

С.В. Корнеев

Гібридні кремнезем-органічні матеріали з
імобілізованими комплексоутворюючими
барвниками трифенілметанового ряду: добування,
фізико-хімічні та комплексоутворюючі властивості

Научный руководитель д.х.н., проф. Ю.В. Холин

- Способы закрепления органических модификаторов и особенности различных типов гибридных материалов,
- актуальность, цель и задачи исследования;
- исследование протолитических свойств анилина, закрепленного при золь-гель синтезе;
- получение и морфологические свойства материалов с сорбционно закрепленными ксиленоловым оранжевым и кальцеином, устойчивость красителей к вымыванию;
- спектральные и комплексообразующие свойства закрепленных красителей;
- применение в визуальном тестовом обнаружении ионов металлов.

Органо-кремнеземные гибридные материалы

Способы синтеза:

- нековалентное закрепление,
- прививка на поверхность кремнезема,
- золь-гель синтез

Свойства:

- высокие удельная поверхность, концентрация функциональных групп, регулируемое сродство к целевым компонентам
- пленка, монокристалл, волокно, порошок

Применение:

- сорбция
- анализ
- катализ
- сенсоры

Гибрид:

- механические свойства SiO_2 ,
- химических свойства модификатора,
- взаимное влияние модификатора и матрицы
- эффекты энергетической неоднородности и кооперативности

Нековалентное закрепление



Прививка на поверхность



Закрепление при золь-гель синтезе



Актуальность темы определяется необходимостью

- упрощения методик иммобилизации органических аналитических реагентов (как при нековалентном закреплении, так и при золь-гель синтезе),
- выявления факторов, меняющих свойства закрепленных реагентов по сравнению с нативными аналогами,
- потребностью в создании новых твердофазных аналитических реагентов путем гетерогенизации комплексообразующих органических красителей.

Цель работы

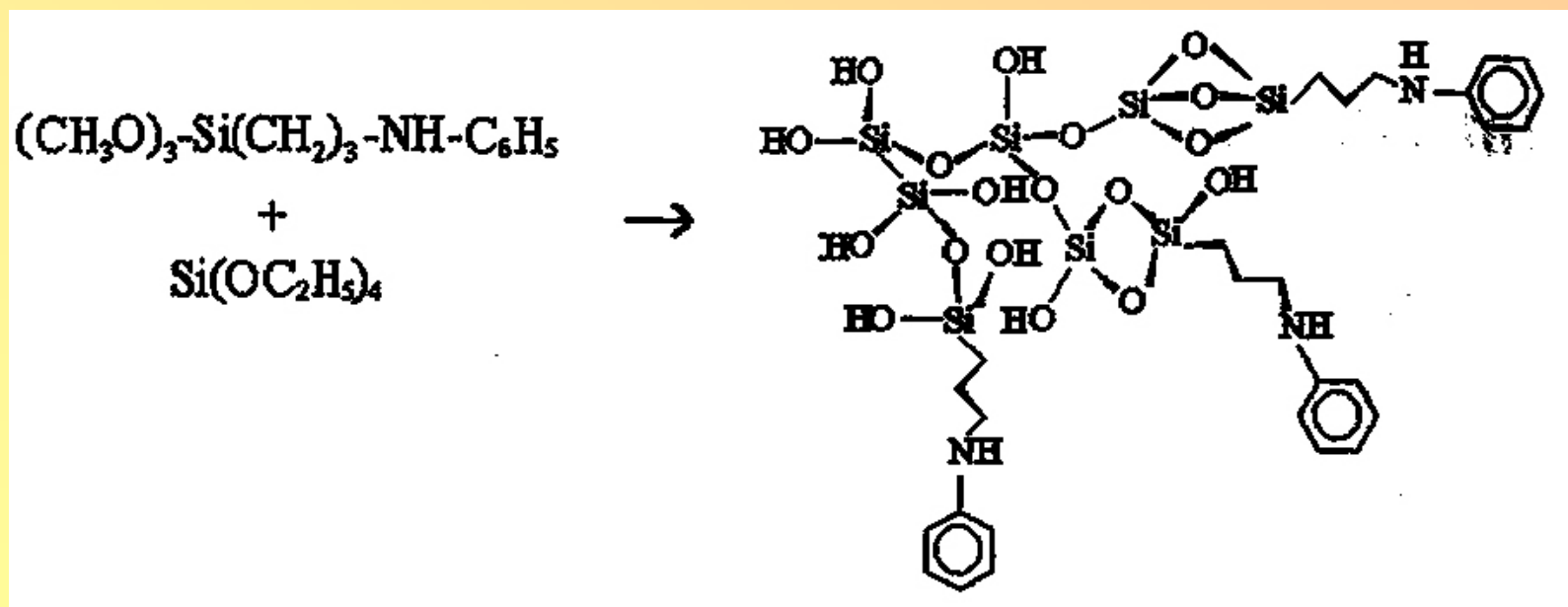
разработать способы получения органо-кремнеземных материалов с закрепленными комплексообразующими красителями трифенилметанового ряда с прочным удерживанием модификатора, на основе исследования физико-химических и комплексообразующих свойств полученных материалов охарактеризовать особенности иммобилизованных реагентов по сравнению с нативными аналогами и показать возможность использования материалов в анализе ионов металлов-токсикантов.

Научные задания работы

- Розробити методику сорбційної іммобілізації трифенілметанових барвників на поверхні кремнезему, забезпечуючі усталюваність матеріалів к вимиванню модифікаторів, визначити кінетическіє і термодинаміческіє характеристики процесу сорбційної модифікації;
- розробити методику закрєплення трифенілметанових барвників с помощью золь-гель синтеза, визначити условия синтеза, забезпечуючі підвищену усталюваність матеріалів к вимиванню нековалентно закрєплєнных модифікаторів;
- перевірити гіпотезу о сниженні впливу енергетической неоднородности и кооперативных ефектов на перебіг реакцій с участием модифікаторів, закрєплєнных при золь-гель синтезе, по сравнению с реакциями на химически модифицированных поверхностях кремнезема. С этой целью исследовать влияние указанных эффектов на протонирование закрєпленного моновалентного основания, с существенно более простым строением, чем трифенілметановые красители;

- определить морфологические характеристики гибридных материалов, термодинамичні характеристики процесів взаємодії іонів Гідрогену та іонів металлов с трифенилметановыми красителями, спектральные характеристики иммобилизованных металлокомплексов и на этой основе определить, насколько меняются свойства реагентов при их иммобилизации;
- дослідити умови використання гібридних матеріалів для визначення ионов металлов-токсикантів на рівні ГДК.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КСЕРОГЕЛЕЕИ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ И АНИЛИНА



Khoroshevskiy Y., Korneev S., Myerniy S., Kholin Y.V., Pavan F.A., Schifino J., Costa T.M.H., Benvenuti E.V. A mathematical simulation of H^+ ion chemisorption by anilinepropylsilica xerogels // J. Colloid and Interf. Sci. – 2005. – V. 284, No 2. — P. 424-431.

ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КСЕРОГЕЛЕЕИ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ И АНИЛИНА

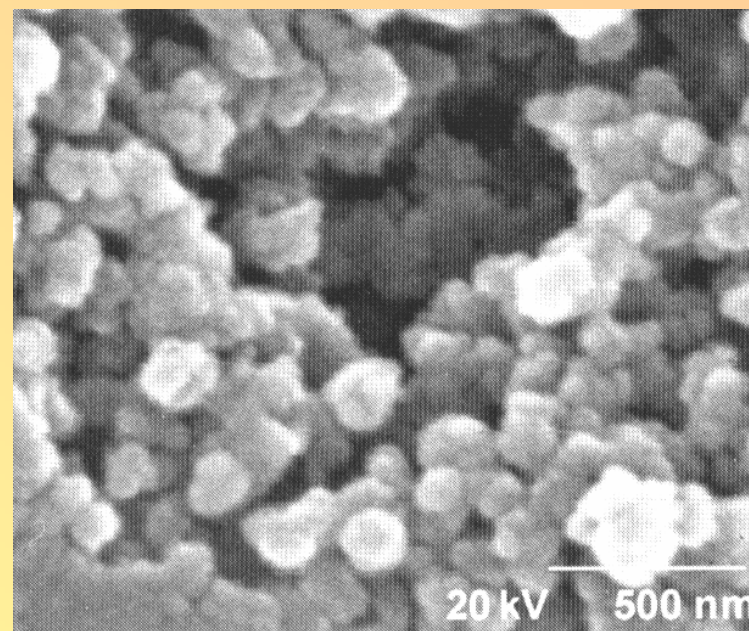
Концентрация модификатора (0.2 – 1.2 ммоль/г) зависит от
а) соотношения реагентов,
б) времени синтеза.

Площадь поверхности ~150 м²/г.

Размер частиц 100-130 нм.

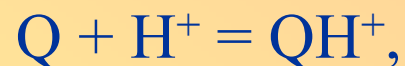
Средний размер пор – от 2 до 6 нм

Материалы **термически стабильны**
до 300 °С (в вакууме).

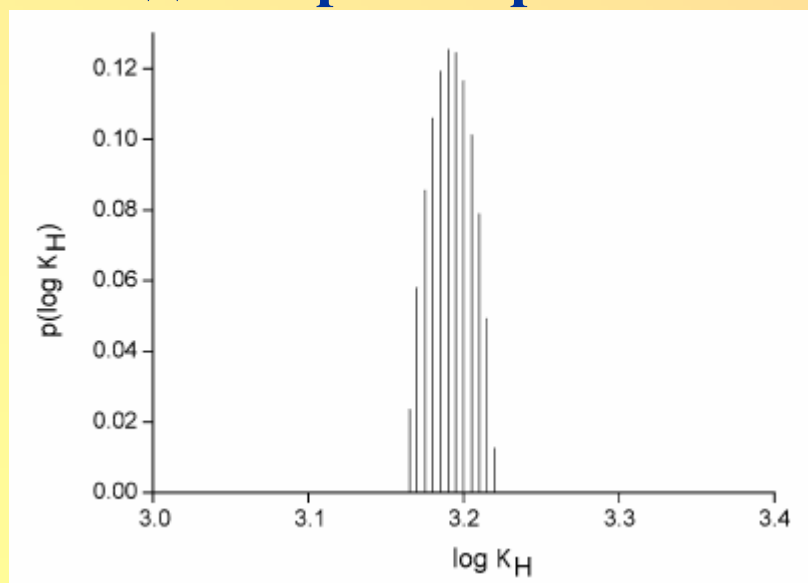


ПРОТОЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
КСЕРОГЕЛЕЕЙ КРЕМНЕВОЙ КИСЛОТЫ И АНИЛИНА

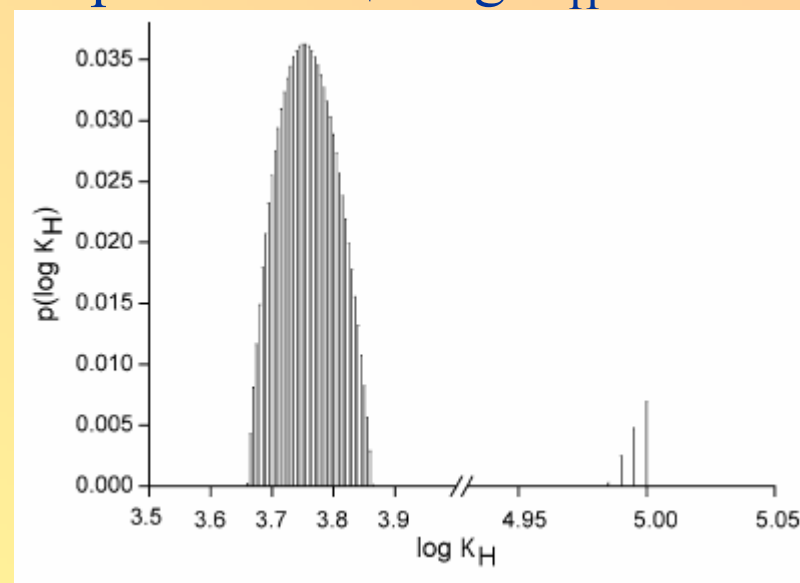
Протолитические свойства анилина (Q):



в водных растворах константа протонизации $\lg K_H = 4.63$



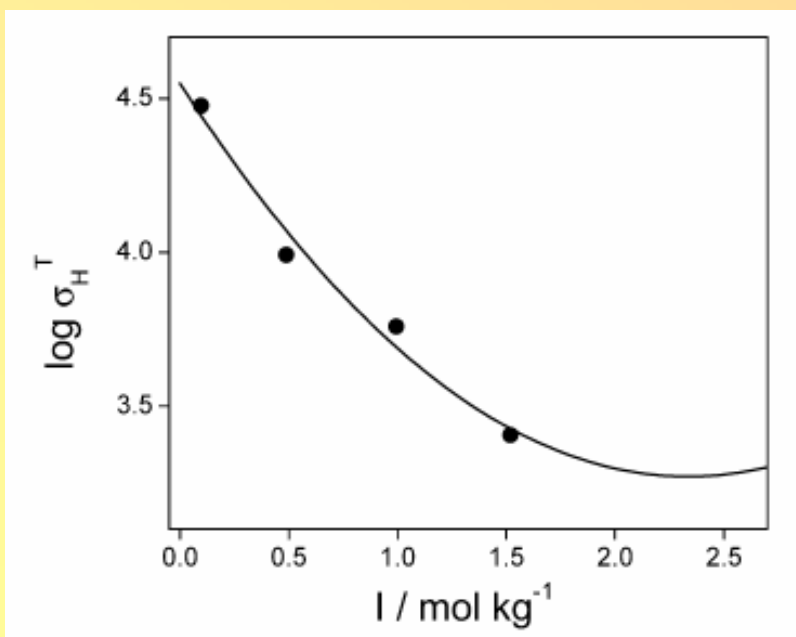
$p(\log KH)$ distribution for APA4. Ionic strength $I = 0.096 \text{ molL}^{-1}$
($J = 100, \delta = 0.07$).



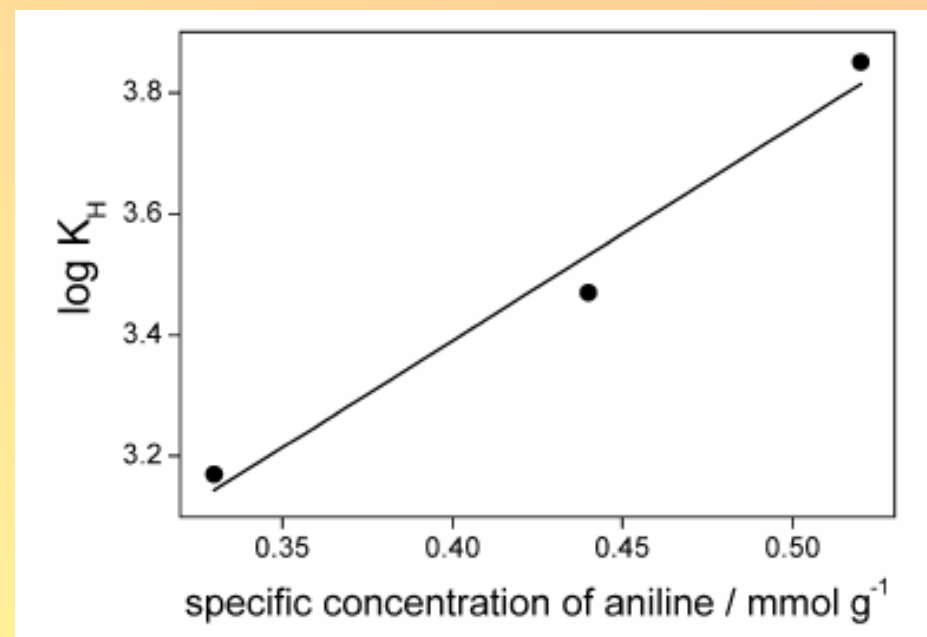
$p(\log KH)$ distribution for APA8. Ionic strength $I = 0.096 \text{ molL}^{-1}$
($J = 300, \delta = 0.075$).

Khoroshevskiy Y., Korneev S., Myerniy S., Kholin Y.V., Pavan F.A., Schifino J., Costa T.M.H., Benvenuti E.V. A mathematical simulation of H^+ ion chemisorption by anilinepropylsilica xerogels // J. Colloid and Interf. Sci. – 2005. – V. 284, No 2. – P. 424-431.

Зависимость логарифмов констант протонизации от ионной силы раствора



Влияние удельной концентрации анилина на константы протонизации



Y.Khoroshevskiy, S.Korneev, S. Myerniy, Y. Kholin, F. Pavan, J. Schifino, T.M.H. Costa, E. Benvenuti, J. Colloid and Interf. Sci. 284 (2005) 424–431.

Сорбционное закрепление красителей

- активация поверхности силикагеля при 900 °С,



- коэффициенты диффузии:

$$\text{КО: } (1.0 \pm 0.7) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

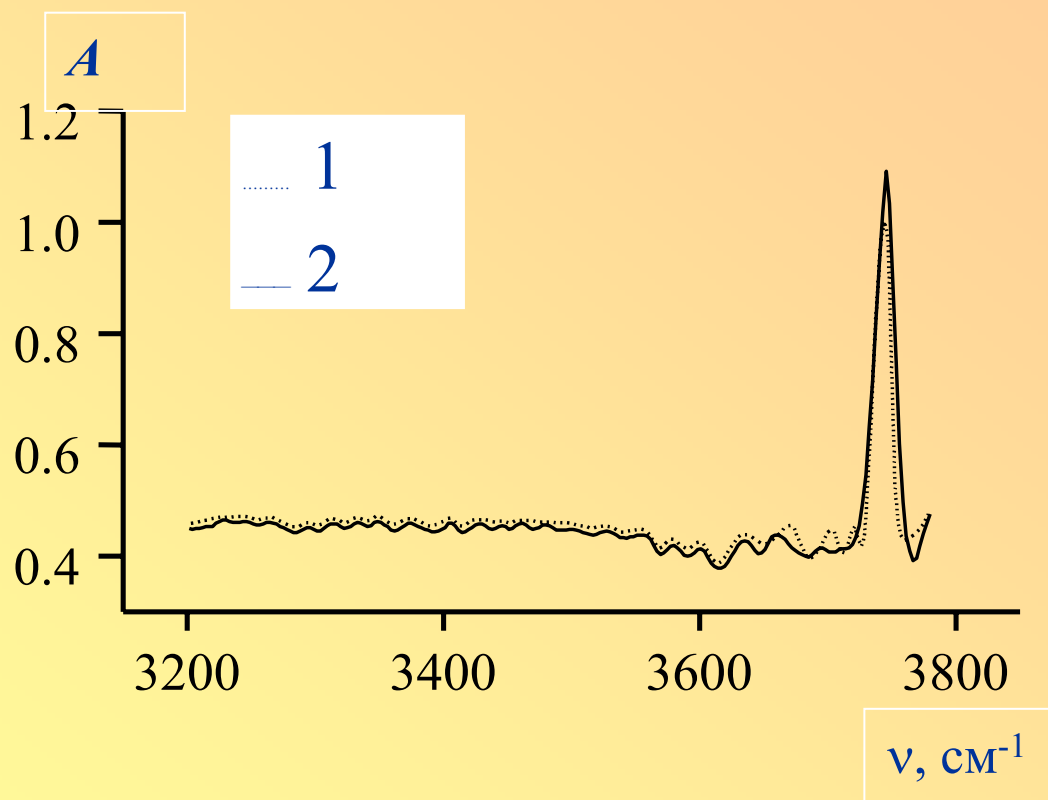
$$\text{КЦ: } (7.4 \pm 1.1) \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$$

- сорбционная емкость:

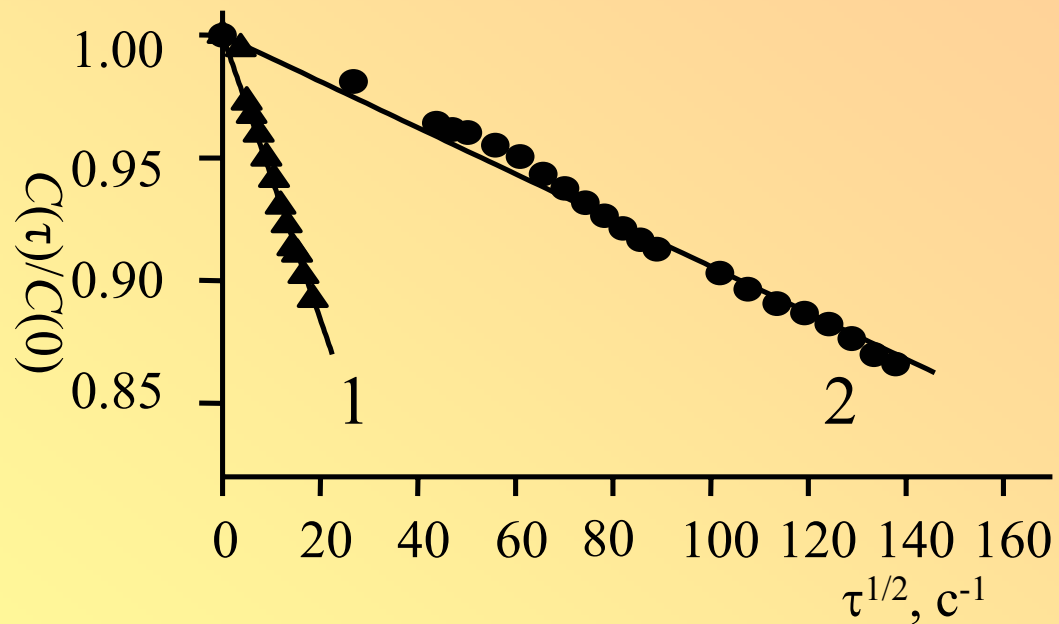
$$\text{КО: } 43 \text{ мкмоль/г}$$

$$\text{КЦ: } 18 \text{ мкмоль/г}$$

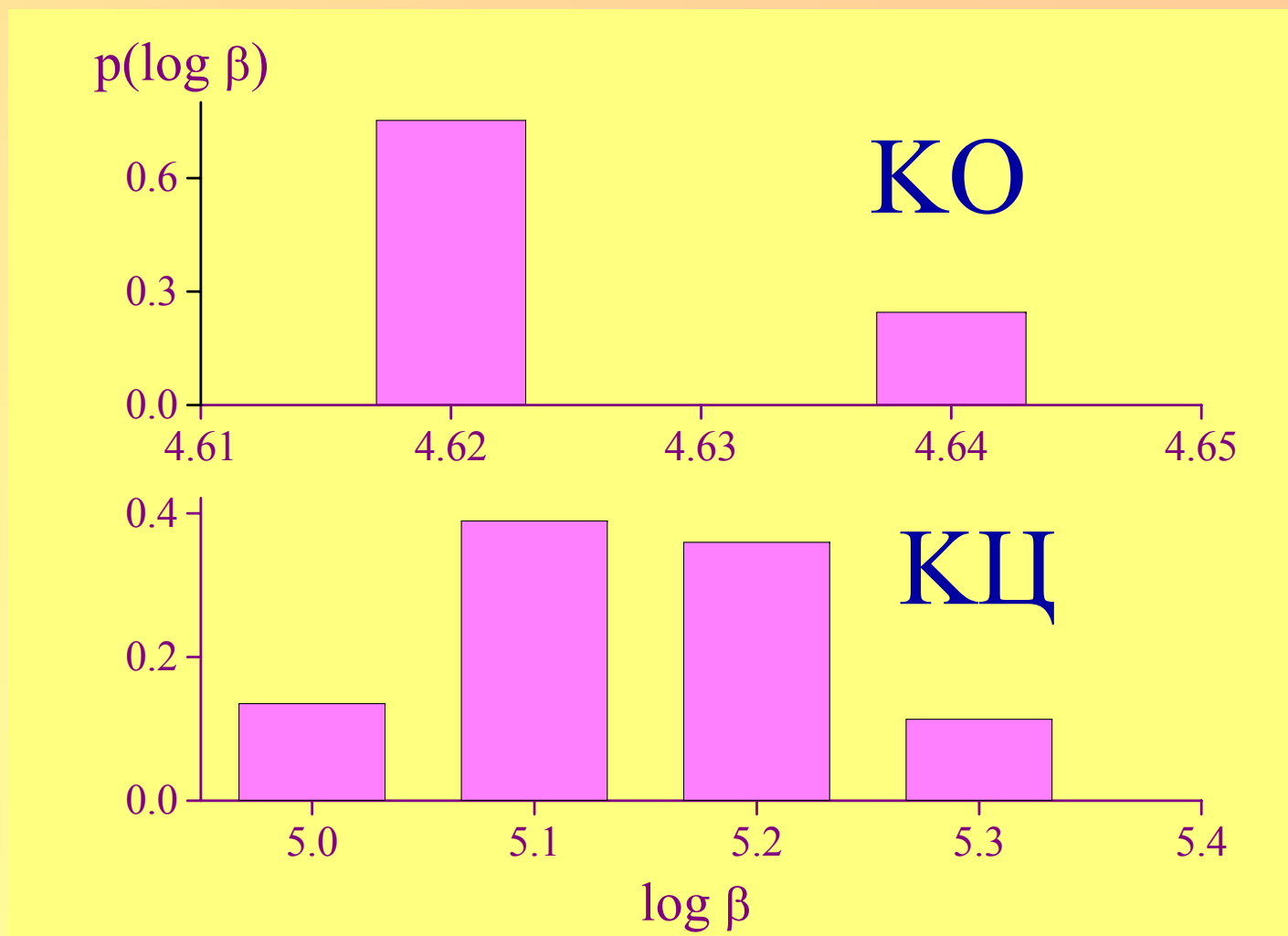
- вымывание красителя при pH 1-6: до 10% (КО), до 2.5% (КЦ)



Инфракрасные спектры активированных СГ П(900) (1) и СГ П(450) (2). A – светопоглощение, ν – волновое число.

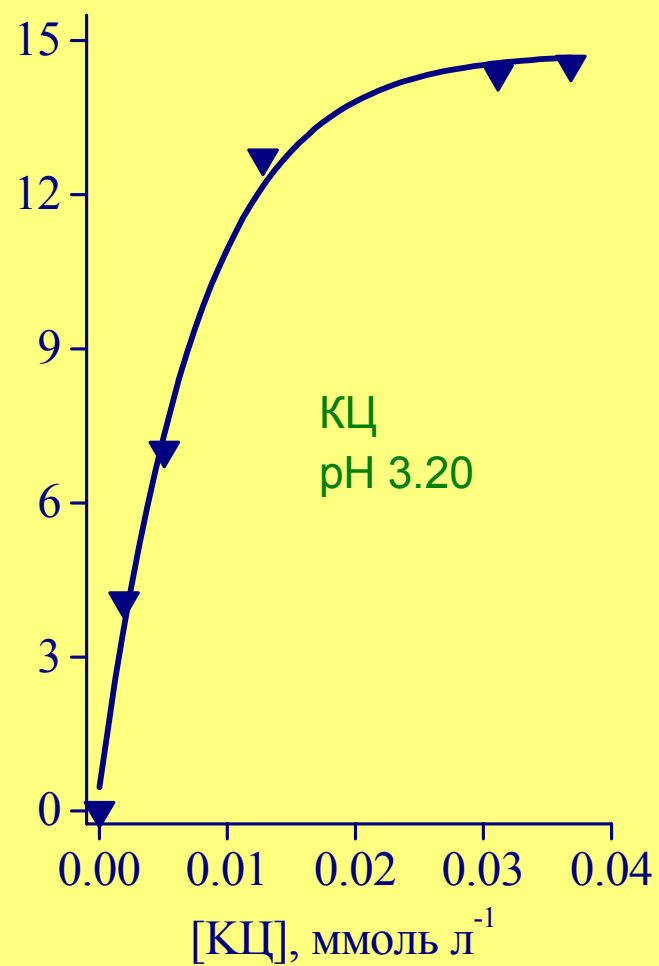
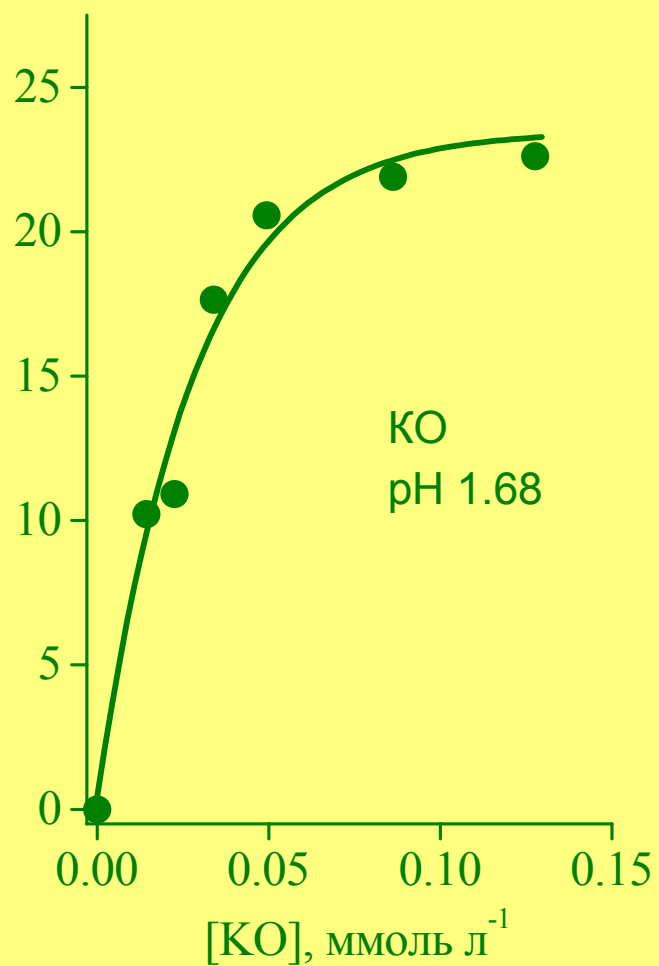


Начальные участки зависимости $C(\tau)/C(0)$ от $\tau^{1/2}$ при адсорбции КО на СГ I(450) (1) и СГ II(900) (2).



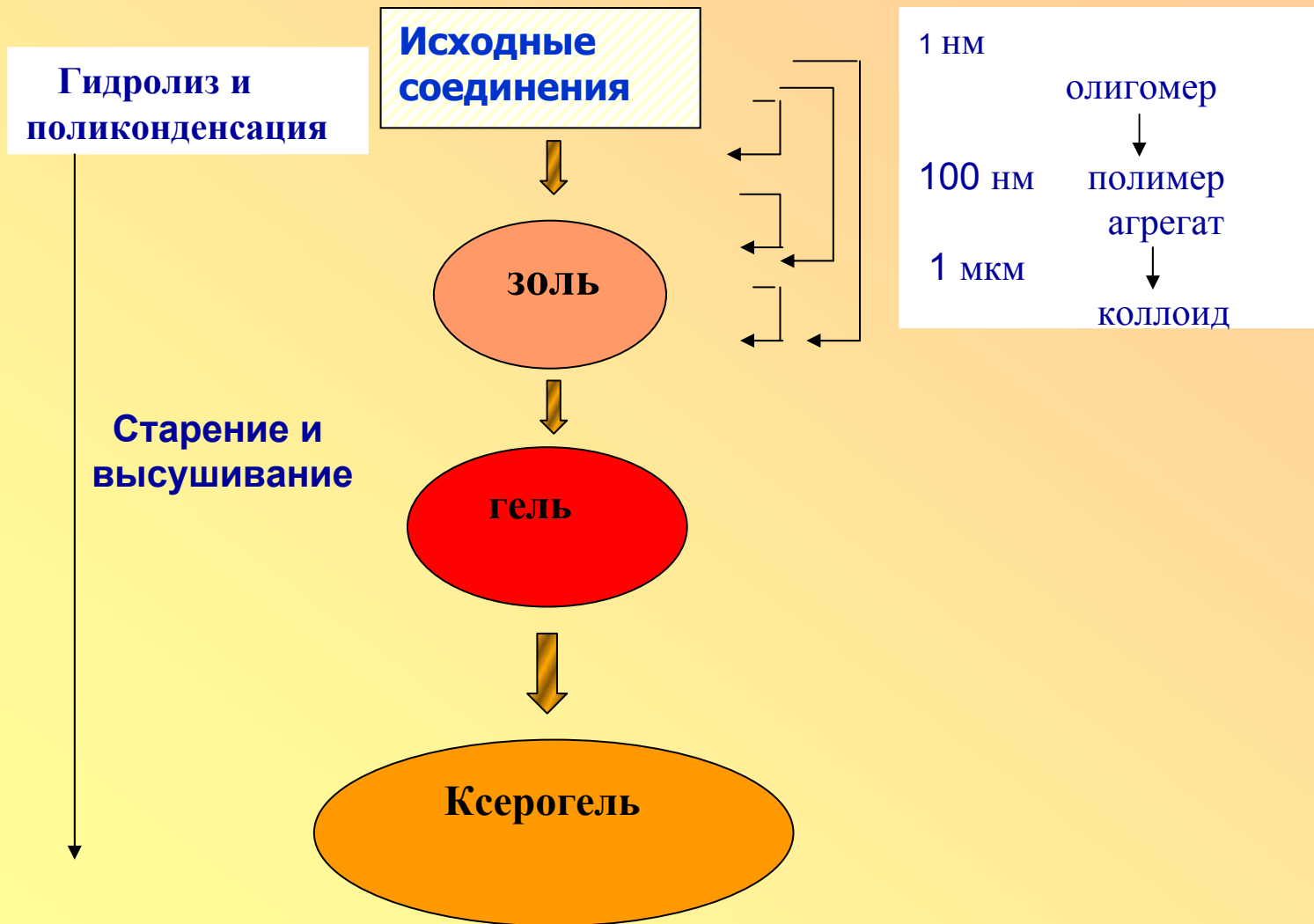
**Распределение поверхностных центров
силикагеля по логарифмам констант сорбционного
равновесия**

АДСОРБЦИЯ, $\mu\text{MOL} \text{ G}^{-1}$



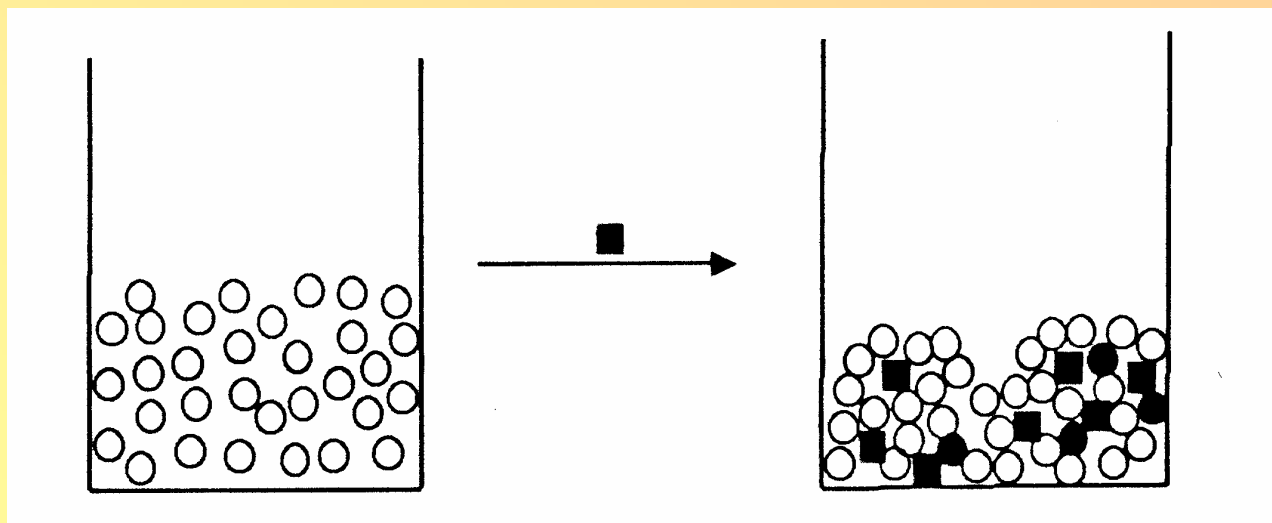
Изотермы сорбции красителей силикагелем

Основные этапы золь-гель процесса



Золь-гель синтез: контролируемый гидролиз, конденсация

Нековалентное закрепление

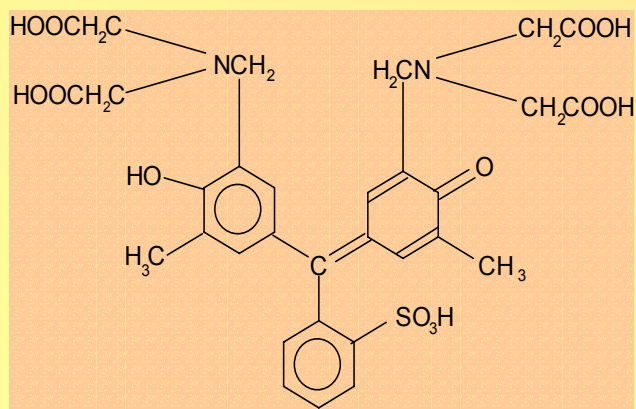
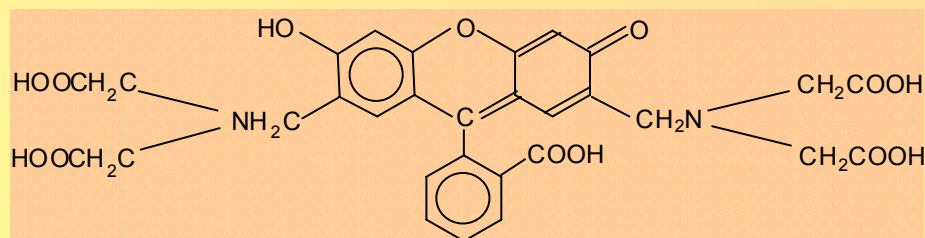


Золь

**реагент
катализатор**

Гель

Иммобилизация комплексообразующих индикаторов



МЕТОДИКА
– 5.0 мл ТЭОС, 1.5–5.0 мл
0.2-2 мМ растворов красителей
(этанол), этанол (до 12 мл),
– катализатор $(\text{NH}_4)_2[\text{SiF}_6]$,
– гелеобразование 3–4 ч,
– высушивание: 10 мин,
мощность излучения 850 Вт,
– фракция 250-500 мкм.

Моросанова Е.И., Великородный А.А., Кузьмин
Н.М., Золотов Ю.А. Патент №948113454 // Б.И.
1999. №28.

Свойства материалов, полученных с помощью золь-гель синтеза

Удельные концентрации
до 45-90 мкмоль/г

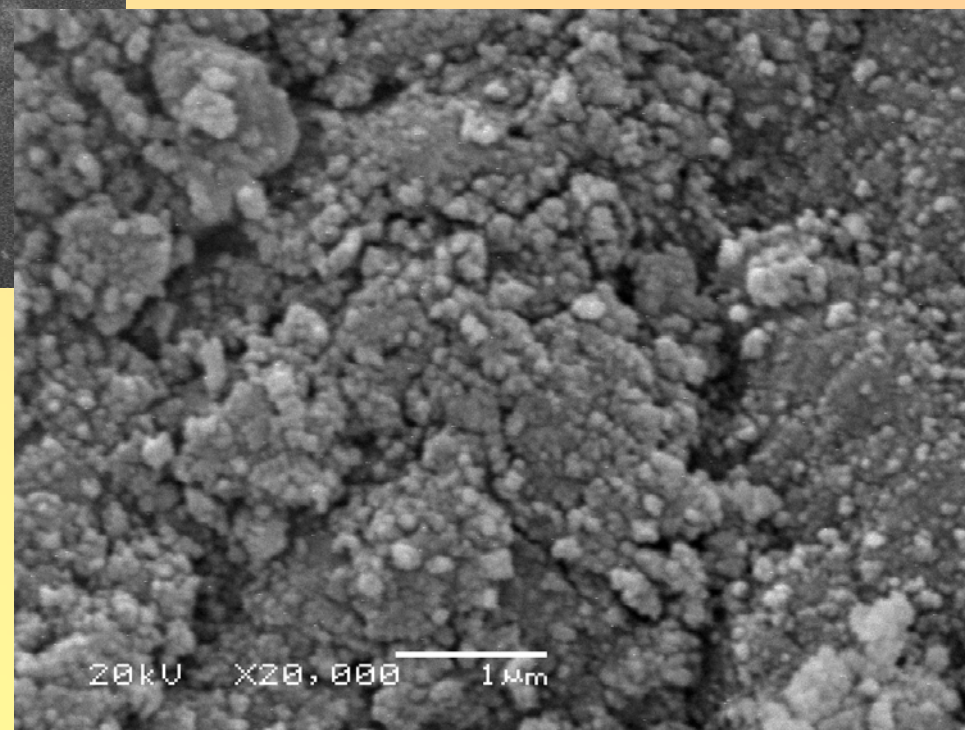
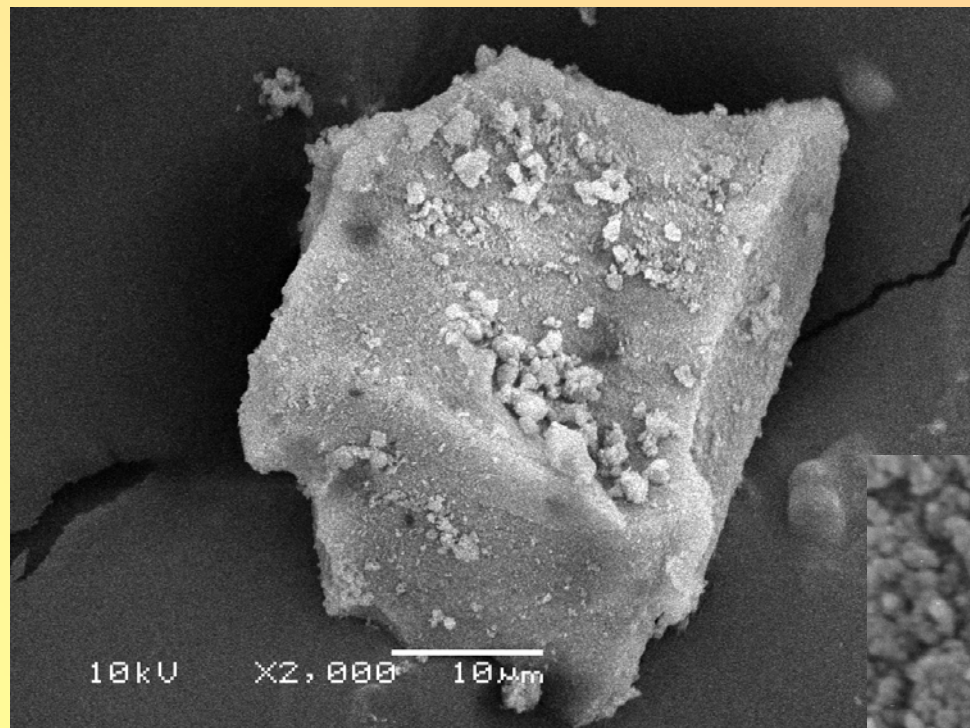
Поверхность

700 м²·г⁻¹

Вымывание
красителя 0-3%

Установление
сорбционного равновесия:
до 15 мин

Ксерогель с ксиленоловым оранжевым



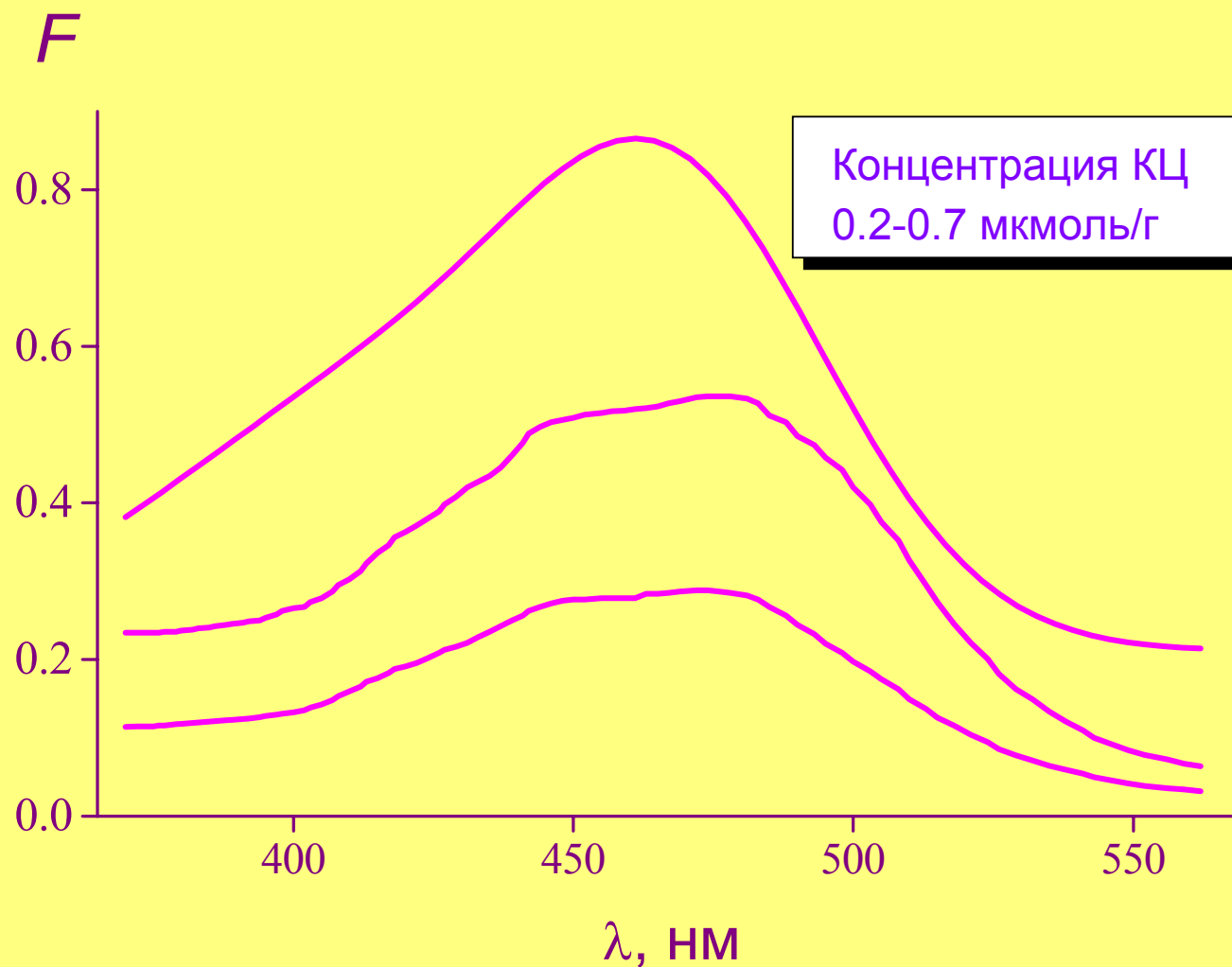
Характеристики силикагеля и гибридных материалов

Образцы	Удельная поверхность, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	Истинная плотность, г см^{-3}	Объем пор, $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	Доля вымываемого красителя, %*
Силикагель (СГ)	445	2.31	1.29	
КО–СГ	427	2.38	1.27	9.5
КЦ–СГ	448	2.33	1.31	2.5
ксерогель–КО	688	2.21	2.12	3.5
ксерогель–КЦ	703	2.19	2.10	<1

* При pH 5.8 (КО) и при pH 3.5 (КЦ).

Спектры поглощения иммобилизованного КЦ

КЦ, водный раствор
(рН 3.2):
максимумы при
454 и 474 нм

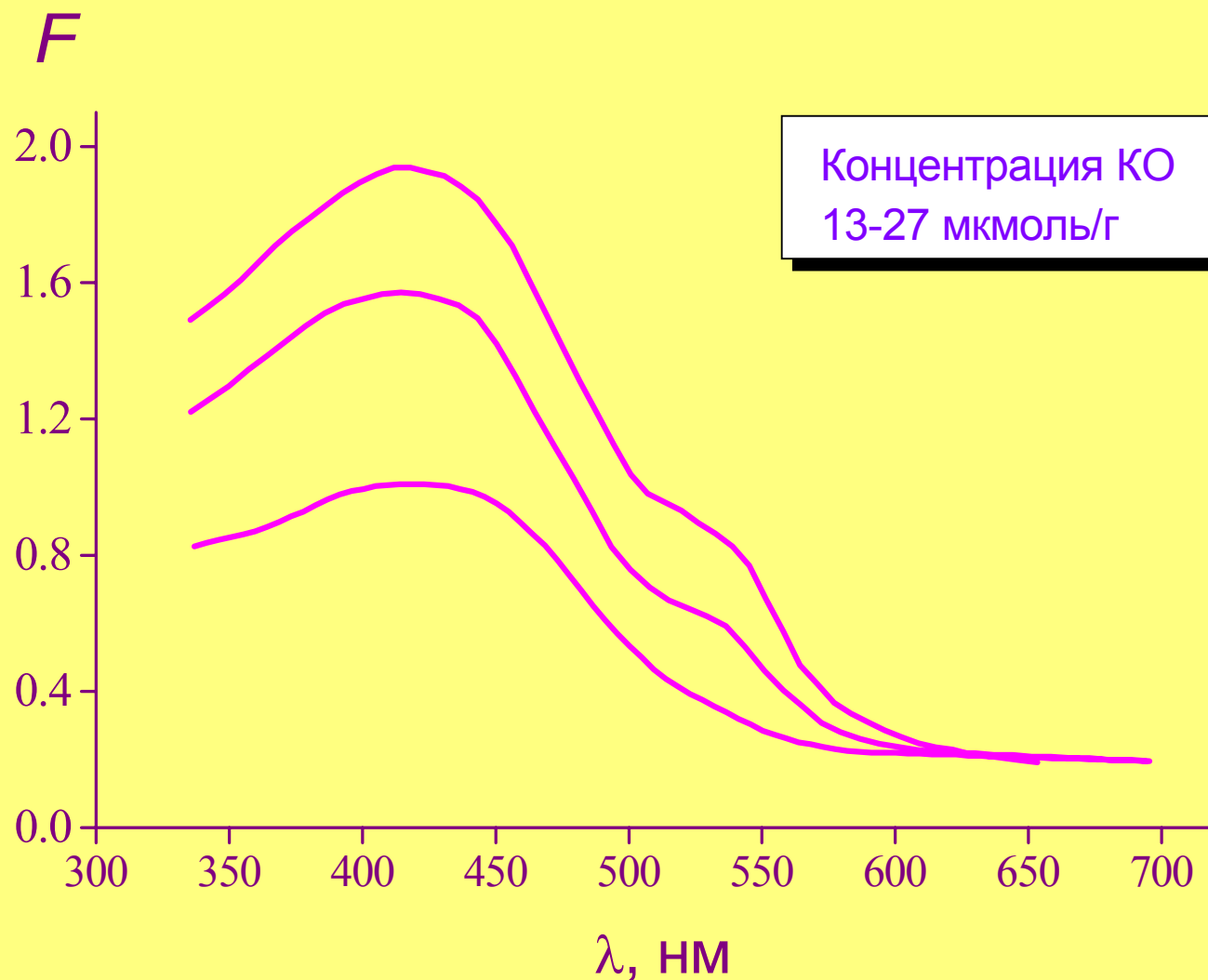


Спектры поглощения иммобилизованного КО

КО, водный раствор:

pH 4.5-6.5:
 H_3L^{3-} и H_4L^{2-} ,
432-435 нм

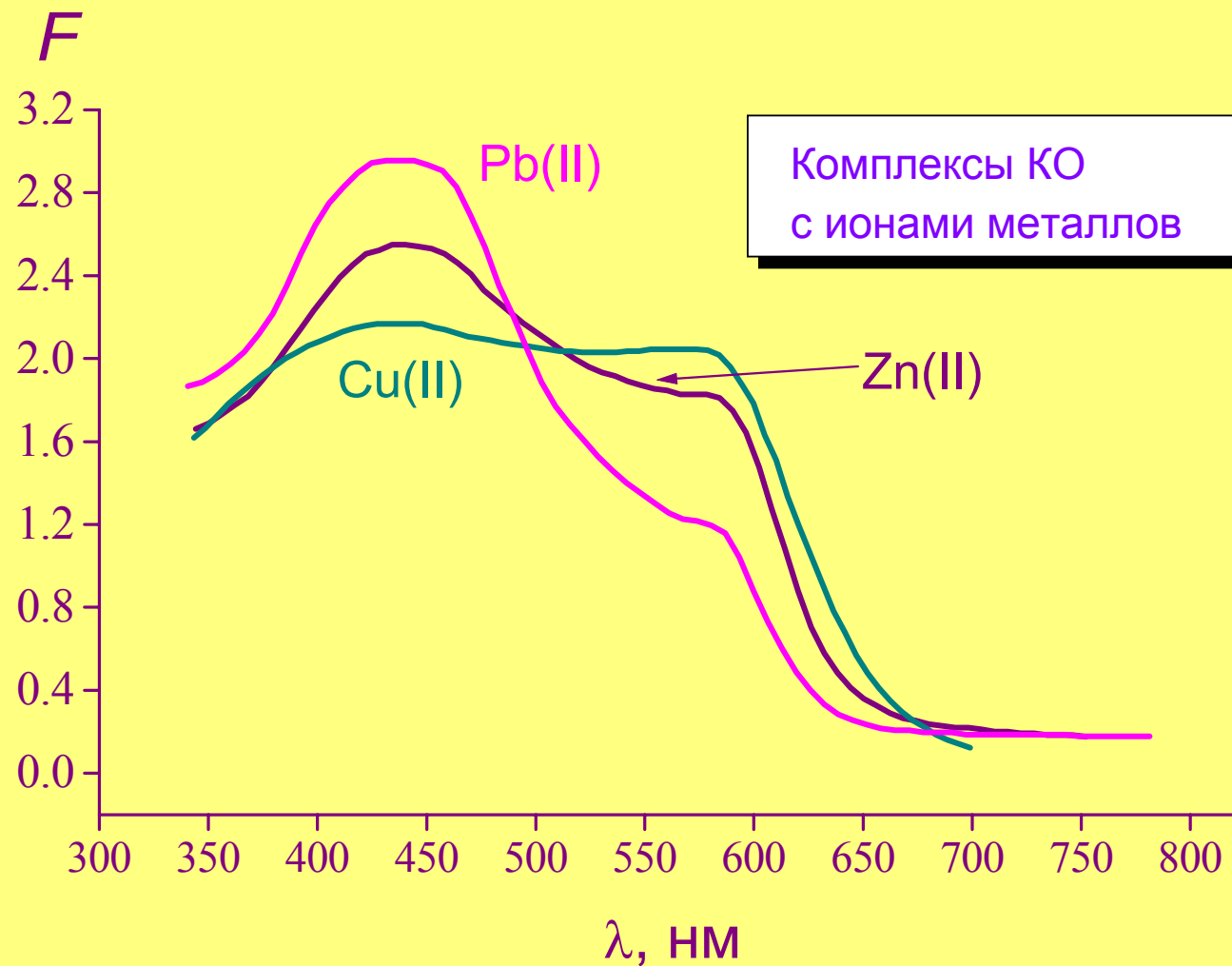
pH > 6.5
 H_2L^{4-}
570-580 нм



Спектры поглощения комплексов КО

водные
растворы:

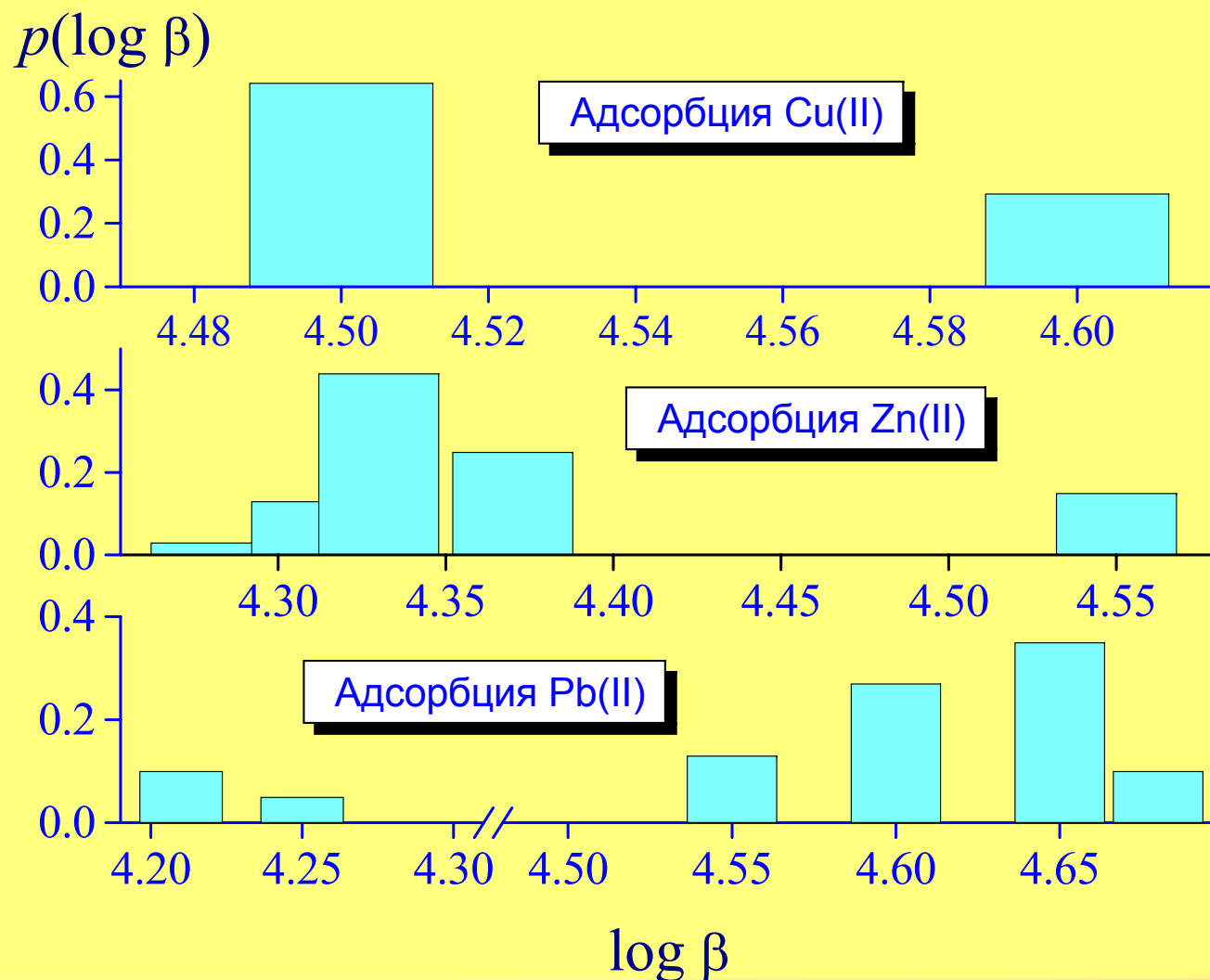
pH 5-7:
570–580 нм



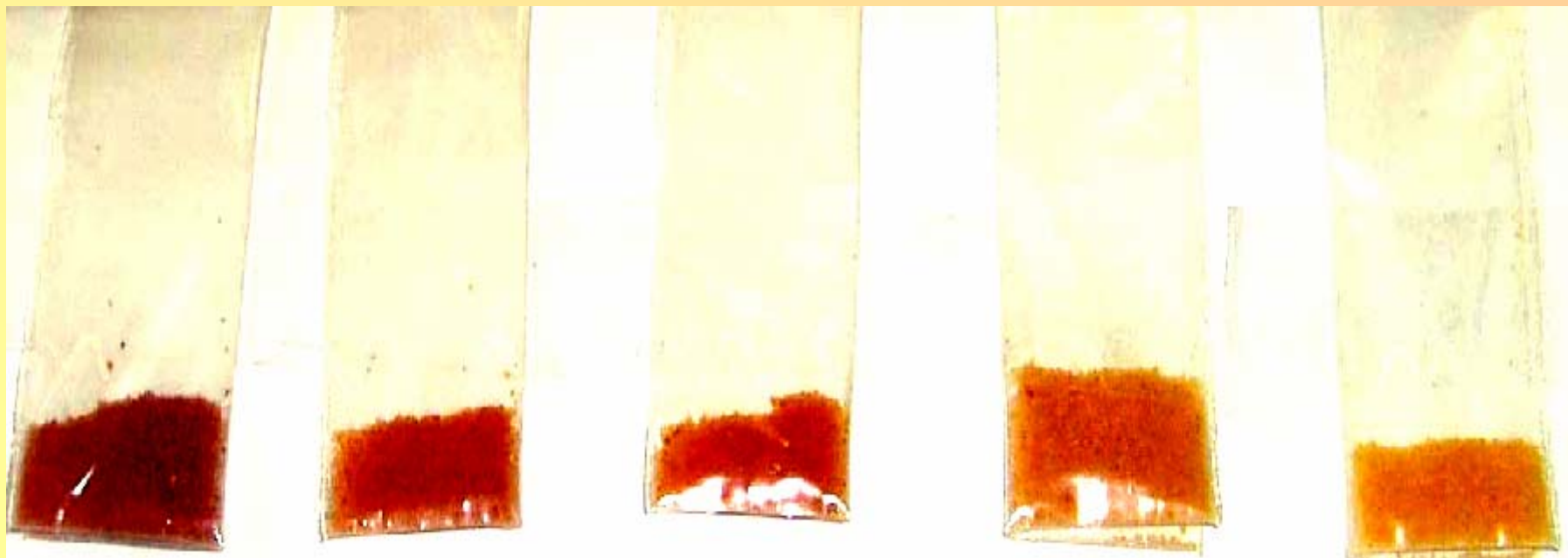
Плотности распределения центров связывания
ионов металлов по логарифмам условных
констант сорбционных равновесий

Ксерогель-
КО

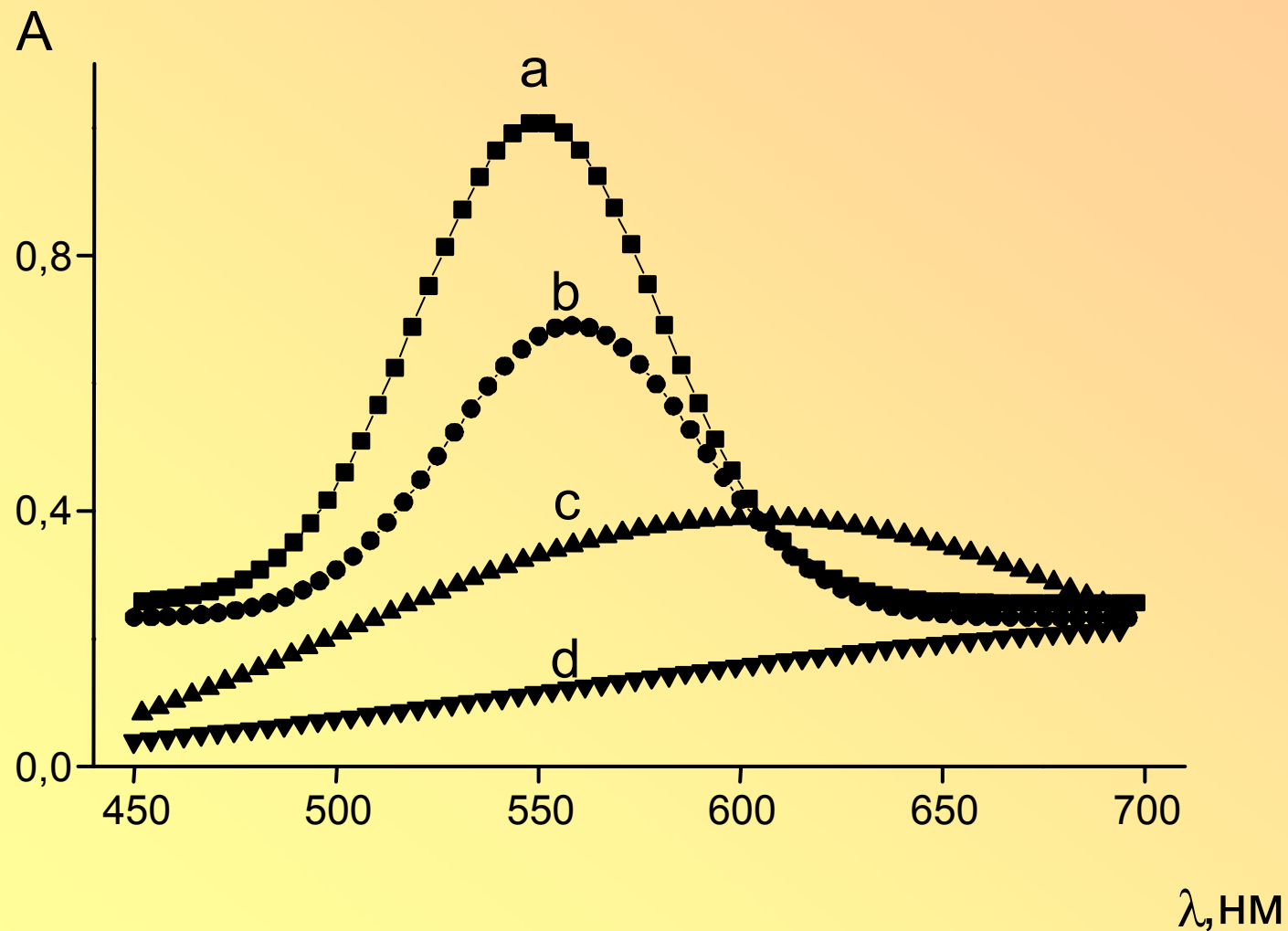
pH 5.6-5.8

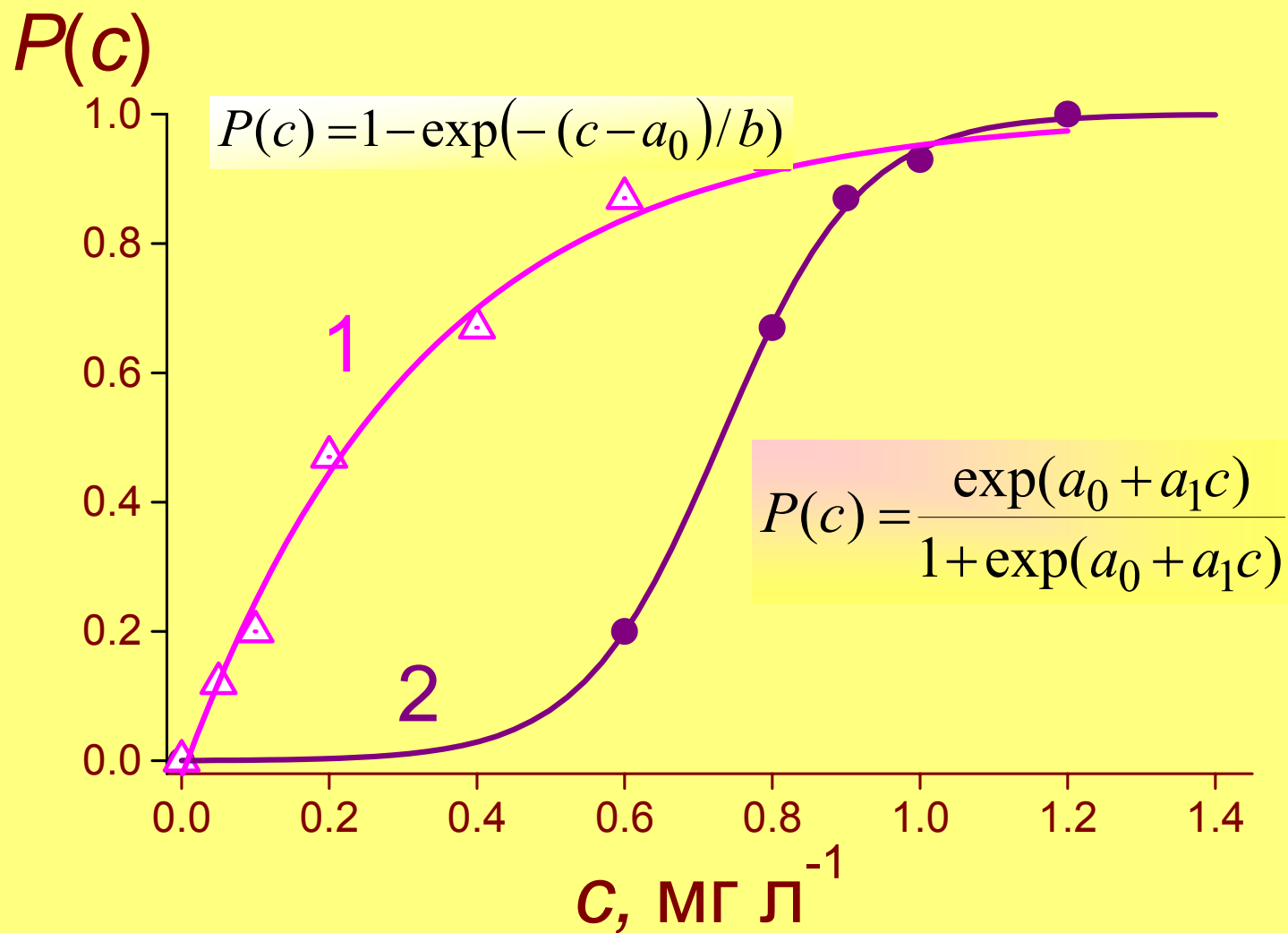


Визуальное тестовое обнаружение
ионов металлов с помощью
ксерогеля-КО (35 мкмоль/г)



Флуоресценция закрепленного КЦ при концентрациях
в растворе Cu(II) 1 (a) – 15 (d) мг/л. pH = 3.5





Частоты обнаружения ионов Cu(II) (1) и суммы равных массовых концентраций ионов Cu(II) , Zn(II) и Pb(II) (2) материалами Ксерогель–Кц ($0.7 \text{ мкмоль г}^{-1}$) и Ксерогель–КО (35 мкмоль г^{-1}) соответственно

Области ненадежной реакции и пределы обнаружения ионов металлов

Материал	Аналит	Границы области ненадежной реакции, мг л ⁻¹	Предел обнаружения, C _{lim} , мг л ⁻¹
ксерогель-КО	Cu(II)	0.2 – 0.7	0.7
	Zn(II)	0.2 – 0.7	0.7
	Pb(II)	1.2 – 1.9	1.9
	Cu(II)+Zn(II)+Pb(II)	0.4 – 1.0	1.0
ксерогель-КЦ	Cu(II)	0.02 – 1.0	1.0

Статті

1. Корнеев С.В., Холин Ю.В. Сорбционная иммобилизация ксиленолового оранжевого на поверхности силикагеля и физико-химические свойства гибридного материала. // **Вісник Харківського національного університету**, 2003, № 596, вып 10 (33), С.175-182.
2. Khoroshevskiy Y., Korneev S., Myerniy S., Kholin Y.V., Pavan F.A., Schifino J., Costa T.M.H., Benvenuti E.V. A mathematical simulation of H⁺ ion chemisorption by anilinepropylsilica xerogels // **J. Colloid and Interf. Sci.** – 2005. – V. 284, No 2. — P. 424-431.
3. Корнеев С.В., Холин Ю.В. Физико-химические и сорбционные свойства гибридного материала, полученного иммобилизацией ксиленолового оранжевого на поверхности кремнезема // **Журн. прикл. химии.** – 2005. – Т. 78, № 1. – С. 73-78.
4. Корнеев С.В., Холин Ю.В., Галян Ю.А. Визуальное обнаружение Cu(II), Zn(II), Pb(II) с помощью гибридного материала, полученного сорбционной иммобилизацией ксиленолового оранжевого на силикагеле // **Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна**, – 2005. – № 669, Хімія. Вип. 13 (36). – С. 124-126.
5. Холин Ю.В., Корнеев С.В., Христенко И. В., Pissetti F., Gushikem Y. Получение и физико-химические свойства органо-кремнеземных материалов с иммобилизованными трифенилметановыми комплексообразующими красителями // **Журн. прикл. химии.** в

Апробация работы

- XXI Межд. Чугаевская конф. по координационной химии. Киев, 2003.
- XVI Укр. конф. з неорг. хімії. Ужгород, 2004.
- Міжнародна конф. "Актуальні проблеми фізичної хімії". Донецьк, 2004.
- Сесія Наукової ради НАНУ з проблеми "Аналітична хімія". Одеса, 2006.
- Intern. Conf. "Modern Physical Chemistry for Advanced Materials". Kharkiv, 2007.
- Сесія Наукової ради з проблеми "Аналітична хімія". Харків, 2007.

Выводы

1. На основе анализа литературных данных установлена перспективность разработки процедур нековалентного сорбционного и золь-гель закрепления комплексообразующих красителей трифенилметанового ряда ксиленолового оранжевого и кальцеина для создания органо-кремнеземных гибридных материалов, обладающих высоким сродством к ионам переходных и тяжелых металлов и перспективных для использования в качестве твердофазных аналитических реагентов. Вместе с тем, установлено, что факторы, определяющие изменение комплексообразующих свойств реагентов при их закреплении в ходе золь-гель синтеза не охарактеризованы. На этой основе сформулирована цель и научные задания работы.

2. Сорбция красителей ксиленолового оранжевого и кальцеина из водных (водно-этанольных) растворов кремнеземами является идеальной, описывается моделью диффузии из полубесконечного раствора (максимальные значения коэффициентов диффузии красителей в приповерхностном слое составляют $6 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ и $7 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ для ксиленолового оранжевого и кальцеина, соответственно. Условиями, в которых синтезируются материалы, из которых при pH 1.0-6.0 вымывается до 10% модификатора, являются предварительное термическое активирование поверхности и проведение сорбции из растворов с pH 2-3.

3. При золь–гель синтезе в гибридный материал можно ввести до 90 мкмоль г-1 ксиленового оранжевого и 45 мкмоль г-1 кальцеина. Ключевым фактором, влияющим на прочность удерживания органического модификатора является количество катализатора гелеобразования (гексафторосиликата аммония). В оптимальных условиях синтеза удается получать материалы, из которых в статических условиях кальцеин практически не вымывается, а доля вымываемого ксиленового оранжевого не превышает 3.5%.

4. Протонирование анилина и комплексообразование с ионами металлов ксиленового оранжевого в составе золь-гибридного материала характеризуется слабым проявлением (в ряде случаев – полным отсутствием) эффектов энергетической неоднородности и кооперативных эффектов, что отличает гибридные материалы, полученные золь-гель методом, от большинства кремнеземов с химически модифицированной поверхностью и является фактором, благоприятным для использования материалов в сорбционном концентрировании/разделении ионов металлов.

5. За даними про сорбцію іонів з водних розчинів зроблено висновок про високу спорідненість матеріалів з закріпленими трифенілметановими красителями к іонам Cu(II), Zn(II), Pb(II). Адсорбція указаних іонів металів супроводжується появою полос поглинання з максимумами при 576-582 нм. Рассчитаны константы сорбционных равновесий и, при наличии энергетической неоднородности сорбционных центров, – их распределения по константам сорбционных равновесий.

6. По данным о спектральных свойствах закрепленного ксиленолового оранжевого сделан вывод о том, что краситель закрепляется на поверхности в форме H3L3-, а с повышением его поверхностной концентрации проявляется и поглощение формы H2L4-, образующейся при частичной нейтрализации красителем поверхностных силанольных групп. В спектрах ксиленолового оранжевого и кальцеина при закреплении отмечены существенные гипсохромные сдвиги максимумов поглощения, связанные с изменением микроокружения частиц красителей при их переходе из растворов на поверхность. При образовании закрепленным ксиленоловым оранжевым комплексов с ионами Cu(II), Zn(II), Pb(II) наблюдается батохромный сдвиг максимумов поглощения по сравнению с полосами поглощения комплексов в водных растворах.

7. Показана возможность использования материалов с закрепленным ксиленоловым оранжевым для визуального обнаружения суммы тяжелых металлов и ионов Cu(II) в водах. Материал с иммобилизованным кальцеином может быть использован для селективного выявления ионов Cu(II) в водных растворах при pH 3.2 за счет гашения флуоресценции, обнаружению не мешают стократный избыток ионов Zn (II), Pb(II), Ni(II) и тысячекратный избыток ионов Ca(II). Для процедур тестового обнаружения без концентрирования проб пределы обнаружения ионов металлов с вероятностью более 95% составляют ~1 мг л⁻¹.

Спасибо за внимание!