

## **Глава 3. Функціоналізація пористих матеріалів.**

### **Зміст**

Активні центри.

Гібридні матеріали.

Сорбційні властивості пористих матеріалів зумовлені взаємодіями різного типу між поверхневими атомами (функціональними групами) сорбенту і молекулами адсорбату. Незалежно від складу сорбенту і адсорбату завжди мають місце універсальні взаємодії, які зумовлюють *фізичну адсорбцію*. Універсальними є ван-дер-ваальсівські взаємодії, які для неполярних речовин зумовлені лише дисперсійними силами, а при взаємодії полярних речовин додатково діють диполь-дипольні і при наявності іонів - ще іон-дипольні та іон-іонні взаємодії. Отже сорбція (адсорбція) певною мірою має місце завжди незалежно від складу сорбенту (адсорбенту) і сорбтиву. Зрозуміло, що фізична адсорбція не є селективною. Крім того, через слабкість ван-дер-ваальсівських сил адсорбовані речовини досить легко десорбуються, наприклад, при нагріванні сорбенту або при промивці його розчинниками. Велике значення має *хемосорбція*, процес який викликає утворення хімічних зв'язків між адсорбентом і адсорбатом. Оскільки утворення хімічних зв'язків можливе лише між речовинами певного складу, хемосорбція значно селективніший процес ніж фізична адсорбція. Оскільки енергія утворення хімічних зв'язків в середньому на порядок більша за ван-дер-ваальсівську взаємодію, хемосорбовані речовини утримуються на сорбенті досить міцно. Потреби сучасної науки і техніки ставлять завдання, які потребують дизайну і синтезу сорбентів з різноманітними властивостями. Нагадаємо кілька таких проблем.

Технологія рідкісних і благородних елементів вимагає створення надзвичайно селективних сорбентів, які б в умовах  $10^3$ - $10^4$  –кратного надміру концентрацій фонових елементів (елементів матриці) сорбували лише потрібні мікроелементи. Таке ж завдання виникає при очищенні води, яка споживається людиною, або використовується для потреб сільського господарства, від таких токсичних елементів, як Cd, Pb, Hg тощо. Наприклад, свинець з концентрацією  $7 \cdot 10^{-5}$  г/л гальмує біологічне очищення стічних вод. Інтоксикація більшості видів риб має місце при концентрації свинцю  $1 \cdot 10^{-4}$ - $4 \cdot 10^{-4}$  г/л, а ГДК свинцю для питної води становить  $3 \cdot 10^{-5}$  г/л. ГДК деяких інших елементів у питній воді становить, г/л : Hg( $1 \cdot 10^{-6}$ ), Cd( $1 \cdot 10^{-6}$ ), Be( $2 \cdot 10^{-7}$ ), Tl( $1 \cdot 10^{-7}$ ). Зіставлення цих величин з допустимими концентраціями деяких менш токсичних елементів: Mn( $1 \cdot 10^{-4}$ ), Cu( $1 \cdot 10^{-3}$ ), Fe( $3 \cdot 10^{-4}$ ) показує, що вилучення більш токсичних елементів проводиться в умовах 100-1000 кратного надміру інших елементів. За таких умов ємність недостатньо селективного сорбенту буде вичерпана (заблокована) макроелементами, а найтоксичніші елементи залишаться в розчині.

Сама по собі селективність сорбції є необхідною але недостатньою властивістю сорбентів. Часто сорбенти потрібно використовувати в сильно кислих або сильно лужних водних і неводних середовищах. Це вимагає достатньої стійкості і реакційної здатності сорбентів в таких середовищах. Далі будуть наведені приклади *гідрофілізації* та *гідрофобізації* поверхонь сорбентів, як один з прийомів пристосування сорбентів до умов їх використання.

*Сорбційна ємність* – інша визначальна характеристика сорбентів. Ця властивість є комплексною і залежить від багатьох параметрів, зокрема, від природи взаємодії сорбент-сорбат, від морфології і поруватої структури сорбентів, фізико-хімічних умов сорбції тощо.

Умови десорбції (вилучення) адсорбованих речовин і регенерація сорбентів також є критичними параметрами, що визначають придатність сорбенту для застосувань в технологічних процесах.

Хімічна і механічна стійкість сорбентів в умовах їх застосування – також одна із найважливіших техніко-економічних характеристик сорбенту.

В наступних прикладах ми покажемо, як ці фактори враховуються в дизайні сорбентів.

Почнемо з розгляду сорбентів, які були сконструйовані для вилучення токсичних елементів та сполук з природної та питної води або з промислових стоків.

Відомо, що важкі метали, зокрема такі сильно токсичні елементи, як ртуть, кадмій, свинець, мають велику спорідненість до лігандів, в яких донорними є атоми сірки. В той же час, такий макроелемент, як алюміній, утворює міцні зв'язки з лігандами, що координуються через кисень, і не реагує з сірковмісними лігандами. Інший макроелемент, залізо, хоча й утворює стійкі сполуки з сірковмісними лігандами, ртуть та свинець легко заміщують залізо в більшості таких сполук. Отже сорбенти, в яких активними центрами є сірковмісні функціональні групи, повинні виявляти селективність до сорбції ртуті, кадмію, свинцю.

Наведемо приклад, в якому проводилася функціоналізація кремнеземного структурованого мезопористого сорбенту сірковмісним лігандом.

**Методика 1.** 1 г сорбенту, висушеного в вакуумі при  $110^{\circ}\text{C}$ , змішували з розчином 1 г 3-меркаптопропілтриметоксисилану в  $25\text{ см}^3$  сухого толуолу і кип'ятили 48 годин. Одержаний продукт відфільтровували, промивали кілька разів толуолом і потім етанолом і далі очищали від залишків кремнійорганіки етанолом в апараті Сокслета протягом 18 годин.

Для виміру адсорбційної здатності сорбенту 10 мг його додавали до  $100\text{ см}^3$  нітратного розчину ртуті з концентраціями від 0 до 35 м.ч. і перемішували 18 годин при кімнатній температурі. Величину сорбції ртуті перевіряли за зміною її концентрації в розчині.

Одержаний функціоналізований матеріал було досліджено різними методами.

На рис. 1 порівняно характеристики поруватої структури функціоналізованого і нефункціоналізованого сорбентів. Як видно, має місце зменшення поверхні (рис. 1a) і середнього радіусу пор (з 3,6 нм до 2,7 нм, рис. 1b) сорбенту після його функціоналізації. На підставі цих даних розраховані площі поверхонь не модифікованого і модифікованого сорбентів, що становлять відповідно 854 і  $722\text{ м}^2/\text{г}$ . Більшої деталізації будови сорбентів вдалося досягти дослідивши їх  $^{29}\text{Si}$  МКО ЯМР спектри. Вигляд спектрів наведено на рис. 2.

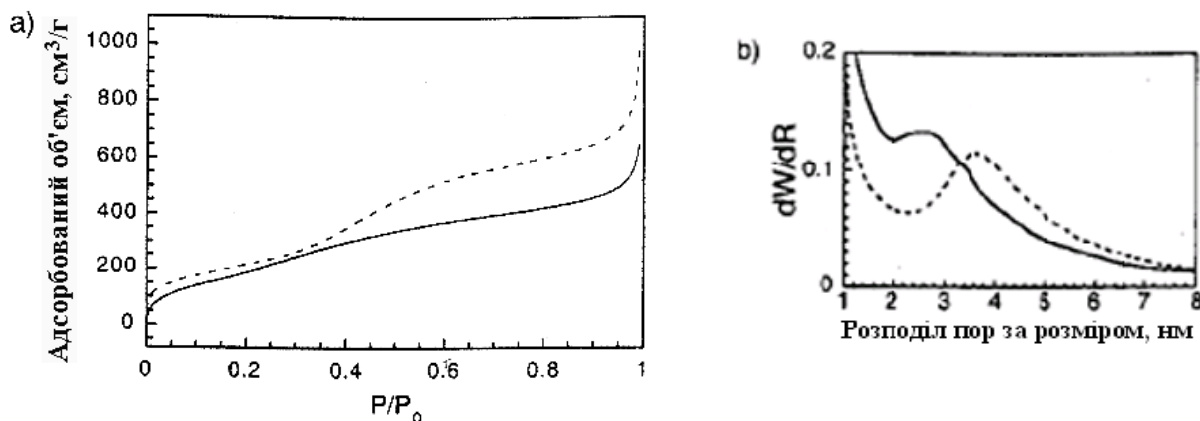


Рис.1. Ізотерми адсорбції азоту (a) та розподіл пор за розміром (b).  
Пунктирні і суцільні лінії – немодифікований і модифікований сорбенти відповідно.

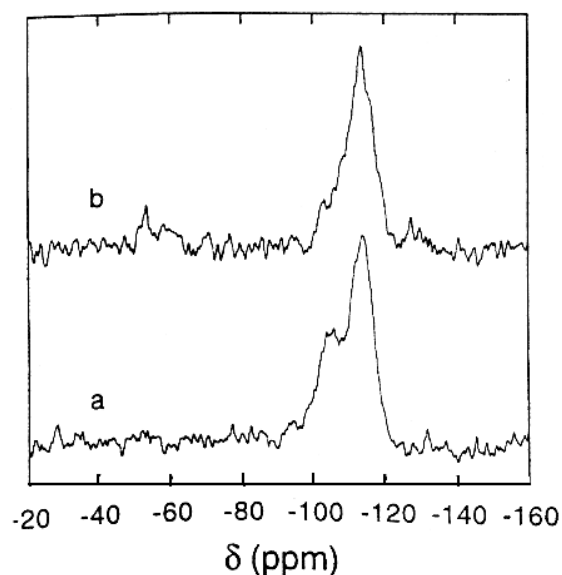


Рис.2  $^{29}\text{Si}$  МКО ЯМР спектри не модифікованого (а) і модифікованого (b) сорбентів.

В складній смугі не модифікованого сорбенту можна виділити два максимуми: -103 і -114 м.ч., які відносять відповідно до  $Q^3$  і  $Q^4$ . Після розділення складної ЯМР смуги на дві гаусові складові, що відносяться до окремих центрів  $(\text{SiO})_3\text{SiOH}$  (-103 м.ч.,  $Q^3$ ) і  $(\text{SiO})_4\text{Si}$  (-114 м.ч.,  $Q^4$ ), і розрахунку площ цих смуг вдається оцінити відносну концентрацію центрів:  $Q^3 / Q^4 = 0,44/0,56$ .

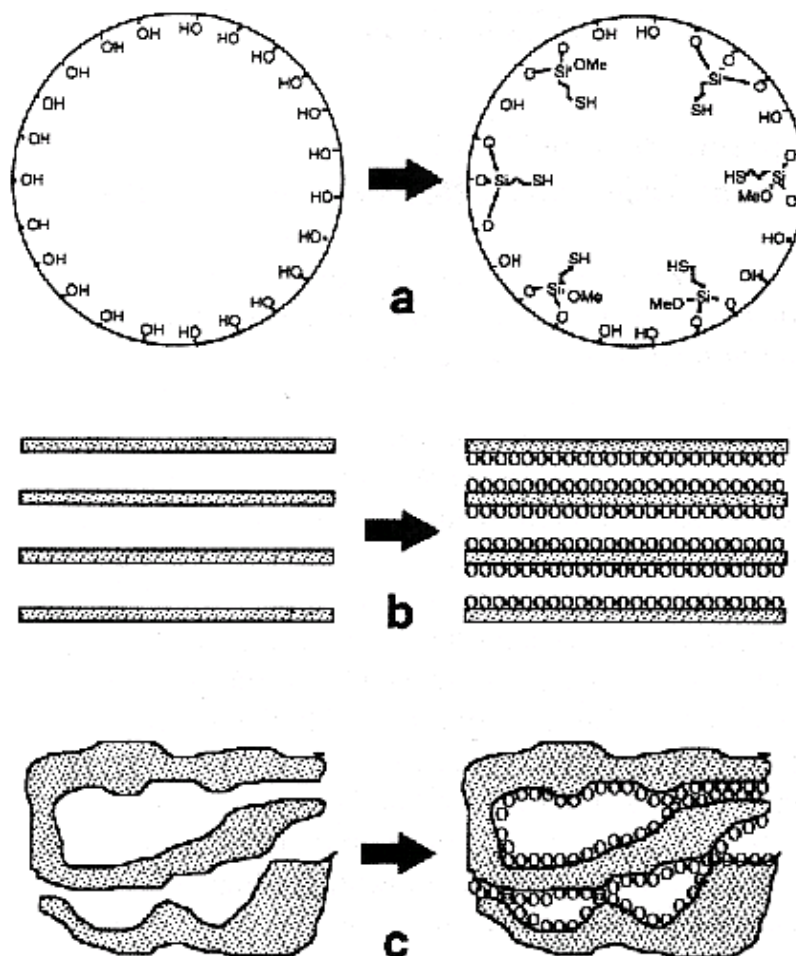
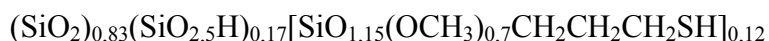


Рис.3 Схематичне зображення зміни поруватої структури сорбенту після прищеплення функціональних груп.

Звідси склад не модифікованого сорбенту можна записати так:  $(\text{SiO}_2)_{0,56}(\text{SiO}_{2,5}\text{H})_{0,44}$ . Звідси, вміст груп ОН оцінюється як 6,9 ммоль/г. Враховуючи площу поверхні сорбенту, можна оцінити поверхневу густину розподілу гідроксидних груп, яка становить 5 груп на  $100 \text{ \AA}^2$ . Приймаючи гомогенне розподілення гідроксидних груп на поверхні, оцінена відстань між гідроксидними групами становить  $5 \text{ \AA}$ , а кількість гідроксидних груп на перетині пори з діаметром  $36 \text{ \AA}$  дорівнює приблизно 23, що схематично показано на рис. 3а. В ЯМР спектрі функціоналізованого сорбенту (рис. 2b) додатково спостерігається слабка смуга з максимумом  $-55 \text{ м.ч.}$ , яку відносять до атомів силіцію з прищепленими меркаптопропілсилановими групами. Інтенсивність сигналу від  $Q^3$  центрів зменшується після функціоналізації сорбенту на 62 %. Інші 38% гідроксильних груп виявилися недосяжними для силілування, можливо через стеричні особливості їх розташування. Елементний аналіз сорбенту разом з ЯМР даними дозволив встановити брутто-формулу сорбенту:



що відповідає 1,5 ммоль прищепленого ліганду на 1 г сорбенту. Тобто одна молекула меркаптопропілсилану припадає на 2,3 поверхневі гідроксильні групи. Як показано на рис. 3а, на поперечному зрізі пори, може розміститися максимум 6 меркаптопропілсиланових груп. Була досліджена сорбція ртуті. На рис. 4 наведено ізотерму адсорбції ртуті з

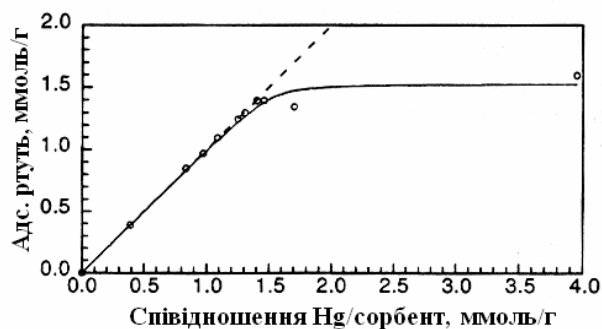


Рис.4 Ізотерма адсорбції ртуті модифікованим сорбентом

нітратних розчинів. Нахил пунктирної лінії на рис. 4 дорівнює 1, що доводить кількісну адсорбцію ртуті. З цих даних видно, що сорбційна ємність становить 1,5 ммоль ртуті (310 мг/г), що співпадає з кількістю прищепленого ліганду. Отже кожна тіольна група зв'язує один атом ртуті. Різниця об'ємів пор вільного сорбенту ( $231 \text{ см}^3/\text{г}$ ) і з сорбованою ртуттю ( $161 \text{ см}^3/\text{г}$ ) узгоджуються з об'ємом адсорбованої ртуті.

Цікаві результати одержані при порівнянні сорбційної здатності функціоналізованого структурованого і неструктурованого мезопоруватих сорбентів. Обидва сорбенти мали практично однакові площі поверхні. Відміна полягала в структурованості пор. Як було розглянуто в попередніх главах, структуровані поруваті матеріали, які синтезуються в присутності темплатів або структуроутворюючих реагентів, відрізняються тим, що пори, по-перше, орієнтовані в одному напрямку і, по-друге, пори мають однакову циліндричну форму (див. рис. 3b). В неструктурованих матеріалах пори мають складну форму, як це схематично показано на рис. 3с. Саме ця обставина пояснює, чому сорбційна ємність неструктурованого матеріалу може бути меншою такої для структурованого матеріалу з циліндричними порами. Функціоналізація сорбенту, яка зменшує діаметр пор, може заблокувати вузькі отвори і частина пор буде заблокованою і нездатною до адсорбції. Дійсно, виміряна сорбційна ємність для ртуті функціоналізованого неструктурованого кремнезему становить 0,10 ммоль/г (20 мг/г), що на порядок менше від ємності структурованого сорбенту.

Таким чином, розглянутий приклад демонструє безсумнівні переваги структурованих поруватих матеріалів як сорбентів.

Кремнезем, функціоналізований меркаптопропілсиланом, виявився також корисним для концентрування ультрамалих кількостей германію. Для синтезу був використаний силікагель (Мерк, 230-400 меш).

Методика 2. 5 г силікагелю промивали 100 см<sup>3</sup> 0,01 М оцтової кислоти протягом 10 хвилин, відфільтровували і переносили в колбу, що містила 25 см<sup>3</sup> толуолу. Повільно при інтенсивному перемішуванні додавали 3 см<sup>3</sup> 3-амінопропілтриметоксисилану, потім по краплях додавали 0,15 см<sup>3</sup> оцтової кислоти і суміш при постійному перемішуванні залишали на ніч. Після цього до суміші додавали ще 0,15 см<sup>3</sup> оцтової кислоти і кип'ятили з оберненим холодильником при 60 °С протягом 2-х годин. Одержаний продукт відфільтровували, добре промивали толуолом і залишали сушитися на ніч при температурі 80 °С.

Оптимальний діапазон рН сорбції германію був 7 – 9. Для сорбування використовували колонку довжиною 7 см і діаметром 0,5 см, в яку поміщали 1 сорбенту. Швидкість проходження розчину становила 0,24 см<sup>3</sup>/хв. Десорбцію германію проводили 5 см<sup>3</sup> 0,25 % розчину іодату калію в 2,0 М НСІ.

Ефективність наведеного методу концентрування перевірялася в широкому діапазоні концентрацій германію: 100 – 0,05 мкг/дм<sup>3</sup> і при великій іонній силі, 0,3 моль/дм<sup>3</sup>.

Таблиця 1 Ступені концентрування і вилучення германію.

Початкова концентрація, мкг/дм <sup>3</sup>	Фактор концентрування	Ступінь вилучення, %
100	10	97,1±1,8
10,0	100	94,5±3,2
1,00	150	92,0±4,5
0,10	200	96,8±3,6
0,05	400	97,0±2,1

Як видно з таблиці 1, вдається досягти 400-кратного концентрування германію при його початковій концентрації 50 нг/дм<sup>3</sup> із ступенем вилучення 97 %.

Розглянемо інші приклади синтезу і функціоналізації сорбентів сірковмісними лігандами.

На рис. 5 схематично наведено склад мезопоруватого кремнезему, модифікованого дитіоацетатом. Модифікацію силікагелю проводили у два етапи. Спочатку обробкою кремнезему 3-амінопропілтриметоксисиланом одержували аminosилікагель. На другому етапі цей продукт обробляли хлорангідами похідних оцтової кислоти, а саме:  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -[(п-заміщеними бензелідено)дитіо]діацетилхлоридами. Склад продуктів наведено на рис. 5.

Наведемо загальну методику синтезу.

**Методика 2.** До 200 см<sup>3</sup> сухого толуолу додавали 10 г амінокремнезему, перемішували і додавали 15 ммоль певного похідного  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -[(п-заміщеними бензелідено)дитіо]діацетилхлориду. Суміш кип'ятили з оберненим холодильником протягом 8 годин, охолоджували, продукт відфільтровували і промивали толуолом, етанолом та ефіром і сушили при температурі 60 °С протягом 6 годин.

Розглянемо сорбційні властивості цього матеріалу. Як уже обговорювалося вище, в першу

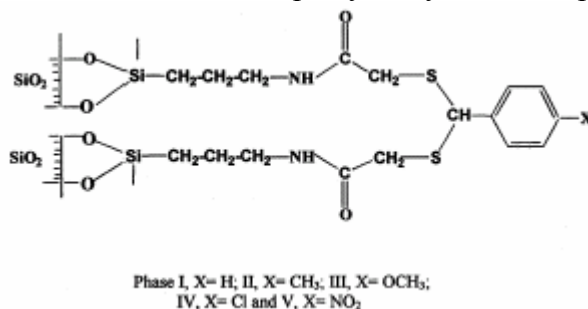


Рис.5 Графічні формули дитіоацетних похідних кремнезему

чергу слід розглянути сорбційну ємність, селективність, швидкість сорбції. В таблиці 2 наведено дані з сорбційної ємності п'яти дитіоацетаних похідних, що різняться замісниками в п-положенні бензеліденового фрагменту.

Таблиця 2. Сорбційна ємність п'яти дитіоацетаних похідних кремнезему при pH=6 і в 1 М розчині ацетату натрію

Метал	Сорбційна ємність, ммоль/г									
	Сорбент I		Сорбент II		Сорбент III		Сорбент IV		Сорбент V	
	pH=6	1M NaAc	pH=6	1M NaAc	pH=6	1M NaAc	pH=6	1M NaAc	pH=6	1M NaAc
Cu(II)	0,600	0,417	0,633	0,317	0,517	0,367	0,483	0,350	0,533	0,333
Zn(II)	0,233	0,200	0,233	0,200	0,200	0,167	0,233	0,200	0,200	0,200
Cd(II)	0,200	0,200	0,233	0,167	0,183	0,183	0,250	0,167	0,250	0,133
Hg(II)	0,700	0,917	0,800	1,100	0,550	0,967	0,667	1,033	0,617	0,950
Pb(II)	0,316	0,200	0,267	0,217	0,233	0,183	0,300	0,200	0,300	0,183

З наведених у таблиці 2 даних видно, що ємність всіх 5 сорбентів за ртуттю у кілька разів більша від інших металів, які теж мають велику спорідненість до сірки. З наведених металів найбільша ємність сорбентів відповідає сорбції міді і ртуті. Ємність також зростає із зростанням величини pH. Дані з кінетики сорбції наведено на рис. 6. Як бачимо, сорбція міді і ртуті проходить досить повільно. Рівновага досягається за 20-25 хвилин. Проведені випробування вилучення нанограмових кількостей ртуті в присутності 100 – 1000 кратних надмірів Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) і Pb(II) довели достатню селективність дитіопохідних силікагелю та їх придатність для вилучення ртуті з природних вод.

Як відомо, для концентрування і визначення важких металів в аналітичній практиці широко використовують алкілдитіокарбамати і діалкілдитіофосфати, які утворюють стійкі комплекси з цими металами. Тому зрозумілими є спроби синтезу сорбентів з прищепленими дитіокарбаматними і дитіофосфатними групами. Розглянемо деякі приклади.

На рис. 7 наведено графічні формули чотирьох сорбентів з прищепленими дитіокарбаматними групами. Функціоналізація сорбентів складається з двох етапів.

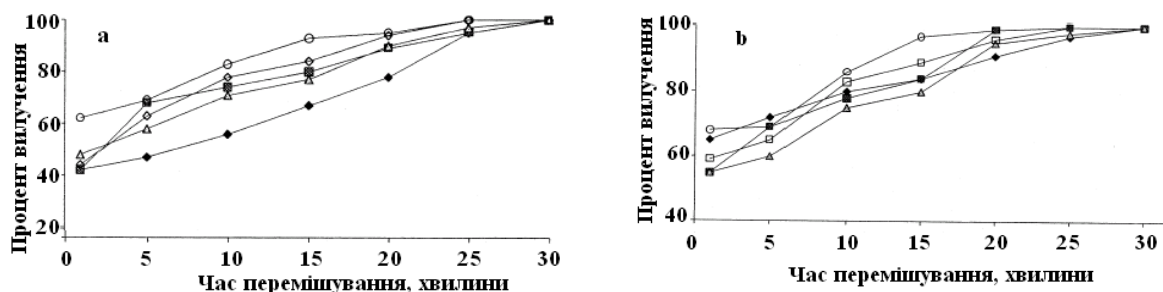


Рис.6 Залежність повноти вилучення міді (а) і ртуті (б) від часу перемішування розчину металів з сорбентами. Позначення у відповідності з рис. 5: I:  $\blacklozenge$ ; II:  $\blacksquare$ ; III:  $\blacktriangle$ ; IV:  $\bigcirc$ ; V:  $\blacklozenge$

Спочатку синтезують алкіламінопохідні кремнезему. В наведених на рис. 7 прикладах бачимо, що використано як прості алкіламіни, так і алкілдіаміни, алкілтриаміни та алкілтетраміни. На другому етапі на амінопохідні діють сірковуглецем і одержують кінцеві продукти.

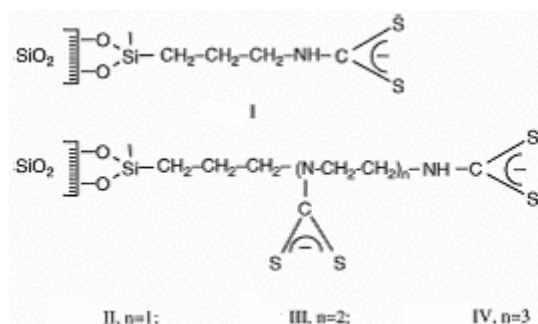


Рис.7 Графічні формули дитіокарбаматних похідних кремнезему

Нижче наведено методику синтезу дитіокарбаматних похідних кремнезему, яка містить обидва етапи.

**Методика 2.** Синтез амінокремнеземів проводився дією амінів на відповідні хлорпохідні. Для цього суміш 10 г відповідного хлоралкілпохідного кремнезему з 15 ммольами аміну (етиленадіамін (EDA), діетилентриамін (DETA), триетилентетраамін (TETA)) в 200 см<sup>3</sup> толуолу кип'ятили з оберненим холодильником протягом 12 годин. Потім суміш охолоджували, продукт відфільтровували, промивали толуолом, етанолом, діетиловим ефіром і сушили при 70 °С. На другому етапі до 10 г амінокремнезему в 200 см<sup>3</sup> толуолу додавали різні кількості сірковуглецю: 20 см<sup>3</sup> для аміну, 40 см<sup>3</sup> для діаміну, 60 см<sup>3</sup> для три аміну і 80 см<sup>3</sup> для тетраміну, виходячи з 20 см<sup>3</sup> сірковуглецю на кожну аміногрупу. Суміш кип'ятили з оберненим холодильником 8 годин, охолоджували, продукт відфільтровували, промивали толуолом, етанолом, діетиловим ефіром і сушили при 70 °С 6 годин.

В таблиці 3 наведено сорбційну ємність чотирьох дитіокарбаматних похідних кремнезему, що містять від 1 до 4 дитіокарбаматних груп на одному прищепленому радикалі, при рН=6 і в 1 М розчині ацетату натрію. З цих даних бачимо, що ртуть, як і у випадку розглянутого вище дитіоацетного похідного, сорбується найкраще в обох середовищах. Сорбційна ємність сорбентів за ртуттю, на відміну від інших важких металів, зростає зі збільшенням кількості дитіокарбаматних груп. Для інших металів ця залежність не монотонна. Як і у випадку дитіоацетатних похідних, основним конкуруючим за здатністю сорбуватися елементом після ртуті є мідь.

Таблиця 3. Сорбційна ємність чотирьох дитіокарбаматних похідних кремнезему при рН=6 і в 1 М розчині ацетату натрію

Метал	Сорбційна ємність, ммоль/г							
	I		II		III		IV <sup>*)</sup>	
	pH 6	1M NaAc	pH 6	1M NaAc	pH 6	1M NaAc	pH 6	1M NaAc
Cu(II)	0,533	0,317	0,567	0,433	0,733	0,467	0,783	0,567
Zn(II)	0,167	0,167	0,167	0,133	0,167	0,167	0,267	0,233
Cd(II)	0,150	0,067	0,183	0,117	0,150	0,083	0,217	0,217
Hg(II)	0,533	0,600	0,500	0,783	0,850	0,850	0,917	0,983
Pb(II)	0,233	0,133	0,183	0,117	0,183	0,233	0,250	0,150

\*)I, II, III, IV- сорбенти синтезовані з аміно-, діаміно-, триаміно- і тетрамінокремнеземів.

Похідні меркаптобензотіазолу часто використовуються як аналітичні реагенти на важкі метали. Тому зрозумілою є спроба синтезувати сорбенти з прищепленими меркаптобензотіазольними групами. На рис. 8 наведено формулу одного з таких досліджених реагентів.

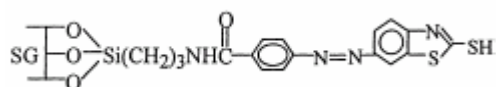
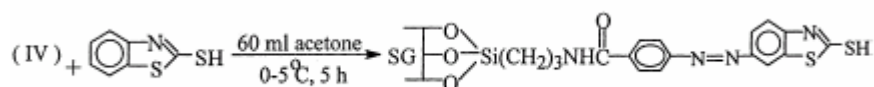
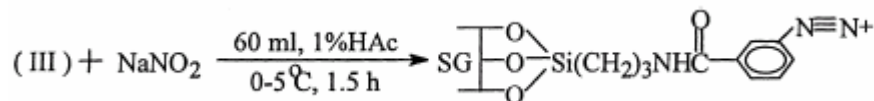
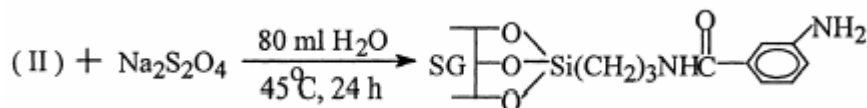
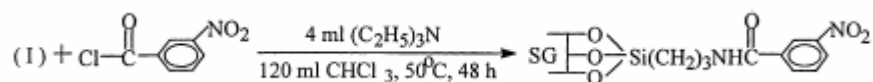
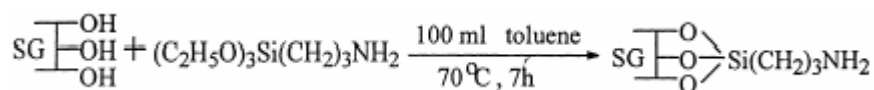


Рис. 8 Графічна формула амінопропілбензоїлазо-2-меркаптобензотіазолу, прищепленого до кремнезему

Синтез цього сорбенту складається з п'яти етапів:



На першому етапі синтезують амінопропілкремнезем. На другому етапі діючи хлорангідрид м-нітробензойної кислоти, приєднують до аміногрупи м-нітробензоїльний фрагмент, який відновлюють до м-амінобензоїльного діючи гідросульфідом натрію на третьому етапі. На четвертому етапі ароматичну аміногрупу діазотують і на п'ятому етапі проводять азосполучення з меркаптобензтіазолом з утворенням кінцевого продукту.

Хоча схема синтезу досить громіздка, всі реакції проводяться в умовах, які не потребують спеціальної апаратури і вихід реакцій на всіх етапах близький до теоретичного.

Розглянемо властивості меркаптотіазольного сорбенту. Сорбент виявився стійким в кислих розчинах від 6н HCl до pH=7 і в більшості розчинників. На рис. 9 наведено залежність величини сорбції різних металів від pH.

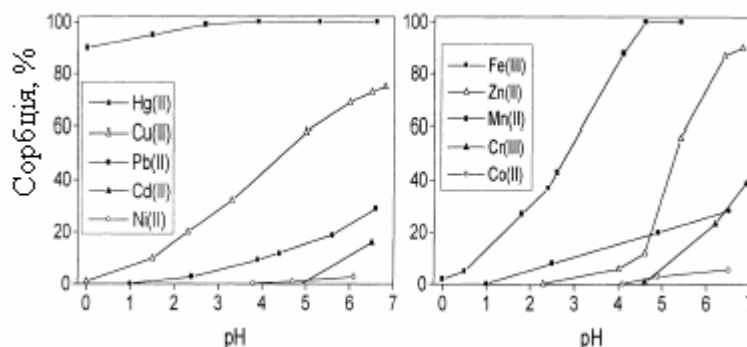


Рис.9 Залежність сорбції елементів від pH

З рисунку бачимо, що при pH=0 вилучення ртуті становить понад 90% , а інші елементи практично не сорбуються. Час встановлення рівноваги сорбції ртуті становить близько 5 хвилин. В табл. 4 наведено дані, що характеризують повноту вилучення ртуті з розчинів при їх пропусканні крізь колонку з сорбентом. Колонка довжиною 2 см містила 2 г сорбенту, швидкість пропускання розчину 0,8 см<sup>3</sup>/хв.

Таблиця 4. Ступінь вилучення ртуті з водних розчинів при рН=0

Об'єм розчину, см <sup>3</sup>	Швидкість проходження розчину, см <sup>3</sup> /хв	Вилучення, %	Фактор концентрування
50	0,8	99	6
250	1,7	100	28
500	2,3	98	56
1000	4,5	96	111

Для визначення концентрації сорбована ртуть вимивалася трьома порціями по 3 см<sup>3</sup> елюенту (5% розчин тіосечовини в 1М НСІ) зі швидкістю 0,4 см<sup>3</sup>/хв. В одержаному елюаті ртуть може бути визначена різними методами. Сорбент було успішно випробувано для селективного вилучення і наступного визначення ртуті в поверхневих водах і ґрунтах.

В наступному прикладі розглянемо синтез і властивості кремнезему модифікованого металофталокіанінами (МФЦ), як перспективних каталізаторів в реакціях селективного окиснення ароматичних сполук. Один із методів ковалентного зв'язування МФЦ з кремнеземом полягає у взаємодії сульфохлоридних груп МФЦ з аміногрупами 3-амінопропілпохідних кремнезему, як це показано на рис. 10.

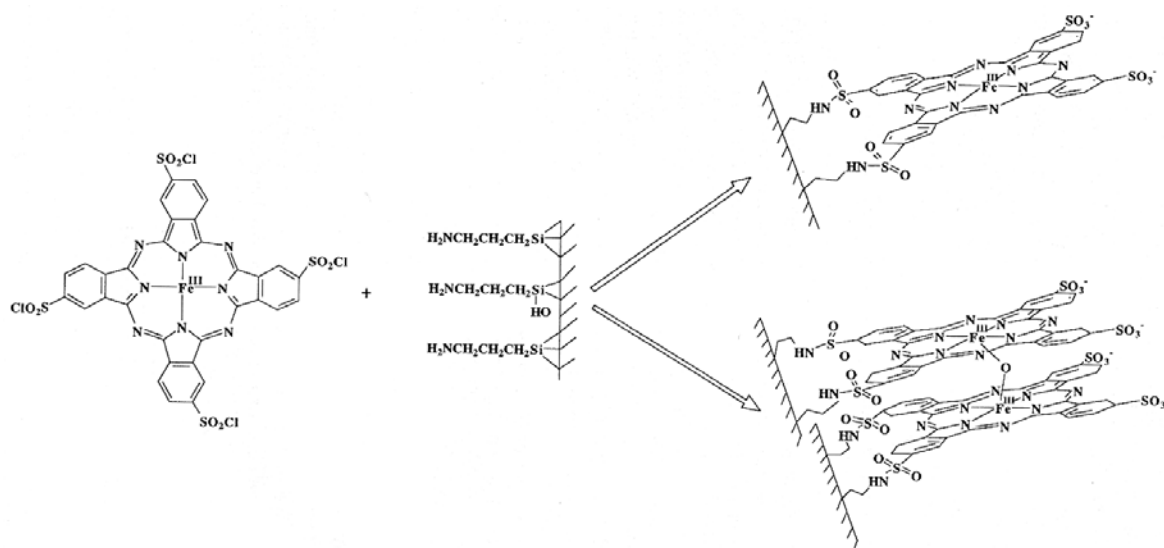


Рис.10 Схема прищеплення сульфохлорпохідного залізофталокіаніну до 3-амінопропілкремнезему.

На рис. 10 також показано, що ковалентно зв'язаний МФЦ може знаходитись у мономерній (m-FePcS-MCM-41) або димерній (d-FePcS-MCM-41) формах.

В іншому варіанті амінопохідні МФЦ ковалентно зв'язувалися з кремнеземною матрицею за реакцією їх взаємодії з 3-хлорпропілпохідними кремнезему (рис. 11).

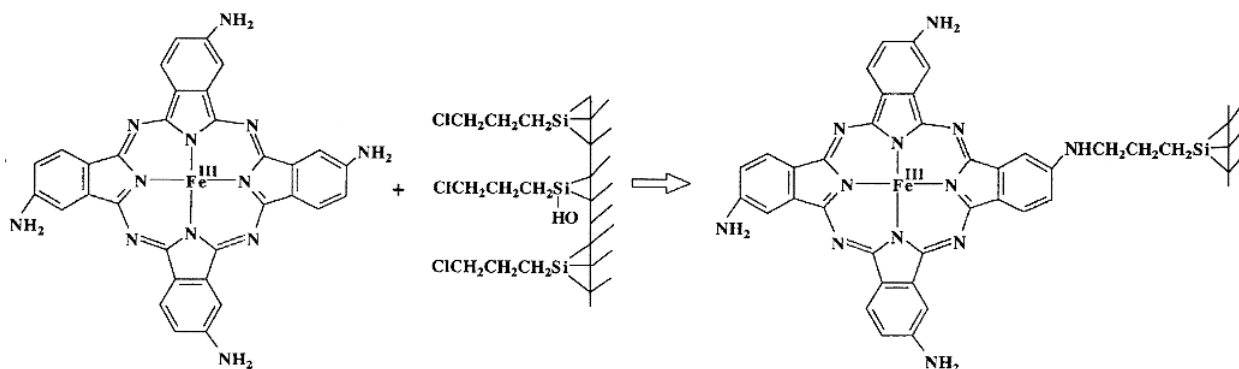


Рис.11 Схема прищеплення амінопохідного залізофталокіаніну до

### 3-хлорпропілкремнезему.

Як кремнеземна основа був вибраний структурований мезопористий матеріал MCM-41 попередньо модифікований взаємодією кремнезему з 3-амінопропілтриетоксисиланом або 3-хлорпропілтриетоксисиланом.

### Методики синтезу

**Методики** синтезу МФЦ-похідних кремнезему.

**Методика 1.** Для синтезу димерного матеріалу d-FePcS-MCM-41 розчин 300 мг FePc(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>4</sub> в 35 см<sup>3</sup> піридину додавався повільно, протягом 15 хвилин, в атмосфері аргону при кімнатній температурі до суспензії 3 г NH<sub>2</sub>-MCM-41 в 20 см<sup>3</sup> піридину. Далі суміш перемішували при кімнатній температурі в атмосфері аргону протягом 24 годин. Матеріал, інтенсивно забарвлений у голубий колір, відфільтровували від безбарвного маточника, промивали водою і ацетоном і сушили в вакуумі при температурі 80 °С протягом 24 годин.

Для синтезу мономерної форми m-FePcS-MCM-41 методика синтезу трохи змінювалася. Розчин 52 мг FePc(SO<sub>2</sub>Cl)<sub>4</sub> в 20 см<sup>3</sup> піридину перемішували 18 годин для заміщення μ-оксо містка в димерній формі молекулами піридину і утворення відповідних мономерних МФЦ. Потім, за тих же умов, як і при синтезі димерного похідного, цей розчин додавався до суспензії 1,5 г NH<sub>2</sub>-MCM-41 в 12 см<sup>3</sup> піридину. Утворену суміш перемішували спочатку протягом 1,5 годин при кімнатній температурі і далі 24 години при 80 °С. Матеріал, забарвлений у зелений колір, відфільтровували, промивали і сушили як і при синтезі димеру.

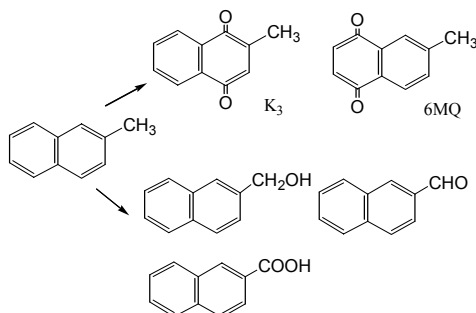
Були також синтезовані і досліджені матеріали з фталоціанатами мангану і кобальту. В таблиці 5 наведено поруваті властивості цих матеріалів та вміст МФЦ.

Таблиця 5 Поруваті властивості матеріалів МФЦ-MCM-41

Матеріал	Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	Об'єм пор, см <sup>3</sup> /г	Діаметр пор, нм	Вміст МФЦ, μмоль/г
d-FePcS-MCM-41	601	0,91	3,9	56,4
m-FePcS-MCM-41	712	0,98	3,5	32,2
FePcCl <sub>16</sub> -MCM-41	725	0,98	3,5	16,1
FePcNH <sub>2</sub> -MCM-41	742	0,98	3,7	21,4
CoPcS-MCM-41	630	0,65	4,4	49,2
MnPcS-MCM-41	724	0,99	3,7	30,9
d-FePcS-SiO <sub>2</sub>	173	-	-	51,9
m-FePcS-SiO <sub>2</sub>	159	-	-	59,0

Для порівняння МФЦ були прищені як до MCM-41, так і до неструктурованого силікагелю з низькою питомою поверхнею. Звертає увагу той факт, що вміст МФЦ в сорбенті досить малий не пов'язаний з величиною поверхні останнього. Концентрація 3-амінопропільних груп в сорбенті становить близько 500 μмоль/г, а 3-хлорпропільних груп майже в 4 рази більша. Звідси можна зробити висновок, що використана процедура прищеплення не є ефективною; використовується лише мала частина поверхневих аміно- або хлоро-груп, здатних взаємодіяти з МФЦ. Це пояснює наведені в таблиці 6 дані з каталітичної активності досліджених матеріалів.

Каталітична активність матеріалів досліджувалася на прикладі окиснення 2-метилнафталіну (2MN) трет-бутилгідропероксидом (ТВНР). Окиснення 2MN може давати різні продукти:



Окиснення може відбуватися як в ароматичному фрагменті, так і в боковій групі. Практично цінним є окиснення з утворенням 2-метилнафтохінону, що є вітаміном К<sub>3</sub>. Отже важливою характеристикою каталізатору має бути селективність. Результати дослідження каталітичної активності синтезованих матеріалів наведено в табл. 6.

Таблиця 6. Каталітичні властивості модифікованих фталоціанатами кремнеземів

Матеріал (каталізатор)	Конверсія, %		Вихід, %			Мольне співвідношення К <sub>3</sub> /6MQ
	5 годин	24 години	К <sub>3</sub>	6MQ	Нафт. кислота	
d-FePcS-MCM-41	54	81	24	11	15	67:33
m-FePcS-MCM-41	37	61	10	3	-	74:26
m-FePcS-SiO <sub>2</sub>	32	58	11	3	-	77:23
d-FePcS-SiO <sub>2</sub>	53	78	24	11	-	70:30
FePcCl <sub>16</sub> -MCM-41	20	40	12	6	24	68:32
FePcNH <sub>2</sub> -MCM-41	32	45	32	13	-	75:25
MnPcS-MCM-41	26	49	14	6	14	71:29
CoPcS-MCM-41	9	16	-	-	-	-

З наведених в таблиці 6 даних видно, синтезовані матеріали є досить активними каталізаторами реакції окиснення 2MN за допомогою ТВНР. Щодо селективності, то перше, завжди утворюється суміш продуктів, а по-друге, кожний з каталізаторів має свої параметри активності і селективності. Це показує, що не всі параметри складу каталізаторів достатньо оптимізовані.

Унікальні властивості кремнезему, що були розглянуті в перших двох розділах, особливо можливість утворювати поруваті матеріали з потрібною формою, розмірами і структурованістю (взаємною орієнтацією) пор зумовили його широке використання як носія для розміщення на його поверхні плівок інших активних матеріалів. Крім прищеплення органічних молекул до поверхні кремнезему, широко використовується нанесення тонких шарів неорганічних матеріалів, зокрема оксидів. Оксиди алюмінію, титану, цирконію, молібдену не утворюють структурованих пористих матеріалів з великою питомою поверхнею і регульованим в широких межах розміром пор як це властиво для кремнезему. Отже багато досліджень проведено з метою використання кремнезему як матриці з потрібними поруватими властивостями, поверхня пор в якій вкрита оксидами різних металів. Існують різні методи практичного розв'язання цієї задачі. Найпростіший варіант полягає в просякненні кремнезему розчином, наприклад алкоголяту металу в спирті, з наступними гідролізом сполуки металу, осадженням гідроксиду, сушінням і прожарюванням. В результаті на поверхні пор утворюється плівка з оксиду металу, товщина якої регулюється концентрацією використаного розчину металу. Для досягнення рівномірності покриття використовують описану процедуру використовують кілька разів, кожний раз беручи досить розведені розчини металів. Таким чином, покриття потрібної товщини нарощується поступово. Проте створення мономолекулярних рівномірних покриттів таким способом не надійне. Більші можливості в дизайні поверхні надає метод хімічного прищеплення з утворенням зв'язків Si-O-M. Використовуючи цей метод, дослідник має змогу, як і в розглянутих вище прикладах прищеплення органічних сполук, проектувати склад поверхні на молекулярному рівні.

Розглянемо кілька прикладів.

Була проведена функціоналізація поверхні кремнезему типу МСМ-48 сполуками титану(IV). Як прекурсори титану використані тетраізопропоксид титану і тетракіс(диметиламід)титан.

**Методика 3.** До суспензії 0,600 г МСМ-48 в 10 см<sup>3</sup> гексану швидко додавали розчин прекурсору титану (≈ 1,5 еквівалента титану на 1 поверхневу силанольну групу) в 2 см<sup>3</sup> гексану. Суміш залишали на ніч при кімнатній температурі і постійному перемішуванні. Осад відфільтровували, промивали гексаном і попередньо сушили в вакуумі при кімнатній температурі. Далі матеріал додатково сушили при 100 °С і тиску 1·10<sup>-5</sup> мм.рт.ст. протягом 3-х годин. Для гідролізу прищеплених амід- та алкоксипохідних титану і утворення поверхневих TiO(OH) груп висушений препарат піддавали нагріванню в струмені повітря

спочатку при 100 °С протягом 1 години і далі при зростаючій температурі 2К/хв до температури 400 °С. Одержаний продукт зневоднювали при температурі 300 °С і тиску  $1 \cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст. протягом 4-х годин. Якщо потрібно нанести бімолекулярний шар титану (див. рис.10), описану процедуру синтезу повторювали. Для синтезу використано два матеріали МСМ-48-1 та МСМ-48-2, які різняться поверхнево активними речовинами (темплатами), вибраними для їх синтезу. В подальшому вони позначаються як матеріали 1 і 2.

Окремі стадії синтезу матеріалів проілюстровані на рис. 12. За даними елементного аналізу матеріалів питома концентрація титану при моношаровому прищепленні становить близько 1 ммоль/г, а при двошаровому – 0,5-1,2 ммоль/г. Середня відстань між атомами титану дорівнює 0,5 нм. Було досліджено поруваті властивості синтезованих матеріалів, які наведено в таблиці 7. Ізотерми адсорбції азоту показані на рис. 13,14.

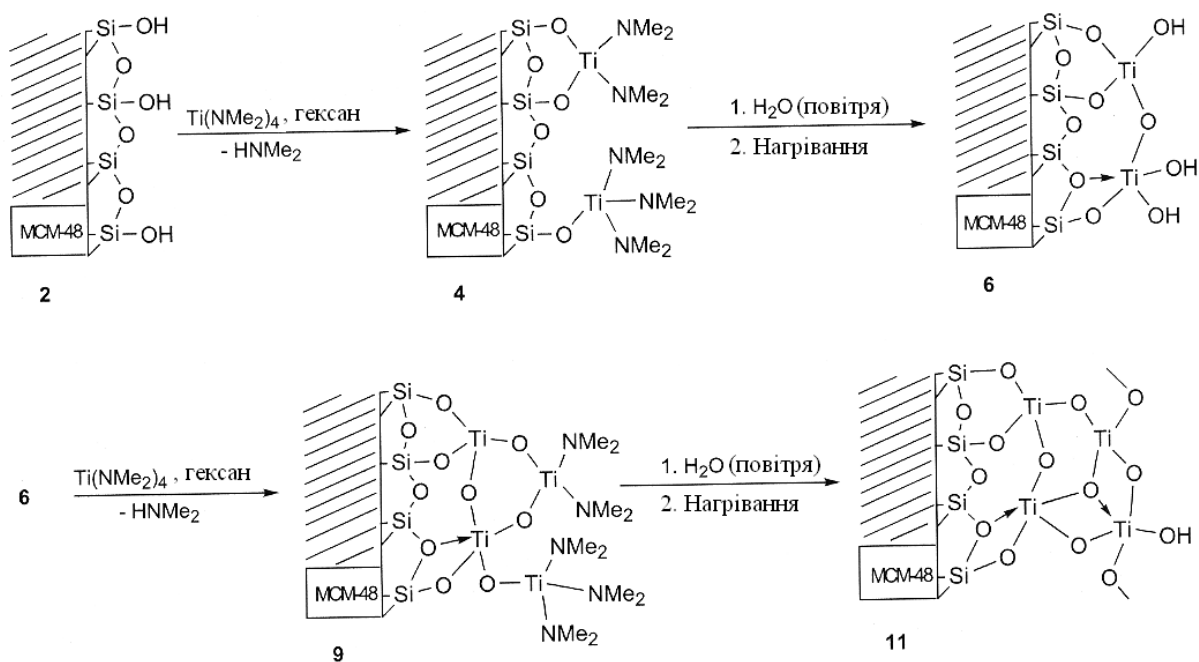


Рис. 12 Схема функціоналізації кремнезему (МСМ-48) сполуками титану.

Матеріали МСМ-48-1 і МСМ-48-2, як видно з рис. 13,14 дають ізотерми адсорбції азоту, які належать до типу IV за класифікацією IUPAC, мають точки перегину при  $p/p_0=0,24$  і  $0,42$  відповідно і різняться діаметром пор.

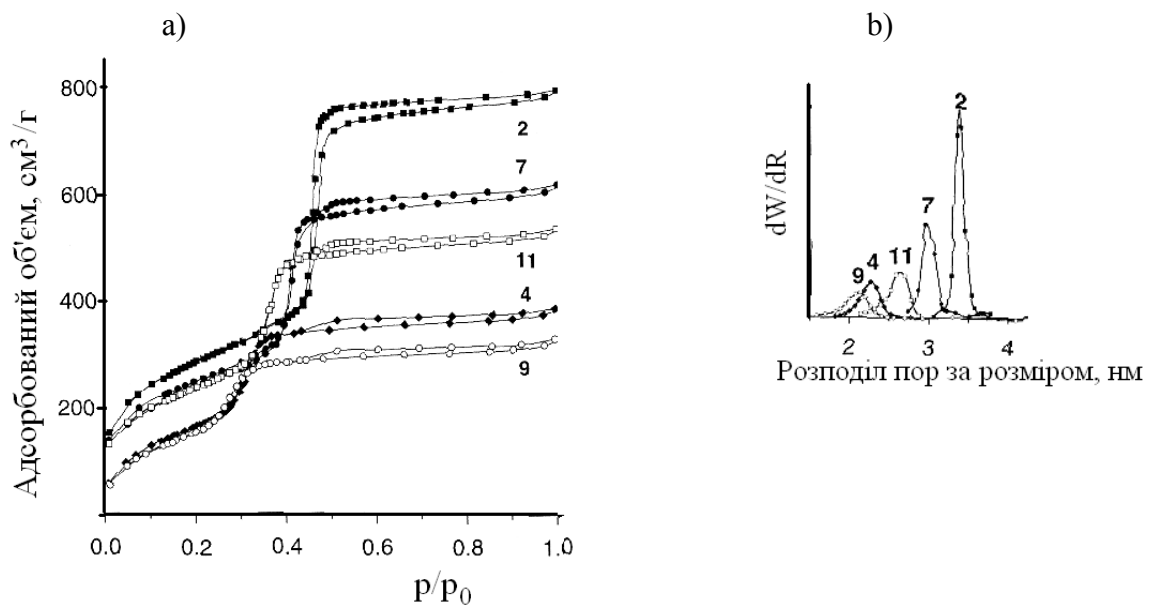


Рис. 13. а) Ізотерми адсорбції/десорбції азоту; б) розподіл пор за розміром. Номери кривих на рисунку відповідають номерам сполук на рис. 10.

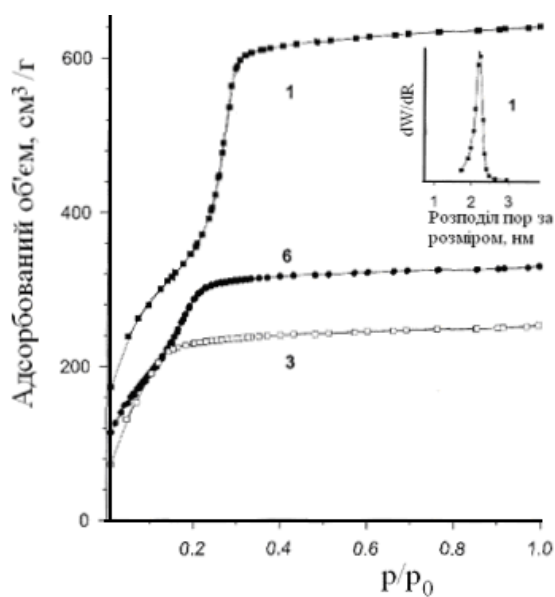


Рис. 14. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту; у вставці - розподіл пор за розміром. Номери кривих на рисунку відповідають номерам сполук на рис. 12.

Похідні 3 і 6 є мікропористими матеріалами. Зокрема ізотерма матеріалу 3 відрізняється від ізотерм типу IV. Оскільки капілярна конденсація в цьому матеріалі відбувається при дуже малих значеннях  $p/p_0$ , оцінити питому поверхню і діаметр пор не вдається. Функціоналізовані матеріали на основі MCM-48-2 є типовими мезопоруватими матеріалами, поруваті властивості яких видно з рис. 14. Ізотерми адсорбції цих матеріалів відрізняються від MCM-41-1 і його похідних наявністю петель гістерезису.

Для дослідження каталітичної активності синтезованих матеріалів була вибрана реакція епоксидування циклогексену трет-бутилгідропероксидом. Результати представлені на рис.15 і в табл. 7.

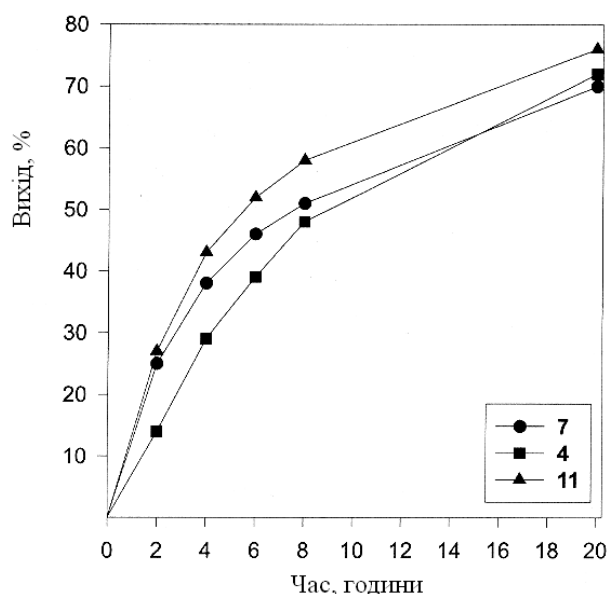


Рис. 15 Каталітична активність матеріалів.

Таблиця 7. Каталітична активність матеріалів 4, 7, 11 в реакції епоксидування циклогексену.

Матеріал	Вихід епоксиду, %	Селективність, %
[MCM-48]Ti(NMe <sub>2</sub> ) <sub>x</sub> , 4	48	86
[MCM-48]Ti(OH) <sub>x</sub> , 7	51	88
[MCM-48]TiOTi(OH) <sub>x</sub> , 11	58	94

Найбільшу активність і селективність виявив матеріал 11 з подвійним шаром атомів титану. Матеріал 4 (амідопохідна сполука титану) має великий індуктивний період, що пов'язується з поступовим заміщенням аміду в процесі реакції. Амід у внутрішній сфері титану значно знижує його льюїсівську кислотність і відповідно зменшує реакційну здатність.

Таким чином алкоксида і амідокомплекси титану виявилися добрими сполуками для прищеплення оксиду титану на кремнезем. Матеріал 11 виявився добрим каталізатором в реакції епоксидування. Йому відповідає висока концентрація титану - 15 мас.%, а співвідношення Ti:Si=1:3,7. Послідовне прищеплення приводить до утворення більш щільного шару MO(OH), що покращує каталітичні властивості, як це було видно на прикладі матеріалу 11.

Природа активних центрів каталізаторів – одне з головних питань, яке ставлять перед собою дизайнери нових поруватих матеріалів. З дослідження каталітичної активності оксидних матеріалів на основі кремнезему з домішками оксидів „активних” металів (алюмінію, титану, цирконію тощо) добре відомо, що не існує прямої залежності між активністю матеріалу і вмістом активного оксиду.

Виявлено ряд чинників, що впливають на каталітичну активність таких змішанооксидних матеріалів, серед яких відмітимо:

- *однорідність змішування*. Оксид – домішка, вміст якого в оксиді – матриці варіює від частки до кількох десятків відсотків, може існувати у вигляді окремих островків, вкраплених в матрицю, або може статистично розподілитись замістивши, наприклад, атоми силіцію в кремнеземній матриці атомами іншого металу. В останньому випадку матеріали будемо називати молекулярно однорідними. Ряд дослідників наголошує, що саме молекулярно однорідні змішані оксидні системи мають найбільшу каталітичну активність.

- *морфологія і кристалічні форми оксидів*. Як розглядалося в попередніх розділах, оксидні системи на основі кремнезему можуть бути аморфними, наприклад, силікагель та його різновиди, або кристалічними. Серед кристалічних силікатних матеріалів з шаровою будовою найбільш широкого використання як каталізatori, молекулярні сита, іонообмінники тощо набули природні і синтетичні цеоліти. Визначним відкриттям 90-х років можна вважати розробку методів синтезу структурованих поруватих матеріалів. Підбираючи умови синтезу та відповідні темплати, якими є як молекулярні, так і полімерні (ди- і триблок-кополімери) поверхнево активні речовини, вдається синтезувати матеріали, розміри пор в яких можна направлено змінювати від одиниць до сотень нанометрів. При цьому пори мають правильну (циліндричну) форму і вузький розподіл за розміром. Крім того пори утворюють мезофазну структуру. Тобто матеріал залишаючись в цілому аморфним (відсутня дальня упорядкованість) є упорядкованим в області мезофази. Тому такі матеріали не є рентгено аморфними як звичайні силікагелі. В залежності від будови мезофаз на діаграмах залежності інтенсивності розсіювання рентгенівських променів (або нейтронів) від кутів маємо невеликі піки, які дозволяють ідентифікувати наявність мезофаз і оцінити їх кристалографічні параметри. Приклади синтезу і дослідження таких матеріалів було розглянуто вище.

При синтезі змішано оксидних матеріалів на основі кремнезему було виявлено, що температури утворення та стабільності кристалічних форм оксидів-домішок змінюються в залежності від їх концентрації і різняться від властивостей індивідуальних оксидів. Саме цим пояснюють, наприклад кращі каталітичні властивості системи  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  у порівнянні з чистим  $\text{ZrO}_2$ . Було встановлено, що активна тетрагональна кристалічна форма діоксиду цирконію є більш стабільною і утворюється при нижчих температурах в системах  $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$  ніж у чистому  $\text{ZrO}_2$ .

- *здатність поверхні до змочування, гідрофільність, ліпофільність*. Робоче середовище твердих поруватих матеріалів може бути газ або рідина. Тому для аналізу міжфазного розподілу молекул середовища використовують поняття ліпофільність та гідрофільність, як і для характеристики молекул, що розподіляються між двома рідкими фазами, або між газом і рідиною. Макроскопічне поняття „здатність поверхні до змочування” споріднене з молекулярними поняттями „гідрофільність і ліпофільність”. При дизайні складу поверхні користуються цією спорідненістю. Наприклад, ліпофілізація (гідрофобізація) поверхні оксидних матеріалів, що містить гідроксидні групи, досягається обробкою матеріалу, наприклад, тетраметоксисиланом, в результаті чого водні гідроксидних груп заміщуються на метильні радикали. Після такої гідрофобізації матеріал перестає змочуватися водою, але змочується спиртами та іншими органічними розчинниками.

Розглянемо іще декілька прикладів синтезу і дизайну змішано оксидних поруватих матеріалів, зокрема варіант дизайну, синтезу та дослідження природи активних центрів і каталітичної активності (як і в розглянутому вище прикладі) матеріалів типу Ti-MCM-48 в реакції епоксидування циклогексену.

Для синтезу використовували аеросил, який розчиняли в лузі і потім готували гель та  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  як прекурсор титану. Як темплат використовували гідроксид цетилтриметиламмонію (СТМАОН). Гель готувався з таким молярним співвідношенням компонентів:  $\text{SiO}_2$ : 0,0075  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ : 0,306 СТМАОН: 39,5 $\text{H}_2\text{O}$ . Кількість  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  вибиралася такою, щоб масова частка в кінцевому матеріалі становила 2 %. Визрівання гелю проводилося в автоклаві при температурі 150 °C протягом 6 годин. Одержаний продукт добре промивали водою доки рН промивних вод становився рівним 7 і залишали на ніч сушитися при температурі 60 °C. Для видалення органіки препарат прожарювали спочатку при температурі 540 °C в струмі азоту протягом 1 години і далі при тій же температурі в струмі повітря іще 6 годин. Одержаний матеріал (Ti-MCM-48) обробляли розчином

гексаметилдисилозану (HMDS) в толуолі при нагріванні протягом 2 годин. Кількість і концентрацію розчину вибирали так, щоб мольне співвідношення  $\text{HMDS}/\text{SiO}_2 = 0,25$ . Одержаний силілований продукт (Ti-MCM-48S) промивали сухим толуолом і сушили при  $60^\circ\text{C}$ .

Синтезовані матеріали були всебічно досліджені. На рис. 16 наведено криві кутової залежності інтенсивності розсіювання рентгенівських променів. Вони мають інтенсивний пік при  $2\theta = 2,42^\circ$  (крива 1a), що відповідає відбиттю від площини (211) і слабкіші піки при більших кутах, що індексуються як приналежні до кубічної структури. Зміщення максимуму в бік більших кутів при прожарюванні матеріалу (крива 1b) свідчить про зменшення розміру кубічної комірки. В той же час силілування практично не змінює розмір комірки (крива 1c). Величини параметру  $a$  кубічної комірки наведено в таблиці 8. На рис. 17 показані ізотерми адсорбції аргону і розраховане з цих даних розподілення пор за розміром. Інші параметри поруватої структури препаратів наведено в таблиці 8. Бачимо, що хоча розміри кубічної комірки Ti-MCM-48 не змінюються після силілування,

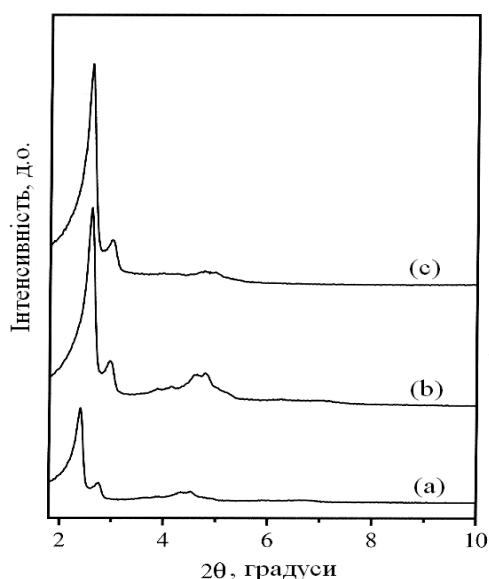


Рис.16 Кутові залежності розсіювання Рентгенівських променів матеріалів: (a) не прожарений і (b) прожарений Ti-MCM-48; (c) силілований Ti-MCM-48S.

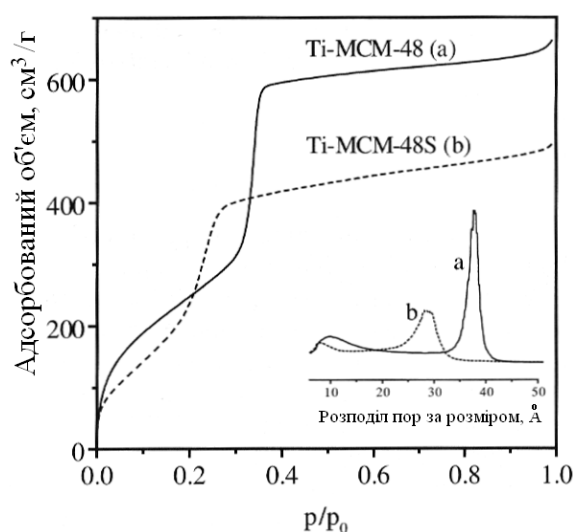


Рис.17. Ізотерми адсорбції аргону; (a) прожарений Ti-MCM-48; (b) силілований Ti-MCM-48S. У вставці-розподілення пор за розмірами.

діаметр пор зменшується на 0,9 нм. Це знаходиться у відповідності з об'ємом триметилсилільних груп, що прищеплюються до поверхні пор.

Таблиця 8. Властивості синтезованих матеріалів типу Ti-MCM-48

Матеріал	Параметр $a$ елементарної комірки, нм	Діаметр пор, нм	Об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$	Площа поверхні, $\text{м}^2/\text{г}$
Ti-MCM-48 (не прожарений)	8,99	-	-	-
Ti-MCM-48 (прожарений)	8,32	3,75	0,89	1047
Ti-MCM-48S	8,31	2,85	0,66	956

Корисна інформація щодо термічної стійкості одержаних матеріалів одержана з термогравіметричних досліджень. На рис. 18 наведено термогравіметричні криві для прожареного Ti-MCM-48 та силілованого Ti-MCM-48S препаратів. Як бачимо, матеріал Ti-MCM-48 втрачає приблизно 20 % ваги при температурі нижче  $150^\circ\text{C}$ , а силілований Ti-MCM-48S втрачає за цих умов лише 1,2 %. Це ілюструє гідрофобні властивості останнього. 3% зниження ваги Ti-MCM-48S при  $450^\circ\text{C}$  зумовлене розкладанням триметилсилільних груп з утворенням на поверхні замість них силанольних груп.

Зменшення ваги обох матеріалів при температурі більше 550 °С зумовлене конденсацією силанольних груп. Термогравіметрична крива для не прожареного Ti-MCM-48 більш складна і визначається значною втратою ваги майже в усьому діапазоні досліджених температур. Ця крива показана у вставці на рис. 19 разом з ІЧ спектрами матеріалу на різних етапах нагрівання, що допомагає більш визначено тлумачити термохімічні процеси.

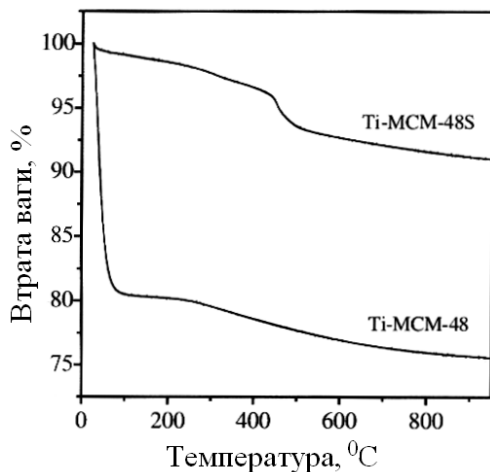
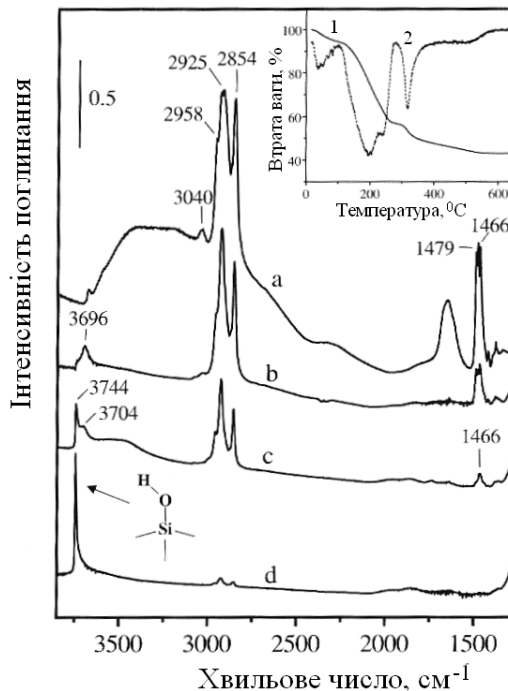


Рис. 18 Термогравіметричні криві

Рис. 19 FTIR спектри не прожареного Ti-MCM-48; (a) на повітрі; (b), (c) і (d) після вакуумної обробки при 130, 250 і 540 °С відповідно. У вставці наведено інтегральну і диференціальну (2) криві втрати маси не прожареного Ti-MCM-48



(1)

Інформацію щодо складу матеріалів та його зміни під впливом термічної обробки можна одержати за допомогою ІЧ-спектрів поглинання. На рис.19, 20 наведено ІЧ-спектри поглинання матеріалів в широкому спектральному діапазоні 1200-8000 см<sup>-1</sup>.

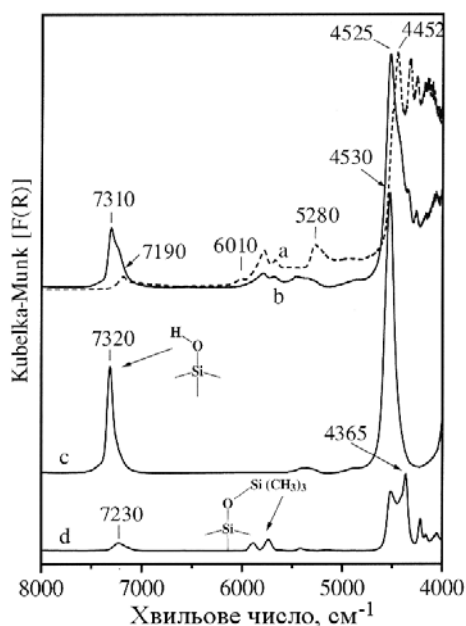


Рис. 20 NIR спектри не прожареного Ti-MCM-48; (a) на повітрі; (b), (c) після вакуумної обробки при 250 і 540 °C відповідно; (d) силілований Ti-MCM-48S після вакуумної обробки при 250 °C.

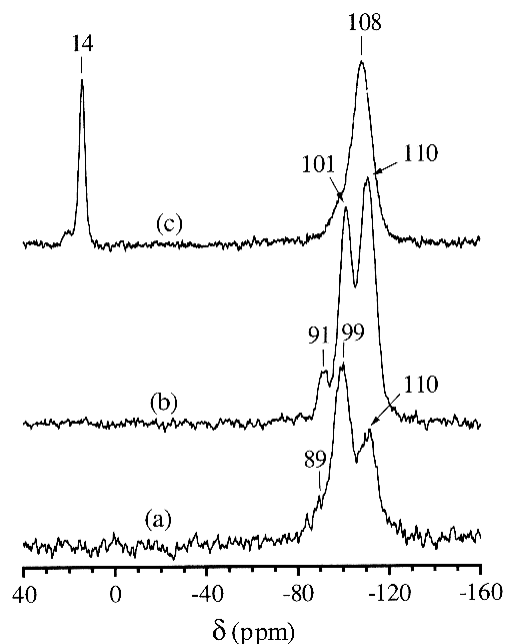


Рис.21  $^{29}\text{Si}$  МКО ЯМР спектри матеріалів; (a) не прожарений, (b) прожарений Ti-MCM-48; (c) силілований Ti-MCM-48S.

Коливальні частоти і їх віднесення наведені в таблиці 9.

Таблиця 9 Експериментальні частоти в ІЧ-спектрах поглинання (FTIR) та їх віднесення.

Частоти, $\text{cm}^{-1}$	Віднесення
3750-2500	Валентні коливання зв'язків ОН води, зв'язаної водневими зв'язками
1650	Деформаційні коливання води, зв'язаної водневими зв'язками
3744	Валентні коливання зв'язку ОН ізольованих силанольних груп
3704-3696	Валентні коливання зв'язку ОН Н-зв'язаних силанольних груп
3040	Валентні коливання груп $\text{CH}_3$ в полярних частинах $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ПАР
2958, 2870	Валентні коливання груп $\text{CH}_3$ у вуглеводневих ланцюгах ПАР
2925, 2854	Валентні коливання груп $\text{CH}_2$ у вуглеводневих ланцюгах ПАР
1489, 1479	Деформаційні коливання $\text{CH}_3$ в полярних частинах $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ПАР
1466	Деформаційні коливання $\text{CH}_2$ у вуглеводневих ланцюгах ПАР

В ІЧ спектрах не прожареного Ti-MCM-48 на повітрі (спектр *a*, рис. 19) спостерігаються смуги коливань метильної і метиленової груп молекул ПАР та валентні і деформаційні коливання молекул води, зв'язаних водневими зв'язками. Ідеться про воду, що адсорбована з повітря. Смуги адсорбованої води зникають при нагріванні матеріалу в вакуумі при температурі 130 °C (спектр *b*, рис. 19). Таке твердження узгоджується з термогравіметричними даними, які показують 6% втрату маси зразку при 100 °C (вставка на рис. 19). Слабку смугу при 3696  $\text{cm}^{-1}$  в спектрі *b* відносять до коливань зв'язаних водневими зв'язками невеликої кількості силанольних груп. Як видно з термограми (вставка, рис.19), в інтервалі 100-280 °C має місце втрата 38% маси, що пов'язують з руйнуванням полярних тетралкіламмонійних груп. Дійсно в спектрі (спектр *c*, рис. 19) зникають смуги 3040, 1489 і 1479  $\text{cm}^{-1}$ , що зумовлені коливаннями метильних груп полярних частин ПАР. Смуги метиленових (2925, 2854 і 1466  $\text{cm}^{-1}$ ) та метильних (2958 і

2870  $\text{cm}^{-1}$ ) груп зникають лише після прожарювання зразків при 540  $^{\circ}\text{C}$  (рис.19, спектр *d*). Смуга коливань ізольованих силанольних груп (3744  $\text{cm}^{-1}$ ) стає інтенсивнішою після сушки в вакуумі при 250  $^{\circ}\text{C}$  і найбільш інтенсивною після прожарювання при 540  $^{\circ}\text{C}$ .

На рис. 20 наведено ІЧ-спектри поглинання в більш високочастотному діапазоні, близько до границі видимого світла (ближня інфрачервона спектроскопія, NIR). В спектрі не прожареного Ti-MCM-48 (рис.20a) смуги адсорбованої води з максимумами 7190 і 5280  $\text{cm}^{-1}$  відносять відповідно до першого обертоу валентного коливання і комбінації валентного і деформаційного коливань. Порівнюючи спектри на рис.19 і 20, бачимо, що коливання силанольних груп чіткіше виявляються в NIR-спектрах не прожареного Ti-MCM-48. Це зумовлено тим, що обертони мають відносно меншу інтенсивність ніж основні частоти, які дають широку смугу 3650-3250  $\text{cm}^{-1}$ . Смуги з максимумом 7310 і плечем 7230  $\text{cm}^{-1}$  (рис.20b) відносять відповідно до обертонів валентних коливань ізольованих та зв'язаних водневим зв'язком силанольних груп, основні частоти яких 3744 і 3704  $\text{cm}^{-1}$  виявляються у FTIR спектрах. Смуги з максимумами 4525 і 4425  $\text{cm}^{-1}$  зумовлені накладанням деформаційних коливань силанольних груп з валентними коливаннями ОН груп.

Хімічні і структурні перетворення, що відбуваються при сушінні і прожарюванні функціоналізованих кремнеземів добре відображаються у спектрах  $^{29}\text{Si}$  ЯМР. На рис 21 наведено такі спектри для Ti-MCM-48 на різних етапах термічної обробки. Порівнюючи спектри *a* і *b* на рис. 21 бачимо, після прожарювання Ti-MCM-48 в ньому змінюється співвідношення концентрацій центрів  $Q^4:Q^3:Q^2$  і відповідні смуги в спектрі краще розділяються. Зокрема видалення ПАР (*b*, рис. 21) призводить до різкого зростання центрів  $Q^4$ , що є ознакою подальшої полімеризації кремнезему. У прожареному Ti-MCM-48 співвідношення  $Q^4/Q^3=1,2$ . Разом з наявністю чіткого проте слабкого сигналу від центру  $Q^2$  це свідчить про наявність високої концентрації ізольованих силанольних груп і малій концентрації гемінальних гідроксильних груп. Після силілування прожареного Ti-MCM-48 в ЯМР спектрі продукту відсутні смуги центрів  $Q^4$ ,  $Q^3$ , що зумовлено практично повним силілуванням гідроксидних груп.

Що ж показали дослідження каталітичної активності цих матеріалів ? На рис 22 наведено експериментальні дані з активності і селективності Ti-MCM-48 і Ti-MCM-48S в реакції епоксидування циклогексену трет-бутилгідропероксидом.

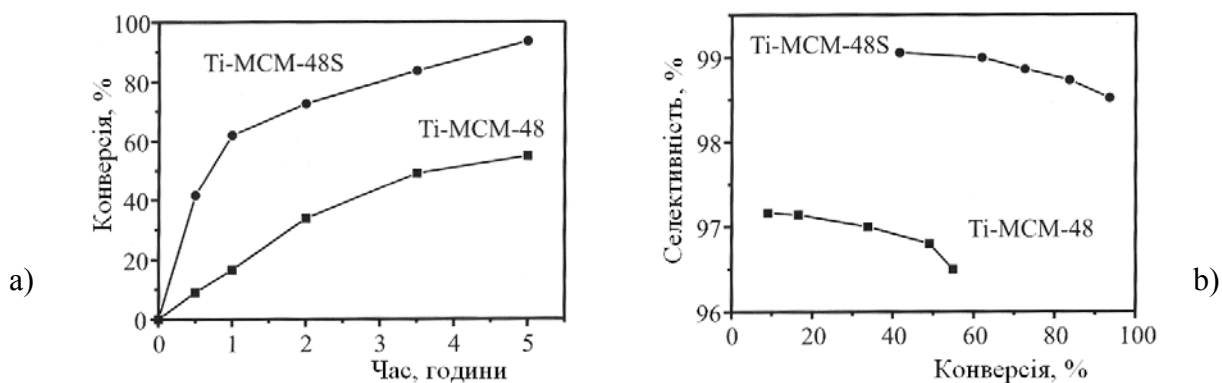


Рис.22 Активність і селективність прожареного Ti-MCM-48 і Ti-MCM-48S в реакції епоксидування циклогексену трет-бутилгідропероксидом. Конверсія розраховувалася за зміною концентрації циклогексену.

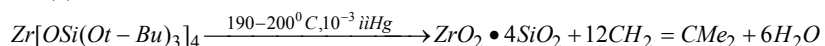
З наведених даних видно, що силілований матеріал виявляє більшу активність і є більш селективним по відношенню до основного продукту. Гідрофобізація поверхні титано-кремнезему запобігає адсорбції води, яка дезактивує каталізатор. Адсорбовані молекули води можуть реагувати з епоксидом утворюючи гліколі, які зв'язуються з титаном і дезактивують каталітичний центр. Крім того, силілування заміщуючи водень в силільних і

титанільних групах на триметилсиланові групи, знижує кислотність матеріалу і тим самим зменшує імовірність реакції розкривання епоксидного циклу, яка каталізується кислотними центрами. Таким чином, силілування впливає як на активність каталізатору, так і на селективність каталітичної реакції.

Часто технологічні реакції проводяться циклічно. В реактор вносять реагенти, розчинник і каталізатор і певний час проводять технологічний процес. Потім суміш продуктів з реактора виймають. Каталізатор відділяють, знову вводять в реактор з новою порцією реагентів і процес повторюють. Важливою характеристикою каталізаторів є їх здатність зберігати активність протягом якомога більше технологічних циклів. Виявилося, що силіловані титанокремнеземи в реакції епоксидування, що розглядається, мають кращі властивості і в цьому аспекті. Після 5 циклів силілований титанокремнезем знизив свою активність на 10 %, тоді як не силілований матеріал знизив свою активність на 85 % після першого циклу. Це також пояснюється отруєнням негідрофобізованого каталізатору гліколями, оскільки структура (морфологія) каталізатору в цьому процесі не руйнується.

Ми розглянули кілька прикладів дизайну і синтезу змішано оксидних матеріалів, в яких використовують золь-гель технологію для створення структурованого мезопоруватого матеріалу з наступною функціоналізацією поверхні різними реагентами. Одна з головних труднощів золь-гель методу є використання прекурсорів, як правило алкоксидів елементів, які мають різні умови (pH) і швидкості реакцій гідролізу. Це заважає утворенню матеріалів з молекулярною (атомною) однорідністю. Умови проведення синтезу за золь-гель методом пов'язані з використанням полярних середовищ, води або спирту, що також обмежує можливості дизайну матеріалів різного призначення. В наступному прикладі ми розглянемо інший підхід до дизайну і синтезу  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  змішано оксидного матеріалу як селективного каталізатора в реакції епоксидування. Отже розглянемо ще один підхід дизайну каталізатору з таким же загальним складом і в такій же каталітичній реакції, як і в двох попередніх прикладах, де використовувалася золь-гель технологія.

Ідея каліфорнійських хіміків полягала у використанні прекурсорів елементів, що містять як ліганд силосиди  $-\text{O-Si}(\text{Ot-Bu})_3$ . Комплекси типу  $\text{M}[\text{OSi}(\text{Ot-Bu})_3]_4$ , де  $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ , розкладаються при порівняно низьких температурах, утворюючи змішано оксидний матеріал, наприклад:



Ці комплекси можуть бути використані також для прищеплення оксидів титану або цирконію до поверхні кремнезему.

Наведемо методики різних варіантів синтезу таких матеріалів.

Для синтезу прекурсору –  $\text{Ti}[\text{OSi}(\text{Ot-Bu})_3]_4$  (в подальшому препарат **I**). Розчин в толуолі суміші  $\text{HOSi}(\text{Ot-Bu})_3$  з  $\text{Ti}(\text{Net}_2)_4$  у молярному співвідношенні 4:1 кип'ятили з оберненим холодильником протягом 4-х годин. Толуол відганяли, залишок розчиняли в пентані; при температурі  $-78^\circ\text{C}$  виділялися білі кристали, які в вакуумі мутніли. В бензиновому розчині ця сполука мономерна, як і аналогічна сполука гафнію, на відміну від димерного комплексу цирконію.

Нагрівання **I** при температурі  $260^\circ\text{C}$  в струмі азоту приводить до утворення продукту  $\text{TiO}_2\text{-4SiO}_2$  (**II**) з кількісним виходом. Нагрівання **I** при температурі  $400^\circ\text{C}$  приводить до утворення жовтокоричневого продукту  $\text{TiO}_2\text{-4SiO}_2$  (**IIa**). Нагрівання **I** при температурі  $225^\circ\text{C}$  протягом 48 годин приводить до утворення гелю. Гель сушили 10 діб при кімнатній температурі на повітрі і одержували білий ксерогель (**IIb**). Додавання невеликих кількостей кислоти як каталізатору покращує цей процес. Згідно цього термоліз **I** проводили в толуолі в присутності невеликих кількостей концентрованої  $\text{HCl}$  при температурі  $225^\circ\text{C}$  протягом 24 годин. В результаті одержували препарат (**IIc**).

Препарат (**IIb**) сушили в надкритичних умовах за допомогою  $\text{CO}_2$ , одержуючи аерогель (**IId**).

Синтезовані за цими методами матеріали **IIa-d** до про жарення містять  $<3\%$  вуглецю, а після про жарювання на повітрі при  $500^\circ\text{C}$  протягом 2 годин його вміст стає меншим від  $3\%$ . В табл.10 наведено виміряні властивості матеріалів **IIa, IIb**.

Таблица 10. Морфологія матеріалів 2a, 2b після про жарювання

при різних температурах.

Температура прожарювання, °С	<b>Па</b>		<b>Пб</b>	
	Площа Поверхні, м²/г	Морфологія	Площа Поверхні, м²/г	Морфологія
300	20	аморфний	555	аморфний
500	22	аморфний	552	аморфний
700	16	аморфний	482	аморфний
900	17	аморфний	349	аморфний
1100	-	анатаз, 5 нм	78	анатаз, 7 нм

З наведених даних видно, що матеріал **Па**, який одержується з **I** як твердофазне перетворення прожарюванням при 500 °С в присутності кисню, має малу площу поверхні. З іншого боку термоліз **I** в толуолі приводить до утворення матеріалу **Пб** з набагато більшою поверхнею пор. Неполарний розчинник (толуол) завдяки малій величині поверхневого натягу значно зменшує руйнування пор при випаровуванні. Для порівняння аерогель **Пд**, який синтезувався з **Пб** заміною толуолу надкритичним CO<sub>2</sub>, має поверхню 677 м²/г, а препарат **Пс**, який синтезувався за допомогою кислотного каталізу, має поверхню 399 м²/г.

На рис. 23 наведено ІЧ спектри поглинання матеріалу **2b** при різних температурах. При кожній температурі зразок витримувався 2 години в струмі повітря. Смуги з максимумами 450, 800, 1100 і 1200 см<sup>-1</sup> відносять до коливань зв'язків Si-O-Si, а смугу 920-960 см<sup>-1</sup> – до коливання зв'язків Ti-O-Si, які містять тетраедрично координований атом титану.

З наведених ІЧ спектрів видно, що смуги 450 і 800 см<sup>-1</sup>, зумовлені коливаннями зв'язків Si-O-Si, стають інтенсивнішими із зростанням температури обробки матеріалу, тоді як інтенсивність смуги при 960 см<sup>-1</sup>, яка зумовлена коливаннями груп Ti-O-Si, стає меншою. Це узгоджується з тим, що при температурах вищих за 900 °С починається помітне розділення фаз з утворенням кристалітів TiO<sub>2</sub>.

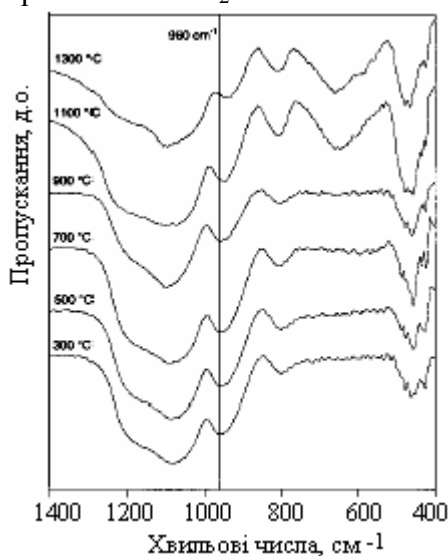


Рис.23. ІЧ спектри поглинання матеріалу **Пб** при різних температурах

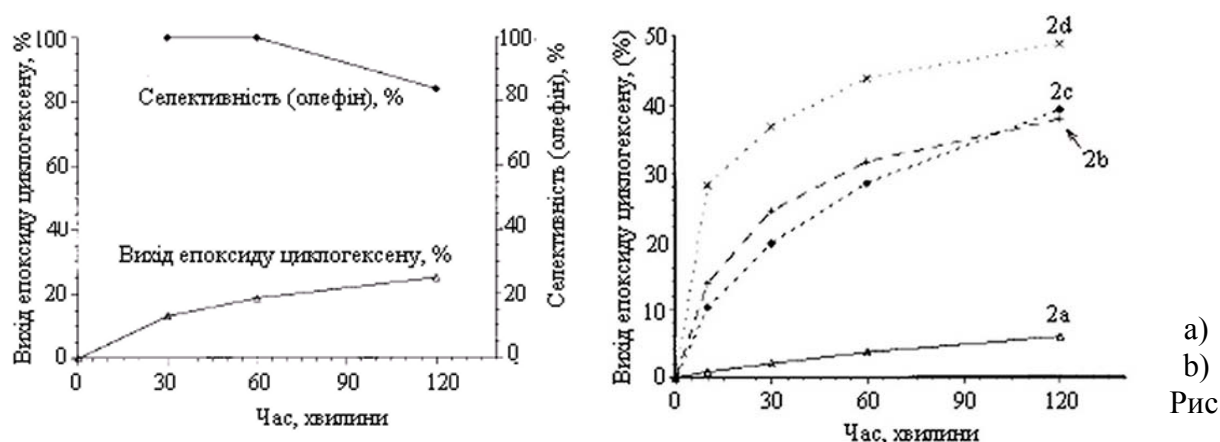
Дослідження каталітичної активності препаратів **I**, **Па-Пд** проводилося на реакції епоксидування циклогексену трет-бутилгідропероксидом (ТВНР) або кумілгідропероксидом (СНР). Використовувати в реакції епоксидування гідропероксид водню з каталізаторами такого типу не вдається тому, що, по-перше, вода сприяє розкриванню епоксидного циклу, а по-друге, гідропероксид утворює стійкі комплекси з титаном і блокує дію каталітичного центру.

Найпростіший препарат **I** (Ti[OSi(Ot-Bu)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>) теж виявив каталітичні властості в гомогенному процесі де пероксид СНР був стехіометричним оксидантом. Вихід за СНР становив 63,8 %. Препарати **Па-Пд** також виявили каталітичну активність в цій реакції. Окиснення

циклогексену проводилося прожареними при 500 °С в присутності кисню препаратами в толуолі при температурі 65 °С. Ксерогель **IIb** виявляє активність з обома пероксидами, забезпечуючи вихід епоксиду 16,2 % з ТВНР і 37,8 % з СНР. Проте через 90 хвилин роботи каталізатор знижує свою активність через отруєння спиртами, що накопичуються в реакторі. Була перевірена селективність дії цих каталізаторів. На рис.24а наведено експериментальні дані з активності і селективності дії **IIc** як каталізатора окиснення циклогексену кумілгідропероксидом. Селективність роботи каталізатора за перетворенням олефіну розраховували за рівнянням:

$$S_{\text{ієāō³t}} (\%) = 100 \times [\text{āñēñēā} ]_f / [\text{īēāō³t} ]_i - [\text{īēāō³t} ]_f ,$$

де індекси *f* і *i* означають наявність речовини в кінці і на початку реакції відповідно. З рис.24а видно, що **IIc** протягом години діє як 100 % селективний каталізатор. Протягом другої години селективність знижується до 84 % і утворюється суміш продуктів. На рис. 24b наведено характеристики каталітичної активності інших титанокремнеземів, одержаних в аналогічних умовах.



24. Вихід епоксиду (**IIa-IId**) (а, b) і селективність каталізатору **IIc** (а) як функції часу в реакції окиснення циклогексену кумілгідропероксидом.

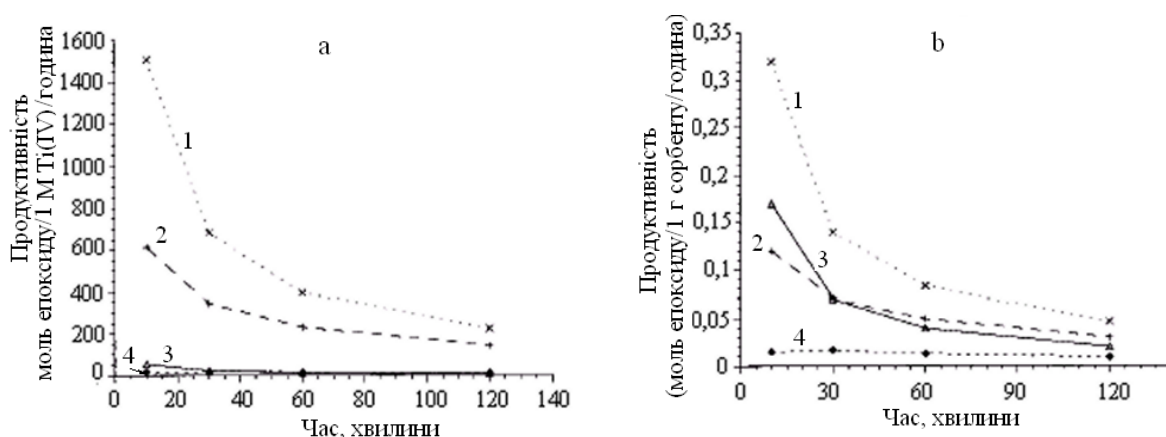


Рис. 25 Продуктивність сорбентів як функція часу; 1- **Ia** (0,05 г); 2- каталізатор компанії Shell (0,05 г); 3- **IIId** (0,05 г); 4- **I** (0,17 г); а) продуктивність вимірюється в молях епоксиду циклогексену:моль Ti(IV):година; б) продуктивність вимірюється в молях епоксиду циклогексену:1 г каталізатору:година;

Цікаві результати показав матеріал синтезований прищепленням **I** до кремнезему. Матеріал синтезували за схемою:

Гідратований силікагель (Degussa Aerosil 200 з поверхнею 203 м<sup>2</sup>/г і об'ємом пор 0,17 см<sup>3</sup>/г) обробляли **I** (Ti[OSi(Ot-Bu)<sub>3</sub>]<sub>4</sub>). Далі матеріал прожарювали спочатку при 300 °С в струмі азоту протягом 1 години і далі

при 600 °C в сухому повітрі протягом 4-х годин. Одержаний матеріал (**Ia**) мав поверхню 199 м<sup>2</sup>/г і об'єм пор 0,20 см<sup>3</sup>/г.

A 20.0 g sample of Aerosil 200 (Degussa) was placed in a 1 L flask. Deionized water (150 mL) was added, and the resulting mixture was agitated until all of the silica was wet. After standing for 3 h, the excess water was removed under vacuum, and the resultant solid was heated to 77 °C under vacuum, lightly ground, and sieved (the material passing through a 1 mm sieve but not a 0.355 mm sieve was kept). The resulting solid was heated to 200 °C under a nitrogen atmosphere for 6 h. A 5.0 g sample was suspended in anhydrous 2-propanol (25 mL). A 2-propanol solution (4.5 mL) of Ti(OiPr)<sub>4</sub> (0.473 g, 1.66 mmol) and acacH (0.333 g, 3.33 mmol) was prepared and allowed to stand for 40 min before being added to the silica suspension. The aerosil immediately turned yellow. This mixture was refluxed for 22 h. The solid was collected on a frit and washed with 50 mL of 2-propanol. The catalyst was then heated further in a tube furnace, initially to 300 °C under nitrogen for 1 h, and then 600 °C under dry air for 4 h. Anal. Found: Ti, 0.97%.

Матеріал **Ia** виявився надзвичайно активним в реакції епоксидування циклогексену пероксидом СНР, забезпечуючи вихід 94,4% епоксиду після 2-х годин проведення реакції в толуолі при температурі 65 °C.

На рис. 25 підсумовано результати випробування каталітичної потужності всіх обговорюваних матеріалів. Для порівняння в цих же умовах випробувано властивості каталізатору компанії Shell, який зараз використовується у виробництві. З цих даних видно, матеріал **Id** виявився близьким за каталітичною потужністю до промислового каталізатору компанії Shell, але найбільш потужним каталізатором в реакції епоксидування циклогексену виявився матеріал **Ia**.

Отже ми розглянули три приклади синтезу змішано оксидних матеріалів TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>, в яких використано різні підходи. В усіх випадках одержані матеріали випробовувалися як каталізatori реакції епоксидування олефіну органічним гідропероксидом. Частина синтезованих матеріалів показала хороші каталітичні властивості. Проте багато тонкощів впливу складу і будови поруватих оксидних матеріалів типу TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> на їх каталітичні властивості залишаються незрозумілими.

Як було наголошено раніше, дизайн структури поверхні сорбенту (каталізатору) повинен враховувати різні фізико-хімічні аспекти, серед яких відмітимо:

- створення певної густини розташування активних центрів на поверхні. Якщо в каталітичній реакції приймають участь активні центри різної природи і різного призначення, при дизайні поверхні потрібно забезпечити їх (центрів) певне взаємне розташування у відповідності з механізмом каталітичної реакції. В розглянутих вище прикладах і в подальшому ми обмежилися найпростішими моделями з активними центрами одного типу, відкладаючи розгляд складніших моделей, хоча напевне і більш реальних, до останнього розділу книги.

- селективність дії сорбентів (каталізаторів) потребує наявності уніфікованого набору активних центрів, що відповідає певному механізму реакції. Наприклад, в титанокремнеземних матеріалах, що розглядалися вище, титаноксидні центри на поверхні згідно прийнятого механізму вважаються єдино потрібними для епоксидування олефінів. Силанольні групи, які теж можуть бути активними центрами в інших реакціях, в каталізаторах епоксидування відіграють лише шкідливу роль. Вони роблять сорбент гідрофільним і сприяють адсорбції води та розкриванню епоксидного циклу. Отже в задачу дизайну титанокремнеземного сорбенту як каталізатору реакції епоксидування повинно входити блокування силанольних груп, наприклад за допомогою реакцій силілування. В наведених вище прикладах ми бачили, що саме гідрофобізовані титанокремнеземи є хорошими каталізаторами реакції епоксидування.

В наступних прикладах будуть розглянуті методи модифікації поверхні кремнезему іншими металами.

Розглянемо приклад синтезу ванадокремнеземів.

Загальну схему синтезу ванадокремнезему наведено на рисунку 26. Структурований мезопористий кремнезем типу MCM-48 обробляли диметилдихлорсиланом (ДМДХС) в толуольному розчині при кімнатній температурі протягом 1 години, використовуючи триетиламін як каталізатор. Препарат відфільтровують і сушать в вакуумі при 300 °С. В утвореному продукті ДМДХС може приєднатися до двох силанольних груп або до однієї (див. рис.26А). Базуючись на даних хімічного аналізу, бідентатно приєднується 20 % ДМДХС реагенту, а інші 80 % становлять монодентатні групи (Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)Cl). На другому етапі силілований кремнезем піддають реакції гідролізу. Для цього препарат розмішують з водою протягом 2-х годин, після чого відокремлюють і прожарюють у звичайній пічці при 300 °С. Одержується продукт В, рис.26. Бідентатно приєдний ДМДХС інертний до гідролізу, гідролізують лише групи (Si-O-Si(CH<sub>3</sub>)Cl) з заміщенням хлору на гідроксидну групу. Таким чином вдається синтезувати сорбент з контрольованою кількістю силанольних груп. Наступний етап - прищеплення ацетилацетонату ванаділу і нарешті, прожарювання на повітрі при температурі 450 °С.

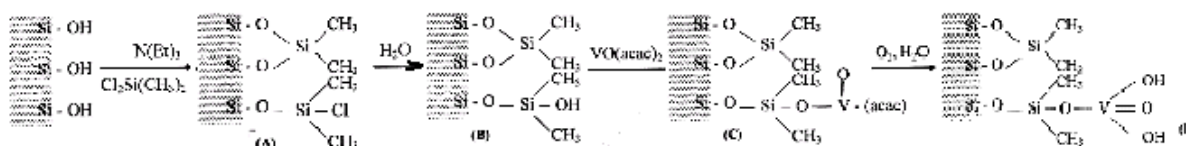


Рис.26 Загальна схема синтезу ванадокремнезему

Матеріал V-MCM-48 виявився термічно стійким до 500 °С на повітрі. При підвищенні температури метилсилільні групи руйнуються, а зв'язки Si-O-V зберігаються. Дослідження стабільності сорбенту у воді показало, що після 1 години перемішування з водою у водний розчин переходить близько 17 % ванадію, тоді як в несилілованому матеріалі цей відсоток дорівнює 86. Отже гідрофобізація сорбенту шляхом його силілування диметилдихлорсиланом значно збільшує стабільність сорбенту до реакцій гідролізу. Гідрофобізація не заважає координуватися молекулам води до V-центрів. Прожарений білий препарат V-MCM-48 стає темно оранжевим на повітрі, що пов'язують з координацією двох молекул води і зміною тетраедричної координації ванадію на викривлену октаедричну.

В табл. 11 зіставлені фізико-хімічні властивості вихідного кремнезему MCM-48 і функціоналізованого ванадокремнезему V-MCM-48.

Таблиця 11 Властивості матеріалів MCM-48 і V-MCM-48

Властивість	MCM-48	V-MCM-48
Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	1300	1150
Об'єм пор, см <sup>3</sup> /г	1,2	0,9
Середній радіус пор, нм	1,5	1,4
a (константа кубічної комірки), нм	7,56	7,69
поверхнева густина OH-груп, п/нм <sup>2</sup>	0,9	-
питома кількість OH-груп, ммоль/г	1,9	-
питома кількість атомів V, ммоль/г	-	1,2

Гідротермічна стабільність силілованого кремнезему MCM-48 перевірялася витримуванням матеріалу в замкнутому посуді в присутності води (водяної пари) при температурах від 100 до 160 °С протягом 24-х годин. Після гідротермічної обробки препарати були відфільтровані і висушені. На рис. 27 показано розподілення пор за розмірами в силілованому і несилілованому MCM-48, які піддавалися гідротермічній обробці при різних температурах.

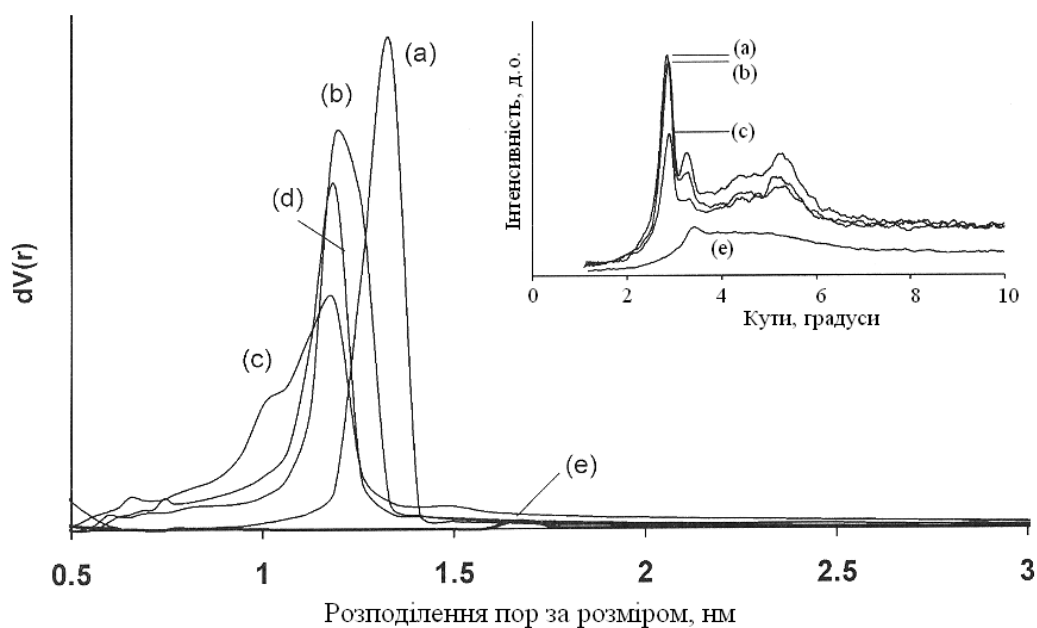


Рис.27 Розподілення пор за розмірами: а) силілований МСМ-48; б), с), d) силілований МСМ-48 після гідротермальної обробки при 120, 140 і 160 °С відповідно; е) несилілований МСМ-48 після гідротермальної обробки при 120 °С. У вставці – дифрактограми цих же матеріалів.

Як бачимо з наведених на рис. 27 даних, силілований МСМ-48 виявився стійким до гідротермічної обробки. Розподілення пор за розміром змінюється мало після такої обробки. В той же час, порувата структура несилінованого МСМ-48 (крива *e* на рис. 27) повністю руйнується. Ці ж висновки випливають з рентгенівських дифрактограм, що показані у вставці на рис. 27.

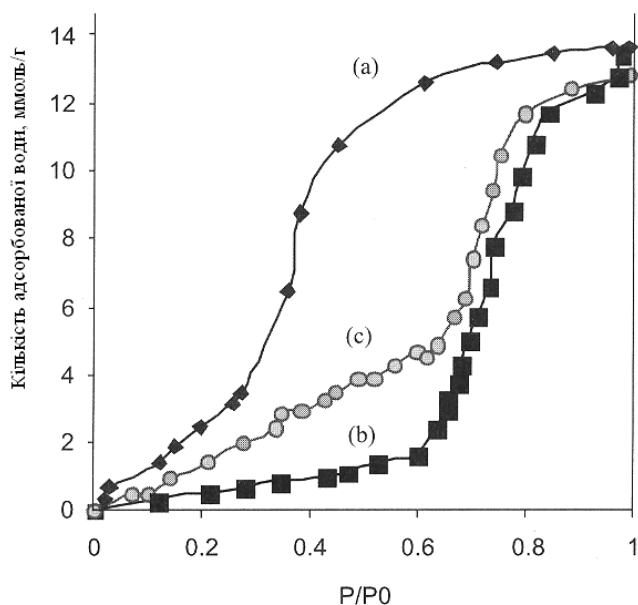


Рис. 28 Ізотерми адсорбції води; а) МСМ-48; б) силілований МСМ-48; с) V-МСМ-48.

Силілування, стабілізуючи порувату структуру МСМ-48 до гідротермічної дії, не заважає доступу молекул води до поверхні пор. Про це свідчать ізотерми адсорбції води, що наведені на рис. 28. Порівняння ізотерм *b* і *c* на рис. 28 показує, що кількість адсорбованої води при  $p/p_0 = 0,6$  (якраз до початку капілярної конденсації) V-МСМ-48 сорбентом становить 2,6 ммоль/г, що приблизно вдвічі більше за концентрацію ванадію (1,2 ммоль/г,

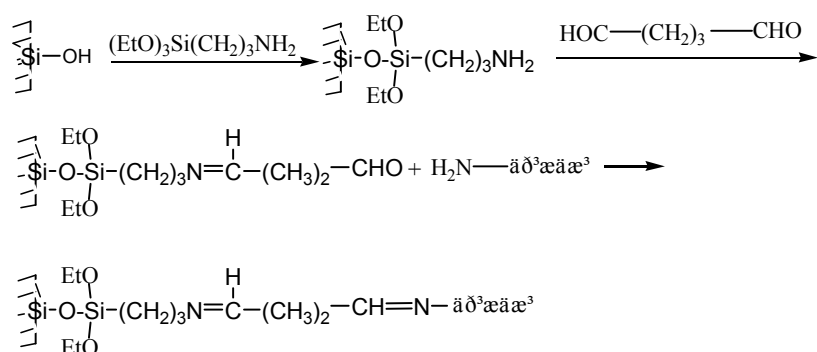
див. табл. 11) в сорбенті. Отже, кожний V-центр доступний для координації двох молекул води.

Різноманітне застосування знайшли сорбенти функціоналізовані ензимами та мікроорганізмами (дріжджі, мікроби). По-перше, виявилось, що іммобілізовані на різних органічних та неорганічних поруватих матеріалах ензими та мікроорганізми виявилися достатньо стійкими. Інколи іммобілізовані ензими хімічно більш стійкі ніж у нативному стані. По-друге, іммобілізація зберігає біологічну активність як ензимів, так і мікроорганізмів. Завдяки цьому такі матеріали знайшли надзвичайно важливе застосування в сучасних біотехнологічних процесах. Виявилось, що ці матеріали мають великі перспективи в аналітиці. Сорбенти з іммобілізованими ензимами стали основою біосенсорів різного типу, в яких прицеплені ензими каталізують реакції перетворення аналітів у продукти, що ідентифікуються електрохімічними або оптичними чи іншими методами. Сорбенти ж з іммобілізованими мікроорганізмами використовують як концентратори мікроелементів (мікрокомпонентів).

В окремому розділі, присвяченому сенсорним технологіям в аналітиці, буде розглянуто зокрема і методи дизайну, принципи дії та виготовлення біосенсорів.

Наведемо приклад використання поруватого матеріалу з іммобілізованими дріжджами для концентрування мікроелементів в якому порувате скло використане як матриця для ковалентного прищеплення дріжджів *Saccharomyces cerevisiae*.

Процес іммобілізації складається з кількох стадій:



Попередньо активоване кислотою або лугом скло спочатку силілюють і одночасно амінують обробляючи його аминотриетоксисиланом, а на другому етапі обробляють глутаровим альдегідом, як це показано вище на схемі. Далі до розчину дріжджів з рН=6,5 додають одержане на попередньому етапі модифіковане скло і суміш витримують 24 години при температурі 4 °С. Продукт відфільтровують і сушать на повітрі.

Синтезований сорбент використовували для концентрування Cu(II), Zn(II), Cd(II), Fe(III) і Pb(II). Сорбент поміщали в колонки з метакрилату діаметром 2,5 мм і довжиною 4 см. 5 см<sup>3</sup> розчину металу в фосфатному буфері з рН=6,5 пропускали зі швидкістю 2,5 см<sup>3</sup>/хв. Акумуляований метал вимивали 100 μл 1М НСІ в якому визначали вміст металів методом атомної абсорбційної спектроскопії. В табл. 12 наведено властивості сорбенту і найважливіші аналітичні характеристики.

Таблиця 12. Ступінь вилучення і ємність сорбенту за металом.

Метал	Ступінь вилучення, %	Ємність, ммоль/г	Концентрація, нг/см <sup>3</sup>	Межа визначення, нг/см <sup>3</sup>	Фактор концентрування
Cu(II)	89	0,056	0-500	0,7	286
Zn(II)	95	0,180	0-150	0,1	2000
Cd(II)	98	0,025	0-185	0,2	250
Fe(III)	92	0,020	0-475	0,6	750
Pb(II)	98	0,043	0-1500	8,0	125

З даних табл. 12 видно, що використання сорбенту значно поліпшує аналітичні характеристики визначення металів методом атомної абсорбційної спектроскопії.

Фактор концентрування, який визначає зниження межі визначення елементу змінюється від 125 для Pb(II) до 2000 для Zn(II). Калібрувальні залежності зберігають лінійність в широкому діапазоні зміни концентрацій, а похибки визначень не перевищують 3%.

Важливо, що сорбент в колонках зберігає свою активність без змін протягом 4-х місяців, якщо в перервах у використанні його зберігати при температурі 4 °С.

В наступному прикладі кремнезем був функціоналізований ацилазою (ЕС 3.5.1.14) – ферментом, який широко використовують в промисловості для одержання чистих оптичних ізомерів амінокислот. Схема прищеплення ацилази до кремнезему значною мірою така ж, яка була використана для ковалентного зв'язування дріжджів з силанольними групами скла. Після активації поверхні кремнезему кислотою було проведено його силілування 3-амінопропілтриетоксисиланом. Була досягнута концентрація аміногруп 1,57 моль/г. Зв'язування ферменту з аміно кремнеземом проводилося, як і в попередньому прикладі, за допомогою глутарового альдегіду.

1 г силікагелю і 12,5 мг ацилази змішували з 0,583 % (маса/об'єм) розчином глутарового альдегіду в 0,1 М фосфатному буфері з рН=7,0. Суміш перемішували 12 годин при 25 °С, після чого сорбент відфільтровували, ретельно промивали бідистилатом і сушили в вакуумі при 25 °С. Вихід реакції прищеплення був високий і був еквівалентним 3,5 мг розчинної ацилази на 1 г кремнезему.

Каталітична активність сорбенту перевірялася на швидкості розщеплення естеру: D,L-N-ацетилметіоніну. Дослідження показало, що виготовлений у такий спосіб сорбент виявляє високу активність, яка стає ще більшою при нагріванні до температури 70 °С. Фермент прищеплений до кремнезему зберігає підвищену активність при нагріванні тривалий час, що є дуже важливим чинником для промислових застосувань.