

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИМПРИНТИНГА  
НАНОДИСПЕРСНОГО ОКСИДА КРЕМНИЯ  
АМИНОКИСЛОТОЙ НА ЕГО КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ  
СВОЙСТВА**

Импринтинг – создание материалов, содержащих полости (отпечатки), которые комплементарны молекулам, используемым в качестве молекулярных шаблонов при синтезе таких материалов. В понятие комплементарности вкладывают как общее соответствие по форме, так и “дополнительность” функциональных групп между молекулярным шаблоном и отпечатком. Максимальный эффект достигается, когда в качестве матрицы используются вещества с развитой поверхностью – органические полимеры или неорганические оксиды.

Объектами исследования являлся нанодисперсный диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ), синтезируемый золь – гель методом. Методика синтеза состояла в следующем: готовили суспензию карбоната кальция в воде, перемешивали в течение 10 мин, затем по каплям в течение 10–15 мин добавляли гексафторкремниевую кислоту ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) концентрацией 12–14 мас. %. Через 30–40 мин, используя центрифугу, разделяли полученные твердую ( $\text{CaF}_2$ ) и жидкую фазы (золь  $\text{SiO}_2$ ). Концентрация  $\text{SiO}_2$  в золе составляла около 2,5–3 мас. %, диаметр частиц до 10 нм. Далее через 40 – 60 мин происходил золь-гель переход, после чего образец сушили при  $120^\circ\text{C}$  до постоянной массы либо подвергали активации.

Активацию поверхности диоксида кремния проводили аналогично [1] в несколько приемов, при этом диоксид кремния использовали в двух различных состояниях: в виде влажного гидрогеля (влажный) и аморфного порошка (сухой), высушенного при комнатной температуре. Во влажный или сухой  $\text{SiO}_2$  добавляли 20 мл концентрированной  $\text{HCl}$  и выдерживали  $\approx 4$  часа, затем образцы  $\text{SiO}_2$  промывали дистиллированной водой, а затем повторно сильно разбавленным водным раствором аммиака до pH 7 – 8. Далее к суспензии образцов в воде добавляли 0,2М раствор хлорида алюминия, затем, используя 5% раствор аммиака, корректировали pH суспензии до  $\approx 7 - 8$  и оставляли на 2 дня при комнатной

температуре, затем образцы промывали 3 раза 0,1н раствором HCl и затем водой.

Ранее показано [2,3], что при модификации смешанных оксидов органическими кислотами (2 хлор нитробензойная, L-пролин) концентрация кислотно-основных центров увеличивалась. L-пролин – аминокислота, широко применяемая для повышения стереоселективности органических реакций, в том числе асимметрической реакции Биджинелли. Поэтому в данном исследовании в качестве шаблона модификатора использована аминокислота L-пролин, которую добавляли в виде водного раствора во влажный и сухой SiO<sub>2</sub> (2 г L-пролина на 25 мл H<sub>2</sub>O). После этого все образцы подвергали ультразвуковой обработке в течении 30 мин, отмывали от модификатора и сушили при T = 110°C.

Измерение удельной поверхности образцов проводилось адсорбционным методом из раствора в гептане с использованием фенола в качестве адсорбата [4]. Количество кислотно-основных центров определено индикаторным методом по адсорбции красителей различного типа из водных растворов. Поскольку протондонорная способность ОН групп различных типов на поверхности одного и того же материала не одинакова, была использована серия из 10 индикаторов с различными значениями рК (1,3–11,6), каждый из которых позволяет фрагментарно оценить содержание реакционных групп на поверхности в довольно узком интервале кислотности (таблица 1).

Таблица 1 – Использованные кислотно-основные индикаторы и их характеристики

№	Название индикатора	Формула	М, г/моль	рК <sub>а</sub>	λ, нм
1	бриллиантовый зеленый	C <sub>27</sub> H <sub>34</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	482,00	1,30	630
2	фуксин основной	C <sub>20</sub> H <sub>20</sub> N <sub>3</sub> Cl·4H <sub>2</sub> O	409,50	2,10	555
3	метиловый оранжевый	C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> SNa	327,00	3,46	477
4	бромфеноловый синий	C <sub>19</sub> H <sub>10</sub> Br <sub>4</sub> O <sub>5</sub> S	670,00	4,10	439
5	метиловый красный водорастворимый	C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>3</sub> Na	291,00	5,00	430
6	бромкрезоловый пурпурный	C <sub>21</sub> H <sub>15</sub> O <sub>5</sub> Br <sub>2</sub> SNa	562,00	6,40	431
7	бромтимоловый синий	C <sub>27</sub> H <sub>28</sub> Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub> S	624,00	7,30	431
8	феноловый красный	C <sub>19</sub> H <sub>14</sub> O <sub>5</sub> S	354,00	8,00	431
9	фенолфталеин	C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub>	318,00	9,60	553
10	индигокармин	C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>8</sub> S <sub>2</sub>	466,35	11,60	610

В таблице 2 представлены данные по измерению кислотно-основных центров исследуемых образцов оксида кремния.

Таблица 2 – Концентрация (мкмоль/г) кислотно-основных центров SiO<sub>2</sub> после удаления модификатора и их удельная поверхность S<sub>уд</sub>, м<sup>2</sup>/г

№	рК	Исследуемые образцы (мас. соотношение SiO <sub>2</sub> : модификатор = 1 : 1)			
		Не мод.	AlCl <sub>3</sub> + L-пролин (влажный)	L-пролин (влажный)	AlCl <sub>3</sub> + L-пролин (сухой)
1	1,30	15,05	21,82	16,06	9,66
2	2,10	–	–	–	–
3	3,46	–	–	–	–
4	4,10	0,55	18,77	12,31	16,04
5	5,00	3,71	2,06	3,16	2,45
6	6,40	0,6	13,01	13,73	12,98
7	7,30	2,59	6,02	–	6,47
8	8,00	–	–	1,63	3,1
9	9,60	7,71	9,61	14,54	0,47
10	11,60	–	–	–	–
Σ		30,21	71,29	61,43	51,17
S <sub>уд</sub>		390	411	391	172

Из полученных данных можно сделать вывод, что проведение предварительной активации и введение модификатора L-пролина с последующим его удалением промывкой приводит к существенному изменению количества кислотно-основных центров поверхности нанодисперсного оксида кремния в сторону увеличения в 1,7–2,3 раза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Shimada T. Footprint Catalysis VII. Reinvestigation of the Imprinting Procedures for Molecular Footprint Catalytic Cavities: The Effects of Imprinting Procedure Temperature on the Catalytic Characteristics/ T. Shimada, K. Nakanishi, K. Morihara // Bull. Chem. Soc. Jpn., 65, 954 (1992).
2. Мурашкевич А. Н. Синтез и физико-химические свойства двойных оксидов титана и кремния, модифицированных органической кислотой / А. Н. Мурашкевич А. Н. // Вестник БРФФИ. – 2021. № 4. – С. 87–95.
3. Корякова О. В. Синтез и спектроскопическое исследование оксидов Si, Ti, Mg, Zn, модифицированных L-пролином / О. В. Корякова, М. С. Валова, Ю. А. Титова, А. Н. Мурашкевич, О. В. Федорова // Журнал прикл. спектроскопии. – 2021. Т.88, № 3.– С. 398–407.
4. ГОСТ 18307. Белая сажа. Технические условия.