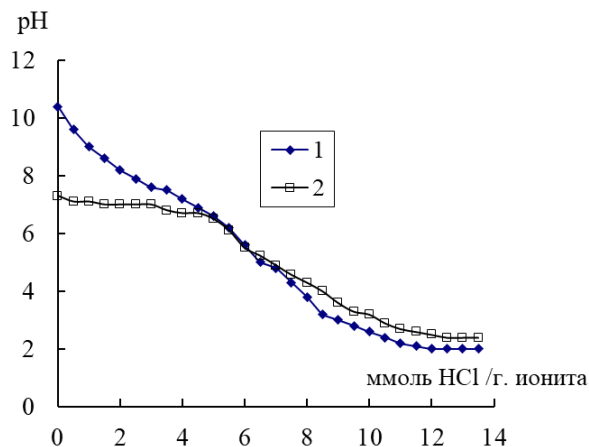


Рисунок 26 – Кривые потенциометрического титрования анионообменного анионита АН-31 по данным рН-метра (pH^{ext}) (1) и рН-зондов НР R3, R6, R8, R9, R10, R11 (2).

Структуры и значения pK_a НР R6, R8, R9, R10, R11 Приведены в диссертации.

Таблица 7 – Кислотно-основные характеристики исследуемых ионообменников.

Образец	СОЕ, ммоль/г	Ионная форма	Ионная сила	m^1	pK_a^1	$pK_{a\pm 0,1}^2$
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	8,80	$H^+-35\% Zn^{2+}$	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)	8,3(I)	6,5(II)3
				2,92(I); 2,08(II)	3,6(I)	2,6(II)3
АН-31	7,19	НОН	0,145	2,16	7,6	7,2

¹ рассчитанные по уравнению (24); ² определенные с помощью рН зондов;

³ полученные с помощью уравнения (24) с использованием данных рН-зонда; I и II – 1-ая и 2-ая ступени ионизации функциональных групп; СОЕ – статическая обменная емкость, Пленка 1 - карбоксилсодержащая полиамидоимидная пленка.

В ходе экспериментов по определению кислотности 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, анионита АН-31 с помощью рН-чувствительных НР как спиновых рН-зондов 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}) (рис. 25, 26 и другие, приведенные только в диссертации, таблица 7). Также нами было найдено, что: 1. Константы ионизации функциональных групп всех исследованных катинообменников на 1 ед. рН и более отличаются от таковых, определяемых традиционным графическим решением модифицированного уравнения Гендерсона-Хассельбаха; 2. 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; 3. Кривые потенциометрического титрования всех (исключая КРФ-2п) исследованных катинообменников 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 потенциометрического титрования. Большинство установленных ранее зависимостей не подтверждается. 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 главе 7 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

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 $c_{Cu^{2+}}$ (количества сорбированных ионов Cu^{2+}) для вышеупомянутых индивидуальных оксидов и композитов на их основе различен (рис. 27 и 28). Из этих рисунков видно, что:

– pH^{loc} отличается от pH^{ext} , и в отсутствие Cu^{2+} во внешнем растворе ($c_{Cu^{2+}} = 0$) 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 $c_{Cu^{2+}}$ 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 $c_{Cu^{2+}}$;

– при значительных $c_{Cu^{2+}}$ значения pH^{loc} и pH^{ext} сближаются и становятся практически равными.

Рост кислотности среды обусловлен, в первую очередь, гидролизом ионов $Cu(II)$ 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+} (рис. 27). Аналогичная тенденция нами наблюдалась для органических ионообменных смол (в виде зерен) (рис 28.)

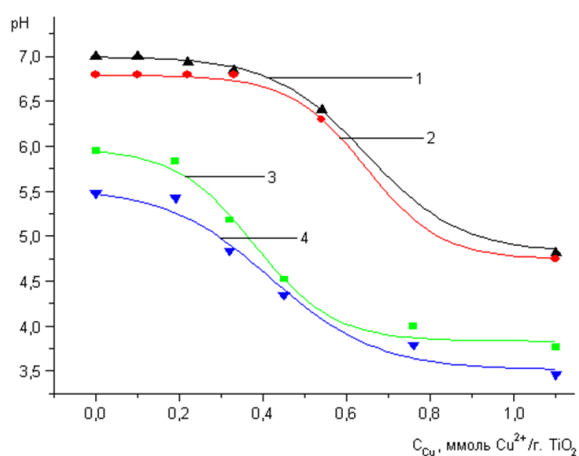


Рисунок 27 – Зависимость $pH = pH^{ext}$ от $c_{Cu^{2+}}$ (c_{Cu}) в ксерогеле TiO_2 и в композиционных материалах на его основе. pH^{ext} (1,3) и pH^{loc} (2,4) от для TiO_2 (1,2); для $TiO_2(43\%)$: ПЦ (57 %) (3,4).

Наличие горизонтальных плато на кривых на рис. 27 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 × 4 с различным содержанием Na^+ формы (рис. 28). 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 $Cu(OH)_2$,

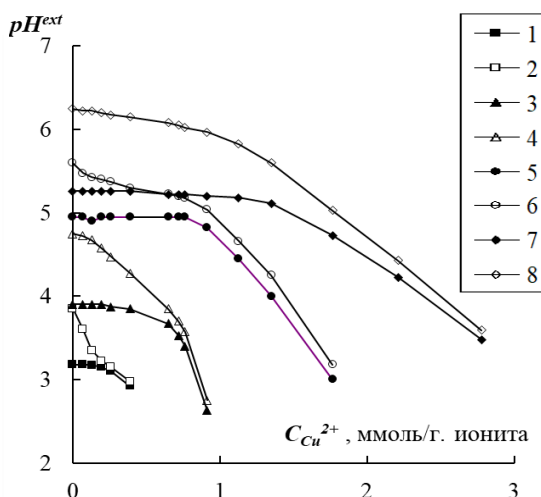


Рисунок 28 – Изменение величины pH внутри зерна ионита (pH^{loc}) (кривые 1,3,5,7) и pH внешнего раствора (pH^{ext}) (кривые 2,4,6,8) в зависимости от содержания $Cu(II)$ в гидратированных образцах ионита КВ-2×4 с содержанием Na^+ -формы: 10 % от ПОЕ (Г10) - кривые 1,2; 20 % (Г20) - 3,4; 40 % (Г40) -5,6; 60 %

ответственных за комплексообразование с функциональными группами поверхности ксерогеля. В случае карбоксильного катионита КВ-2 × 4 с различным содержанием Na⁺ формы в виде горизонтальных участков кривых проявляются буферные свойства частично депротонированного карбоксильного катионита КБ-2×4. Существует аналогия с хорошо известными ацетатными буферами. Буферная емкость естественно возрастает с ростом доли депротонированных группировок (рис. 28). Во взаимодействие с сорбируемой Cu (II) вступают в основном функциональные группы ионообменника, переведенные в Na -форму. На это указывают: 1) сопоставление регистрируемого значения рН с теоретически ожидаемым в случае вытеснения Cu (II) ионов водорода из карбоксильных групп; 2) параметры спектров ЭПР Cu²⁺ в образцах Г10-Г60. Вовлечение в комплексообразование с Cu²⁺ протонированной формы карбоксильных групп начинается по мере исчерпания буферной емкости образцов. Это вызывает высвобождение значительных количеств Н⁺ - ионов. Резкое понижение рН как внутри сорбента (pH^{loc}), так и во внешнем растворе (pH^{ext}), и практическое прекращение процесса сорбции (рис.28). В этом диапазоне pH^{ext} происходит перестройка моноядерных комплексов и ассоциатов в двуядерные комплексы и полиядерные соединения (информация о комплексах приведена ниже).

В отличие от систем TiO₂, для SiO₂ и КМ на его основе в ходе сорбции Cu²⁺ было установлено, что значения pH^{loc} превышают значения pH^{ext} (в диссертации). По-видимому, подобный факт можно объяснить значительными различиями в pK_a функциональных групп оксидов SiO₂ и TiO₂. Значения pK_a силанольных групп (3,95 ± 0,07) значительно ниже, чем pH^{ext} , из которого была проведена сорбция Cu²⁺. Следовательно, силанольные группы полностью диссоциированы, и ионы Н⁺ не обмениваются с ионами Cu²⁺ во время комплексообразования. Следовательно, никакие функциональные группы не могут нейтрализовать ОН-группы, образующиеся при распаде молекул Cu(OH)₂. В результате значения pH^{loc} имеют высокие значения. Таким образом, была установлена взаимосвязь между зарядом поверхности исследованных ксерогелей TiO₂, SiO₂ и ZrO₂ и КМ с ПЦ на их основе и локальными значениями рН (pH^{loc}) в порах карбоксильного катионита КБ-2×4 и их сорбционными (по отношению к ионам Cu²⁺), комплексообразующими 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 Cu²⁺, формирующих комплексы с активными центрами поверхности, а именно моноядерных комплексов Cu²⁺ (рис. 29, в) и их ассоциатов (соединений **A** и **B**, соответственно), и растет доля соединений Cu²⁺ (**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 ксерогелям.

В фазе карбоксильного катионита КБ-2×4, находящего в исходной смешанной Н⁺-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 (рис.29, б,в). С увеличением содержания $Cu(II)$ в фазе ионита наблюдается образование сначала ассоциатов моноядерных комплексов (*B*), а в диапазоне несовпадения сорбционных и спектроскопических данных - дивалентных комплексы и полиядерных соединений $Cu(II)$ (*C*) (в диссертации).

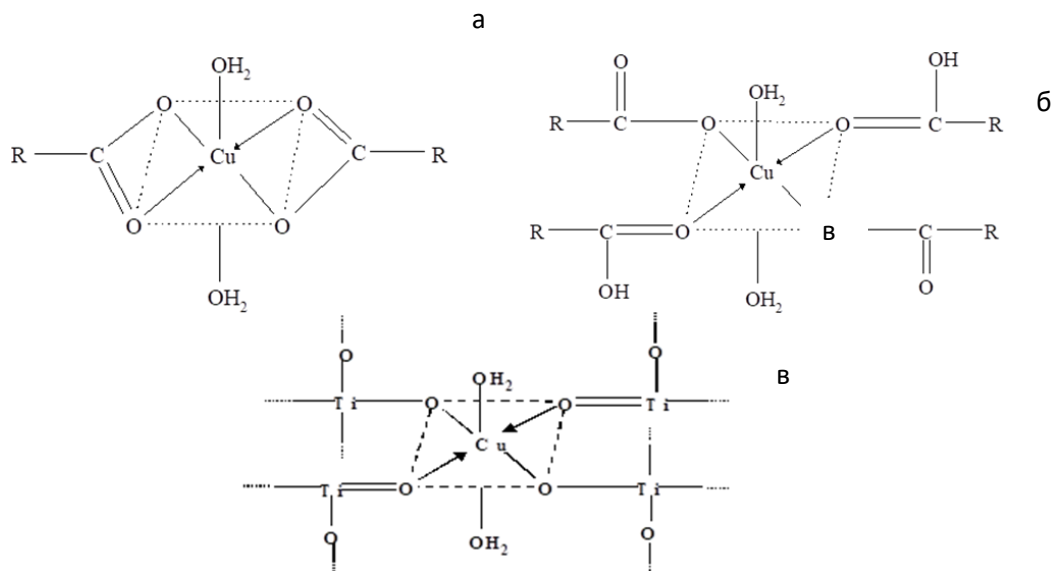


Рисунок 29 – Структура моноядерных комплексов $Cu(II)$ с двумя (а) и четырьмя (б) карбоксильными группировками катионообменника КБ-2×4 в экваториальной плоскости (R – матрица) и в ксерогелях TiO_2 (также SiO_2 и ZrO_2 и КМ с ПЦ на их основе (в)

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).

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 $S_{уд}$. 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:

– $Cu(II)$ -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. Контроль pH реакционного раствора (pH^{ext}) и pH внутри зерна исследуемого катионита (pH^{loc}) позволил установить, что в действительности процесс окисления протекает при pH^{loc} , меньших примерно на 1 ед. pH таковых для реакционного раствора.

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).

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, цитохрома C SBA-15 и $C_{16}MCM-41$, бычьего альбумина, крекинга кумола на Al-SBA-15 и Al-MCM-41, 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 $Co(II)$ 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 были выбраны значения этого параметра, соответствующие горизонтальному участку (плато) на кривой ЭПР титрования НР R1 при $3,4 < pH^{ext} > 5,6$ (глава 5, п. 5.2., рис. 16). Уменьшение pH^{ext} приводит к снижению конверсии октена-1, что обусловлено снижением каталитической активности системы III до соответствующей для системы (Al₂O₃-Хитозан- Co^{2+}) (II). Это подтверждает сделанные нами в статье выводы о растворении мицелл хлоро-гидрокомплексов $Co(II)$ с образованием ионов Co^{2+} в виде соли $CoCl_2$, которая обеспечивает наименьшую активность в реакции окисления октена-1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

В данной диссертационной работе впервые проведено систематическое исследование применения метода спиновых зондов и меток для изучения электроповерхностных, кислотно-основных, сорбционных, комплексообразующих и каталитических свойств гидратированной поверхности 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.

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 ($2,3 \div 8,1$ 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 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 потенциометрического титрования функциональных групп сшитых 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.

Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, определенным ВАК РФ и Аттестационным советом УрФУ:

1. 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, **Е. Kovalyova**, A. Efendiev // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2000. – Vol. 158, №. 1. – P. 447-451. 0,3 п.л./0,1 п.л. (Scopus, WoS)

2. **Ковалева Е. Г.** Влияние смешанной H^+ - Na^+ -формы карбоксильного катионита КБ-2 и pH внутри зерна ионита на состояние ионов Cu (II) и каталитические свойства Cu (II)-содержащих ионитных катализаторов / **Е.Г. Ковалева**, Л.С. Молочников, И.Н. Липунов // Журнал физической химии. – 2000. – Vol. 74, №. 8. – С. 1403-1408. 0,38 п.л./0,2 п.л.; на англ. Kovaleva, E. G. The influence of the mixed H^+ - Na^+ form of KB-2 carboxyl cationite and of pH within ionite grains on the state of Cu (II) ions and the catalytic properties of ionite catalysts containing Cu (II)/ **Е. G. Kovaleva**, L. S. Molochnikov & I. N. Lipunov// Russian Journal of Physical Chemistry. – 2000. – Vol. 74, №. 8. – P. 1262-1267. 0,38 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS).

3. 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. 0,56 п.л./0,25 п.л.

4. Molochnikov L. S. Coordination of Cu (II) and Ni (II) in polymers imprinted so as to optimize amine chelate formation / L. S. Molochnikov, **Е. G. Kovalyova**, А. А. Zagorodni,

M. Muhammed, Y. M. Sultanov, A. A. Efendiev // Polymer. – 2003. – Vol. 44, №. 17. – P. 4805-4815. 1 п.л./0,38 п.л. (Scopus, WoS).

5. Шишмаков А. Б. Активность диоксидов элементов в реакции жидкофазного окисления 2, 3, 5-триметил-1, 4-гидрохинона / А.Б. Шишмаков, В.Г. Харчук, О.В. Кузнецова, Ю.В. Микушина, О.В. Корякова, **Е. Ковалева**, Л.А. Петров, Л.С. Молочников, О.Н. Чупахин // Журнал физической химии. – 2003. – Т. 77, N. 4. – С. 623-628. 0,38 п.л./0,1 п.л.; на англ. яз. Shishmakov, A. B. The activity of element dioxides in liquid-phase oxidation of 2,3,5-trimethyl-1,4-hydroquinone/ A.B. Shishmakov, V. G. Kharchuk, O. V. Kuznetsova, Yu.V. Mikushina, O.V. Koryakova, **E. G. Kovaleva**, L.A. Petrov, L.S.Molochnikov, O. N. Chupakhin// Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2003. – Vol. 77, N. 4. – P. 548-552. 0,38 п.л./0,1 п.л. (Scopus, WoS).

6. 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, N. 4. – P. 1302-1313. 0,75 п.л./0,4 п.л. (Scopus, WoS).

7. **Ковалева Е. Г.** Структура и каталитические свойства Cu²⁺-содержащего гидрогеля диоксида циркония / Е.Г. Ковалева, Л.С. Молочников, В.Г. Харчук, О.В. Кузнецова, А.Б. Шишмаков, М.Ю. Янченко, Л.Ю. Булдакова, И.Н. Жданов, Ю.В. Микушина, Л.А. Петров // Кинетика и катализ. – 2004. – Vol. 45, №. 5. – P. 794-800. 0,68 п.л./0,2 п.л.; на англ. яз. Kovaleva, E. G. Structure and catalytic properties of a Cu²⁺-containing hydrogel of zirconium dioxid./ **Kovaleva, E. G.**, Molochnikov, L. S., Kharchuk, V. G., Kuznetsova, O. V., Shishmakov, A. B., Yanchenko, M. Y., . . . Petrov, L. A.// Kinetics and Catalysis. – 2004. – Vol. 45, №. 5. – P. 752-758. 0,4 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS).

8. Харчук В. Г. Окислительное дегидрирование 2, 3, 5-триметил-1, 4-гидрохинона в присутствии гидрогеля диоксида титана / В.Г. Харчук, Л.Ю. Булдакова, А.Б. Шишмаков, О.В. Кузнецова, **Е.Г. Ковалева**, О.В. Корякова, Л.С. Молочников, М. Янченко, Л. Петров // Журнал общей химии. – 2004. – Т. 74, №. 1. – С. 110-113. 0,25 п.л./0,1 п.л.; на англ. яз. Kharchuk, V. G. Oxidative dehydrogenation of 2,3,5-trimethyl-1,4-hydroquinone in the presence of titanium dioxide hydrogel / V. G. Kharchuk, L. Y., Buldakova, A. B. Shishmakov, O. V. Kuznetsova, **E. G. Kovaleva**, O.V. Koryakova, L.S. Molochnikov, M.Yu. Yanchenko, L. A. Petrov// Russian Journal of General Chemistry – V. 74, N 1. – P. 101-104. 0,25 п.л./0,1 п.л. (Scopus, WoS).

9. Захарова Г.С. Электрохимические свойства и состояние парамагнитных центров сложных оксидов ванадия и титана, модифицированных медью / Захарова Г.С., Булдакова Л.Ю., Волков В.Л., Молочников Л.С., **Ковалева Е.Г.** // Электрохимия. - 2006. -Т. 42, № 1. - С. 61-67. 0,44 п.л./0,2 п.л.; на англ. яз. Zakharova G. S. Electrochemical properties and state of paramagnetic centers in copper-modified complex vanadium and titanium oxides/ G. S. Zakharova, L.Yu. Buldakova, V. L.Volkov, L.S. Molochnikov & **E.G. Kovaleva**// Russian Journal of Electrochemistry. - 2006. - V. 42, N. 1. - P. 53-58. 0,86 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS).

10. **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. – Т. 6, №. 6. – С. 991-995. 0,31 п.л./0,15 п.л.

11. Молочников, Л. С. Метод спинового зонда в исследовании кислотности неорганических материалов / Л.С. Молочников, **Е.Г. Ковалева**, Е.Л. Головкина, И.А. Кирилюк, И.А. Григорьев // Коллоидный журнал. – 2007. – Vol. 69, №. 6. – P. 821-828. 0,5 п.л./0,25 п.л.; на англ. яз. Molochnikov L. S. Spin probe study of acidity of inorganic materials/ L. S. Molochnikov, **E. G. Kovaleva**, E. L. Golovkina, I. A. Kirilyuk & I. A. Grigor'ev// Colloid Journal. – 2007. – Vol. 69, N. 6. – P. 769-776. 0,5 п.л./0,25 п.л. (Scopus, WoS).

12. Головкина, Е. Л. Метод спинового рН зонда в исследовании мезопористого молекулярного сита SBA-15 / Е. Л. Головкина, **Е. Г. Ковалева**, Л. С. Молочников, М. Хартман, Ч. Говиндасами, И. А. Григорьев, И. Кирилюк // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Vol. 8, №. 6. – P. 971-985. 0,94 п.л./0,4 п.л.

13. Шишмаков, А. Б. ЭПР-спектроскопическое исследование комплексов меди (II) в матрице геля диоксида титана, модифицированного порошковой целлюлозой / А.Б. Шишмаков, **Е.Г. Ковалева**, Ю.В. Микушина, Е.В. Паршина, Л.С. Молочников, Л.А. Петров // Журнал неорганической химии. – 2010. – Т. 55, №. 6. – С. 1004-1008. 0,5 п.л./0,2 п.л.; на англ. яз. Shishmakov A. B. EPR study of copper(II) complexes in the matrix of titania gel modified with powder cellulose/ A. B. Shishmakov, **E. G. Kovaleva**, Y.V., Mikushina, E. V. Parshina, L. S. Molochnikov & L. A. Petrov// Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2010. – Vol. 55, №. 6. – P. 937-941. 0,5 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS).

14. Мехяев А. В. Структура и характеристики кобальтсодержащих гибридных систем хитозана катализаторов окисления олефинов / А.В. Мехяев, А.В. Пестов, Л.С. Молочников, **Е.Г. Ковалева**, М.Г. Первова, Ю.Г. Ятлук, И.А. Григорьев, И.А. Кирилюк // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, №. 7. – С. 1261-1267. 0,44 п.л./0,15 п.л.; на англ. яз. Mekhaev A.V. Structure and characteristics of chitosan cobalt-containing hybrid systems, the catalysts of olefine oxidation/ A.V. Mekhaev, A.V. Pestov, M.G. Pervova., Y.G.Yaltuk, L.S. Molochnikov, **E.G. Kovaleva**, I.A. Grigor'ev, I.A.Kirilyuk//Russian Journal of Physical Chemistry A– 2011. – Vol. 85, №. 7. – P. 1155-1161. 0,44 п.л./0,15 п.л. (Scopus, WoS).

15. Мехяев А. В. Исследование строения гибридных систем хитозана с помощью рН-чувствительного нитроксильного радикала / А. В. Мехяев, А.В. Пестов, Л.С. Молочников, **Е.Г. Ковалева**, Ю.Г. Ятлук, И.А. Григорьев, И. А. Кирилюк // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, N 6. – С. 1086-1091. 0,38 п.л./0,1 п.л.; на англ. яз. Mekhaev A. V. Investigation of the structure of chitosan hybrid systems by pH-sensitive nitroxyl radical/ A.V. Mekhaev, A.V.Pestov, L.S. Molochnikov, **E. G. Kovaleva**, Y. G. Yatluk, I. A. Grigor'ev & I. A. Kirilyuk // Russian Journal of Physical Chemistry A. – Vol. 85, №. 6. – P. 987-992. 0,38 п.л./0,1 п.л. (Scopus, WoS).

16. 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. Кирилюк, И. Григорьев // Журнал физической химии. – 2011. – Т. 85, №. 3. – С. 520-525. 0,31 п.л./0,1 п.л.; на англ. яз. Parshina, E. V. Medium acidity and catalytic properties of composite materials based on silica and titania and powder cellulose in the presence of Cu^{2+} ions/ E. V. Parshina, Molochnikov L. S., **Kovaleva E. G.**, Shishmakov A. B., Mikushina Y. V., Kirilyuk I. A., & Grigor'ev I. A. Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2011. – V. 85, N. 3. – P. 452-456. 0,31 п.л./0,1 п.л. (Scopus, WoS).

17. **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. 0,44 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS).

18. **Ковалева Е.Г.** Cu^{2+} -содержащие композиционные материалы на основе диоксида циркония и порошковой целлюлозы: влияние заряда поверхности на их комплексообразующие и каталитические свойства/ **Е.Г.Ковалева**, Л.С.Молочников, Е.В.Паршина, А.Б.Шишмаков, Ю.В.Микушина, И.А.Кирилюк, И.А. Григорьев// Химическая физика. – 2014. – Т. 33, №. 6. – С. 27–36. 0,63 п.л./0,2 п.л.; на англ. яз. **Kovaleva, E. G.** Effect of the surface charge on the complexing and catalytic properties of Cu^{2+} -containing composite materials based on zirconia and powdered cellulose/ **E. G. Kovaleva**, L. S. Molochnikov, E.V. Parshina, A.B. Shishmakov, Y.V. Mikushina, I. A. Kirilyuk & I.A.

Grigor'ev// Russian Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – V. 8, N. 3. – P. 317-325. 0,63 п.л./0,2 п.л. (Scopus, WoS).

19. **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. 0,86 п.л./0,38 п.л. (Scopus, WoS).

20. **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., N.12 – P. 1367-1382. 1 п.л./0,5 п.л. (Scopus, WoS).

21. **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. 0,56 п.л./0,25 п.л. (Scopus, WoS).

22. **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. 1,06 п.л./0,6 п.л. (Scopus, WoS).

23. Нестеров Д. В. Сорбция борной кислоты полимерами, содержащими фрагменты дигидроксипропиламина /Л. С. Молочников, А. В. Пестов, **Е. Г. Ковалева** // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2017. –Т.66, № 8. – С. 1467-1471. 0,31 п.л./0,1 п.л.; на англ.яз. Nesterov D.V. Sorption of boric acid by polymers containing dihydroxypropylamine fragments/ D.V. Nesterov, L.S. Molochnikov, A.V. Pestov, **E.G. Kovaleva**// Russian Chemical Bulletin. – 2017. –Т.66, № 8. – С. 1467-1471. 0,31 п.л./0,1 п.л. (Scopus, WoS).

24. **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 // Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122, N. 35. – P. 20527-20538. 1,06 п.л./0,5 п.л. (Scopus, WoS).

25. Antonov, D. O. Orientation of Spin-Labeled Lysozyme from Chicken Egg White Immobilized on Porous Oxide Carriers / D. O. Antonov, N. A. Chumakova, **E. G. Kovaleva** // Applied Magnetic Resonance. – 2020. – Vol. 51., N.8. – P. 679-690. 1,06 п.л./0,5 п.л. (Scopus, WoS).

26. **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.P. Tambasova, A. Marek, M. Chestnut, V. A. Osipova, D. O. Antonov, I. A. Kirilyuk, A. I. Smirnov // Journal of Membrane Science. – 2020. – Vol. 604. – 118084. 0,69 п.л./0,3 п.л. (Scopus, WoS).

27. Antonov, D. O. Acidic and Electrosurface Properties of Binary TiO₂-SiO₂ Xerogels Using EPR of pH-Sensitive Nitroxides / D. O. Antonov, D. P. Tambasova, A. B. Shishmakov, I. A. Kirilyuk, **E. G. Kovaleva** // Gels. – 2021. – Vol. 7, №. 3. – 119. 0,81 п.л./0,4 п.л. (Scopus, WoS).

Главы в коллективных монографиях:

28. **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. 2,25 п.л./1,9 п.л. (WoS в BKSI-S).

Другие публикации:

Наиболее значимые тезисы и материалы конференций за последние 10 лет

29. **Kovaleva E.G.** Application of pH-sensitive nitroxide radicals for studying adsorption and catalytic processes/ E.G. Kovaleva, L.S. Molochnikov, I.A. Kirilyuk, I.A. Grigor'ev// Book of Abstracts of the 7th International Conference on Nitroxides, Moscow, 2014, pp.21-22. 0,13 п.л / 0,05 п.л.

30. **Kovaleva E.G.** Surface properties of Al- and B-substituted mesoporous molecular sieves by pH-spin probe technique/ **E.G. Kovaleva**, L.S. Molochnikov, L.F. Hatmullina, D.P. Stepanova, M. Hartmann, I.A. Kirilyuk, I.A. Grigor'ev. // Book of Abstracts of the 7th International Conference on Nitroxides, Moscow, 2014, P.75. 0,06 п.л / 0,03 п.л.

31. **Kovaleva E.G.** Characterization of Ordered Mesoporous Molecular Sieves by EPR spectroscopy of pH probes/ **E.G. Kovaleva**, L.S. Molochnikov, M. Hartmann //Book of Abstracts of the International symposium on Zeolite and Microporous Crystals (ZMPC 2015), 28 June-2 July, 2015, Sapporo, Japan, 2015, P.118. 0,06 п.л / 0,03 п.л.

32. **Kovaleva E.G.** Electrical Potential near hydrated solid surface by pH spin probes and labels/ Proceedings of 4th International Conference on Physical and Theoretical Chemistry, September 18-19, 2017, Dublin, Ireland. P.24. J. Phys. Chem. Biophys. 2017, – V.7, N. 4 (Suppl.). DOI:10.4172.2161-0398-C1-024. 0,06 п.л / 0,03 п.л.

33. **Kovaleva E.G.** EPR Spectroscopy of pH-Sensitive Spin Probes and Labels in Materials Characterization/ **E.G. Kovaleva**, L.S.Molochnikov, D.O. Antonov, D.P. Tambasova// Book of Abstracts INTERM 2019, 12-18 May, 2019, Turkey, id-416. 0,06 п.л / 0,03 п.л.

34. **Kovaleva E.** Characterization of porous and nanostructured solid-phase systems by EPR of pH-sensitive Probes and Labels/ **E. Kovaleva**, Molochnikov L., D. Tambasova, D. Antonov. // Book of Abstracts of the International Conference “Modern Development of Magnetic Resonance”, Kazan, 2018, pp. 34-36. 0,19 п.л / 0,08 п.л.

35. **E.G. Kovaleva**, A. Marek, A. I. Smirnov, D. O. Antonov, D. P. Tambasova A Test of the Poisson-Boltzmann Double Layer Theory on Mesoporous Silicas by EPR of pH-Sensitive Nitroxides/ **E.G. Kovaleva**, A. Marek, A. I. Smirnov, D. O. Antonov, D. P. Tambasova// Book of abstracts the International Conference “Modern development of magnetic resonance”, Kazan, 2020), pp.12-13. 0,13 п.л / 0,05 п.л.