



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **59080** (13) **U**
(51) МПК (2011.01)
B01J 29/00МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ**ОПИС**
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНОГО БІПОРИСТОГО МАТЕРІАЛУ**

1

(21) u201008209

(22) 01.07.2010

(24) 10.05.2011

(46) 10.05.2011, Бюл.№ 9, 2011 р.

(72) КОВАЛЕНКО ОЛЕКСАНДР СТЕПАНОВИЧ,
ГРИНЬ СВІТЛАНА ВАЛЕРІЙВНА, КОЧКІН ЮРІЙ
МИКОЛАЙОВИЧ, АЛЕКСЕЄВ СЕРГІЙ ОЛЕКСАН-
ДРОВИЧ, ВЛАСЕНКО НІНА ВАСИЛІВНА, ЦІРІНА
ВАЛЕНТИНА ВАСИЛІВНА, ІЛЬІН ВОЛОДИМИР
ГЕОРГІЙОВИЧ(73) ІНСТИТУТ ФІЗИЧНОЇ ХІМІЇ ІМ. Л.В. ПИСАР-
ЖЕВСЬКОГО НАН УКРАЇНИ(57) 1. Спосіб одержання орґано-неорґанічного
біпористого матеріалу, в якому до катіонної поверх-
нево-активної речовини в лужному середовищі
додають кремнієорґанічну сполуку, що є джерелом

2

місткових орґанічних груп, який **відрізняється**
тим, що кремнієорґанічною сполукою є 1,5-
біс(трихлорсилілетил)-2,4-диметилбензол як пре-
курсор.2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що каті-
онною поверхнево-активною речовиною є цетил-
риметиламоній бромід $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]^+Br^-$, цетил-
риметиламоній хлорид $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]^+Cl^-$,
октадецилтриметиламоній бромід
 $[C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]^+Br^-$, октадецилтриметиламоній
хлорид $C_{18}H_{37}N(CH_3)_3]^+Cl^-$.3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що до-
датково додають силікат калію.4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що до-
датково додають тетраетилортосилікат як джере-
ло кремнезему.

Корисна модель відноситься до хімічної тех-
нології гібридних мезопористих орґано-
неорґанічних матеріалів на основі кремнезему (які
в науковій літературі носять назву PMO-Periodic
Mesoporous Organosilicas), а саме, матеріалів з
„містковими” орґанічними групами.

Коротка суть корисної моделі

Структура таких матеріалів побудована як з
неорґанічних фрагментів, а саме діоксиду силіцію,
так і з ковалентно зв'язаних з атомами силіцію
орґанічних груп. При цьому закріплення орґанічно-
го фрагменту в кремнеземному каркасі відбуває-
ється за рахунок утворення двох (або більше) ко-
валентних зв'язків силіцій - карбон. Наявність
„місткових” орґанічних груп в неорґанічній матриці
підвищує термостабільність матеріалів та змінює
хімічну природу поверхні, тому вони можуть бути
використані як селективні сорбенти, носії в хрома-
тографії та в каталізі [K. Yamamoto, Y. Nohara T.
Tatsumi // Chem Lett. - 2001. - P. 648-650; T. Asefa,
M. J. MacLachlan, N. Coombs, G. A. Ozin // Nature. -
1991. - 492. - P. 867-878; Hatton B. D., Ozin G. A.,
Perovic D. D., Landskron K. M. M. Method of
transformation of bridging organic groups in
organosilica materials // Пат. США №20090130412
МПК B32B 15/02 H01B 1/12 H01B B32B 19/00, за-
явл. 22.09.2005; Liu X., Pohl C. A., Chen J.,

Woodruff L. A. Functionalized substrates with ion-
exchange properties // Пат. США №20090277838
МПК B01D 15/08; B01J 39/26, заявл.09.05.2008].
Крім того, поверхневі орґанічні групи можуть бути
хімічно модифіковані з утворенням таких функціо-
нальних груп, як сульфокислотні, для надання
матеріалу каталітичних або іонообмінних власти-
востей [Y. Goto, S. Inagaki // Micropor. and Mesopor.
Mat. - 2006. - 89. - P. 103-108; Crudden C. M.,
Sateesh M, Blanc A. Sol Gel Functionalized Silicate
Catalyst and Scavenger // Пат. США №
20090036297 МПК B01J 31/02, заявл.07.03.2005].

Також відомо, що підвищенню каталітичної ак-
тивності сприяє наявність у матеріалу біпористої
структури, яка полягає у співіснуванні пор різних
типів - невеликих (2-5 нм) мезопор та більших за
розмірами „міжчастинкових” (10-20 нм) транспорт-
них пор [M. R. Jottrand // Chimie et Industrie. - 1966.
- (4). - P. 667-690]. Зазвичай для промислових по-
треб такі матеріали отримують пресуванням поро-
шків, які складаються з маленьких частинок, проте
для періодичних мезопористих орґанокремнеземів
такий підхід себе не виправдовує через те, що
мезопориста структура (особливо структура типу
MCM-41) не витримує великих механічних наван-
тажень та руйнується [V. Yu. Gusev, X. Feng, Z. Bu,
G.L. Haller, J. A. O'Brien // J. Phys. Chem. - 1996. -

(19) **UA** (11) **59080** (13) **U**

100. - Р. 1985-1987], а крім того, утворюються переважно макропори, загальна площа яких порівняно невелика.

Відомі кілька типів кремнеземних органо-неорганічних мезопористих матеріалів з містковими органічними групами різної природи: алкіл, алкеніл, ароматичні [Ozin G. A., Asefa T. Functionalized periodic mesoporous materials, their synthesis and use. Пат. США. №6,960,551 Мкл. B01J 29/00; B01J 29/04; B01J 31/02; B01J 029/06. Заявл. 1.11.2005]. Від будови місткових органічних груп залежать їх хімічна природа (кислотні та основні властивості, здатність до комплексоутворення, схильність до селективної сорбції певних адсорбентів тощо) та можливість певного хімічного модифікування матеріалу.

Недоліками таких матеріалів є те, що невеликі за розмірами та „жорсткі” органічні фрагменти - такі, як етилен, ацетилен, фенілен тощо, локалізуються переважно всередині мезопор та включаються в органокремнеземний каркас і можуть формувати впорядковану структуру без використання додаткових джерел кремнезему [S. Inagaki, S. Guan, T. Ohsuna, O. Terasaki // Nature - 2002. - 416. - Р. 304-307]. Проте включення таких органічних фрагментів в каркас ускладнює або робить неможливим їх хімічне модифікування.

Великі та гнучкі органічні фрагменти (алкільні ланцюги довжиною більше ніж C_4 , етери), фрагменти з деякими функціональними групами або гетероатомами мають здатність солюбілізуватися в гідрофобній частині міцел темплату і тому локалізуються переважно на поверхні мезопор, що робить їх доступними для хімічного модифікування. [M. Alvaro, B. Ferrer, H. Garcia, F. Rey // Chem. Commun. - 2002. - 18. - Р. 2012-2016]. Але, разом з цим, за наведеними в роботі [M. C. Burleigh, M. A. Markowitz, M. S. Spector, B. P. gaber// Environ.Sci. Technol. - 2002. - 36. - Р. 2515-2518]. вони мають обмеження щодо граничного включення в кремнеземну матрицю (до 70% від загальної кількості кремнезему).

Проте групи, які поєднують в собі жорстку та гнучку частину молекули, можуть сприяти формуванню біпористої структури матеріалу. З одного боку, жорстка арильна, гетарильна, етинільна група сприятиме певній організації кремнеземного каркасу, з іншого - гнучкі поліметиленові ланцюги сприятимуть солюбілізації молекул в міцелах темплату. До переваг цих груп також відноситься і стійкість до розщеплення в умовах синтезу, в той час як зв'язки Si-C арилсиланів розщеплюються під час гідротермальної обробки матеріалу [Y. Coto, S. Inagaki //Chem. Commun. - 2002. - 21. - Р. 2410-2412].

Одним з можливих застосувань таких матеріалів є кислотний каталіз, який стає можливим при хімічному модифікуванні реакційноздатних поверхневих органічних груп з утворенням сульфокислотних центрів. Завдяки високій кислотності алкіл- та арилсульфонових кислот, розвиненій площі поверхні та доступності кислотних центрів такі матеріали здатні діяти як каталізатори в реакції конденсації (наприклад, ароматичних альдегідів з етилацетатом та сечовиною з утворенням 5-

заміщених похідних 3,4-дигідропіримідинону [Ch. Mahdavinia, H. Sepehrian // Chin. Chem. Let. - 2008. - 19. - Р. 1435-1439].) естерифікації, (наприклад, гліцерину олеїновою та лауриновою кислотою [Díaz, C. Márquez-Alvarez, F. Mohino, J. Pérez-Pariente, E. Sastre // Micropor. Mesopor. Mater. - 2001. - 44-45. - Р. 203; Lin V.S. - Y., Radu D.R. Use of functionalized mesoporous silicates to esterify fatty acids and transesterify oils. // Пат. США №20050107624, МПК C07C 051/43, заявл. 19.05.2005] та інших подібних реакцій [Ryu J. Y. Process for continuous production of organic carbonates or organic carbamates and solid catalysts therefore. // Пат. США № 20090203933, МПК C07C 69/96; B01J 38/48; B01J 38/56, заявл. 11.02.2008].

Найбільш близькими по технічній суті та досягнутому результату до корисної моделі, яка заявляється, є мезопористі органокремнеземні матеріали з ковалентно зв'язаними з кремнеземною матрицею 1,4-диетилфеніленовими групами, які описані в роботі [C. Li, J. Yang, X. Shi, J. Liu, Q. Yang // Micropor. and Mesopor. Mat. - 2007. - 98. - Р.220-226], саме вони обрані нами як найближчий аналог. Автори цієї публікації отримували матеріал шляхом темплатного синтезу за участю структуроспрямовуючого реагенту (темплату) блок-співполімеру поліетилен та поліпропіленоксиду будови ($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$), торгова назва Pluronic P123. Реакцію проводили в кислому середовищі з використанням 1,4-біс(триметоксисилілетил)-бензолу (БТСЕБ), що виробляється промислово (Sigma-Aldrich Company, Ltd) як джерела місткових органічних груп, з додаванням тетраметилортосилікату (ТМОС) як додаткового каркасоутворювача. В результаті були одержані мезопористі гібридні органо-неорганічні матеріали типу SBA-15, співвідношення БТСЕБ/(БТСЕБ+ТМОС) в яких складає 30 та 70% моль.

Синтез прототипу включає наступні операції: приготування солянокислого розчину темплату в присутності хлориду калію, додавання до цього розчину розрахованої кількості суміші БТСЕБ та ТМОС, перемішування реакційної суміші протягом 20 годин при 40°C та гідротермальну обробку при 100°C протягом доби. Після цього матеріал відфільтровують, висушують та видаляють темплат шляхом екстракції етанолом протягом 24 години при температурі 78°C. Одержаний матеріал характеризується наявністю системи гексагонально-впорядкованих мезопор діаметром від 3,5 до 5,5 нм, величинами питомої поверхні в межах 221-432 м²/г. Включення органічних груп в кремнеземну матрицю автори цитованої роботи доводили даними твердотілого ЯМР на ядрах ¹³C та ²⁹Si.

Для одержання сульфокислотних каталізаторів на основі отриманого в цитованій роботі органо-неорганічного матеріалу (найближчого аналогу) попередньо висушений у вакуумі зразок сульфують розчином хлорсульфонової кислоти в дихлорометані протягом 12 годин при 0°C в атмосфері аргону з наступним диспергуванням в діоксані та багаторазовим промиванням водою. Після сульфування дещо знижується впорядкованість, а також зменшуються величини питомої площі поверхні (до 133-362 м²/г) та розмір пор (в середньому,

на 0,6 нм). Одержані матеріали (найближчий аналог) з сульфокислотними групами характеризуються каталітичною активністю в реакції естерифікації етанолу аліфатичними карбоновими кислотами з довжиною вуглецевого ланцюга від 2 до 6 атомів С (оцтовою, масляною, капроною).

Недоліками вищенаведених матеріалів є використання відносно дорогого та важкодоступного реагенту 1,4-біс(триметоксисилілетил)-бензолу та необхідність проводити синтез в кислому середовищі (оскільки в нейтральному або лужному середовищі Pluronic 123 не має структуронаправляючої дії [T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E. F. Vansant // *Advances in Colloid and Interface Science.* - 2003. - 103. - Р. 121-147]), що істотно звужує перелік можливих модифікацій синтезу. Також одержаний матеріал не має біпористої структури, яка є бажаною для проведення каталітичних реакцій, особливо з великих, об'ємних молекул.

Перелік фігур

На Фіг.1 наведено криві термодесорбції основних молекулярних іонів для зразка з 4% моль. БДЕК-груп. Співвідношення m/z 158 відповідає дивінілксилолу (молекулярний іон $C_{12}H_{14}^+$), m/z 132-вінілксилолу ($C_{10}H_{12}^+$), m/z 106 - ксилолу ($C_8H_{10}^+$), що підтверджує будову запропонованих груп. Висока температура термодесорбції свідчить про ковалентне зв'язування місткових груп з кремнеземною матрицею.

На Фіг.2 наведено типові ізотерми ад(де)сорбції парів метанолу органо-неорганічними матеріалами з БДЕК-містковими групами (номери зразків відповідають наведеному у табл. 1)

На Фіг.3 наведено криві розподілу пор за розмірами в таких матеріалах (номери зразків відповідають наведеному у табл. 1). Наявність двох максимумів на кривих розподілу пор за розмірами свідчить про біпористу структуру одержаних матеріалів.

На Фіг.4. наведено ізотерми ад(де) сорбції метанолу зразком №4 (таблиця 1) та криві (1 - до прожарювання, 2 - після прожарювання).

Фіг.5. наведені криві розподілу мезопор за розмірами для зразку № 4 (таблиця 1) (1 - до прожарювання, 2 - після прожарювання). Біпориста структура матеріалу зберігається після прожарювання.

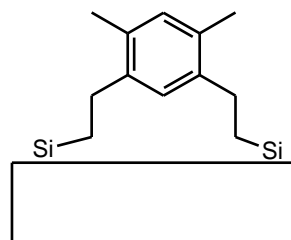
Суть корисної моделі

Завданням, на вирішення якого спрямована дана корисна модель, є створення біпористих органо-неорганічних матеріалів з „містковими” органічними групами, які були б стійкими до розщеплення зв'язків Si-C в умовах синтезу та гідротермальної обробки та були б достатньо гнучкими для локалізації переважно на поверхні мезопор. При цьому як джерело місткових груп пропонується використовувати більш доступний реагент - трихлорсилілу похідну замість триметокси- або триетоксисилілової. Вихідна сполука може бути синтезована в одну стадію алкілюванням м-ксилолу вінілтрихлорсиланом в присутності хлориду алюмінію (за реакцією Фріделя-Крафтса) [S. V.Gryn, V. V.Tsyryna, A. S. Kovalenko, S. A. Alekseev, V. V. Lisnyak, V. G. Ilyin // *Materials Chem. and Physics.* - 2009. - 114. - Р. 485-489]. Будова

одержаного прекурсор - 1,5-біс(трихлорсилілетил)-2,4-диметилбензолу підтверджена даними ЯМР-спектроскопії на ядрах H^1 , де спостерігаються наступні сигнали: 1,7-1,8 м. ч. (4H), 2,8-2,9 м. ч. (4H), 2,4 м. ч. (6H) та 7,2-7,3 м. ч. (2H), а також ІЧ-ФП-спектроскопії, де наявні смуги поглинання при $3010-2870\text{ cm}^{-1}$ (ν C-H), $1603-1577$, 1452 cm^{-1} (ν OC аром.) $1295-1280\text{ cm}^{-1}$, (ν Si-C), $588-565\text{ cm}^{-1}$ (ν Si-Cl).

Здатність трихлорсилілової групи до гідролізу в лужному середовищі дає можливість використовувати катіонні ПАР (такі як цетилтриметиламоній бромід) та більш доступні джерела кремнію, такі як силікат калію або аеросил. Крім того, завданням, яке вирішує дана корисна модель, є отримання каталізатору з кислотними групами на поверхні шляхом хімічного модифікування органічних місткових груп.

В запропонованих матеріалах для розв'язання поставлених завдань використовуються місткові 1,5-диетилен-2,4-диметилбензолні (далі БДЕК-групи), (структурна формула наведена нижче), джерелом яких є 1,5-біс(трихлорсилілетил)-2,4-диметилбензол (БДЕК-SiCl₃):



Сполука поєднує гнучкі та стійкі до розщеплення диметиленові групи з жорстким та здатним до реакції електрофільного заміщення бензольним ядром, а також трихлорсилілоними групами, які здатні вступати в реакцію гідролізу та співконденсації, зв'язуючись між собою та сполуками кремнію з утворенням гібридної органо-неорганічної (органокремнеземної) матриці. Для включення цих місткових груп в структуру кремнеземного матеріалу та одержання бімезопористого каркасу використовується методика темплатного синтезу в присутності структуро спрямовуючого реагенту (темплату) CTMABr - цетилтриметиламоній броміду $[C_{16}H_{33}N(CH_3)_3]^+Br^-$ в лужному середовищі з використанням 1,5-біс(трихлорсилілетил)-2,4-диметилбензолу (БДЕК-SiCl₃) як джерела місткових органічних груп (прекурсора). При цьому шляхом використання додаткових джерел кремнезему(силікату калію або тетраетилортосилікату) як каркасоутворювачів співвідношення БДЕК/Si може варіюватися від 1,5 до 50% моль, (при використанні чистого БДЕК-SiCl₃). Для формування гібридної органо-неорганічної матриці рН реакційної суміші поступово знижують, вважаючи, що конденсація усіх розчинних форм кремнієвої кислоти та її органічних похідних повністю відбувається при рН=8-9. Матеріал піддають гідротермальній обробці при 100°C протягом доби, темплат видаляють шляхом екстракції етанолом протягом 24 годин при температурі 78°C. Повноту видалення темплату контролюють за допомогою даних методу ІЧ-ФП спектроскопії (при повному видаленні ПАР

зникає смуга поглинання при 720 см^{-1} , яка відповідає $\delta\text{ C-H}$ у молекулах з кількістю метиленових ($-\text{CH}_2-$) ланок більше чотирьох). Для перетворення ксилольних груп на сульфокислотні застосовують реакцію сульфування хлорсульфоною кислотою аналогічно до наведеної у роботі [С. З. Бернадюк, Г. В. Кудрявцев, С. В. Маркин, Г. В. Лисичкин // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. - 1982. - 5. - С. 586-588].

Застосування запропонованого у корисній моделі прекурсор та вищеописаної методики синтезу дозволяє досягти технічний результат, який полягає в одержанні матеріалів з вмістом БДЕК-груп від 1,5 до 50% моль, які характеризуються наявністю біпористої структури (таблиця 1).

Включення місткових BDEX-груп в кремнеземну матрицю підтверджується результатами термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПДМС) та ІЧ-ФП спектроскопії. Так, в спектрі ТПДМС зразка з вмістом органічних груп 4% моль, спостерігаються сигнали характерних молекулярних іонів, які відповідають продуктам термодеструкції органічних груп запропонованої будови (фіг.2), а саме - дивінілсилолу, ксилолу, та вінілбензолу. Криві термодесорбції мають лише один помітний максимум при високій температурі (вищій за 800 К), що свідчить про однакову природу органічних груп та однаковий спосіб їх закріплення в матеріалі, а також про ковалентне зв'язування органічної місткової групи з кремнеземною матрицею.

Включення органічних місткових груп підтверджується також і даними ІЧ-ФП спектроскопії. В ІЧ-ФП спектрах синтезованих зразків спостерігаються смуги поглинання при 1070 , 798 і 469 см^{-1} , які відповідають ν_{as} , ν_{s} і δ зв'язків Si-O-Si кремнеземної матриці. Смуга поглинання при 1270 - 1290 см^{-1} , характерна для зв'язків Si-C, спостерігається тільки для зразка з великим вмістом (50% моль.) органічних груп, в усіх інших випадках вона перекривається карбасними коливаннями кремнеземного скелету. Про наявність органічних груп свідчать смуги поглинання при 1479 та 1456 см^{-1} , які відповідають $\nu\text{ C=C}$ ароматичної системи і $\delta\text{ C-H}$ зв'язків, а також в області 3100 - 2800 см^{-1} ($\nu\text{ C-H}$).

Характеристики просторової організації та пористої структури одержаних матеріалів визначали методами рентгенофазового аналізу та ад(де)сорбційних вимірів. Рентгенофазовий аналіз (РФА) отриманих зразків проводили з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$). На дифрактограмах зразків, синтезованих з використанням ПАР різного типу, спостерігаються рефлекси у малокутовій області - при 2θ $1,5$ - 2° , які відповідають гексагонально-впорядкованій мезофазі з параметрами елементарної комірки $4,8$ - $5,3\text{ нм}$, характерними для мезопористих матеріалів типу MCM-41. Інтенсивність цих сигналів збільшується при ГТО матеріалу, а також внаслідок екстракції ПАР. Вторинні, менш інтенсивні сигнали, характерні для високовпорядкованих мезопористих матеріалів типу MCM-41, є слабко розділеними і спостерігаються тільки для зразків з порівняно невеликою кількістю (до 10% моль.) місткових груп. Зі зростанням концентрації органічних

груп просторова впорядкованість матеріалу дещо знижується. Встановлено, що на структурні характеристики матеріалу впливають також час ГТО та природа розчину, в якому проводилась гідротермальна обробка матеріалу.

Структурно-сорбційні характеристики отриманих матеріалів визначали за вимірами ад(де)сорбції пари метанолу гравіметричним методом. Величини питомої поверхні обчислювали за методом БЕТ, розподіл пор за розмірами - за рівнянням Кельвіна. Результати вимірів наведено у таблиці 1 На ізотермах більшості зразків перегин при P/P_s $-0,4$ - $0,6$, характерний для мезопористих матеріалів, виражений відносно слабо, проте на кривій розподілу пор за розмірами спостерігаються два чіткі максимуми - перший в області 2 - 4 нм , який належить гексагонально-впорядкованій мезопористій структурі і є характерними для мезопористих молекулярних сит типу MCM-41, другий - в області $7,2$ - $17,4\text{ нм}$ свідчить про наявність вторинних мезопор більшого діаметра (фіг. 3). Загалом, величини питомої поверхні детемплатованих матеріалів ($S_{\text{BET}} \approx 350\text{ м}^2/\text{г}$), об'єм мезопор ($V_{\text{мезо}}$ для пор діаметром 2 - 4 нм) до $0,20\text{ см}^3/\text{г}$ та високий загальний об'єм пор (V_s до $4,2\text{ см}^3/\text{г}$), а також значне зростання об'єму адсорбованого метанолу при P/P_s $0,8$ - $0,9$ свідчать про те, що у формування пористої структури матеріалу велику роль відіграє наявність вторинних мезопор (діаметром 7 - 17 нм). Така пориста структура відрізняється від структури типових мезопористих матеріалів типу MCM-41, з характерною однорідною пористою структурою.

Відмінною ознакою способу отримання заявленого матеріалу є використання $1,5$ -біс(трихлорсилілетил)- $2,4$ -диметилбензолу (БДЕК- SiCl_3) в лужному середовищі в присутності структуроспрямовуючого реагенту СТМАВr - цетилтриметиламоній броміду.

Для визначення місця переважної локалізації органічних груп були виміряні структурно-сорбційні характеристики матеріалів з вмістом БДЕК-груп від $1,5$ до 10 моль % після їх прожарювання протягом 3 - 4 годин при 540°C . Встановлено, що при цьому просторова впорядкованість матеріалів зберігається, а величини S_{BET} та $V_{\text{мезо}}$ збільшуються у $1,2$ - $3,4$ рази (до $830\text{ м}^2/\text{г}$ та до $0,30\text{ см}^3/\text{г}$) відповідно, що свідчить про розташування БДЕК груп переважно на поверхні мезопор (фіг.4).

Таким чином, біпористі органо-неорганічні матеріали з містковими БДЕК-групами та спосіб їх одержання, що заявляється, відповідають критерію корисної моделі «новизна». Аналіз відомих органо-неорганічних матеріалів та способів їх одержання дозволяє зробити висновок, що матеріали з містковими органічними групами даної будови раніше не отримувалися.

Приклади конкретного виконання способу синтезу біпористих органо-неорганічних матеріалів з $1,5$ -диетилен- $2,4$ -диметилбензолними групами.

Приклад 1 (прототип) Зразок 1 таблиця 1.

$0,34\text{ г}$ P123 (Pluronic 123) та $2,18\text{ г}$ хлориду калію розчиняють у $10,31\text{ г}$ 2M HCl з додаванням $2,34\text{ г}$ деіонізованої води при 40°C та ретельному перемішування. До реакційної суміші додають заздалегідь приготовану суміш тетраметилортосилі-

кату (ТМОС) та 1,4-біс(триметоксисилілетил)-бензолу (БТСЕБ) (зі співвідношенням БТСЕБ/(БТСЕБ+ТМОС) 30 та 70% моль, загальна кількість реагентів - 4,4 ммоль). Після перемішування протягом 20 годин при 40°C реакційну суміш переносять в тefлоновий автоклав та піддають гідротермальній обробці протягом 24 годин при 100°C. Одержаний білий осад відфільтровують та висушують при кімнатній температурі. Темплат видаляють екстрагуванням киплячим етанолом протягом 24 годин (з розрахунку 100 мл етанолу на 0,5 г матеріалу). Структурні характеристики матеріалу наведені у таблиці 1.

Приклад 2 Зразок 2 таблиця 1

Беруть 2,1201 г (0,00582 моль) цетилтриметиламоній броміду (СТМАВr), розчиняють при перемішуванні у 40 мл (2,22 моль) дистильованої води. До розчину додають 1,56 мл 7,75 М розчину силікату калію (0,01209 моль) та 1,25 г (0,022 моль) КОН (чда). Не припиняючи перемішування при кімнатній температурі, додають 0,05 мл (0,000184 моль) БДЕК-SiCl₃, після чого суміш перемішують протягом 0,5 годин та нейтралізують 2М розчином соляної кислоти до початку утворення осаду. При появі перших ознак утворення осаду швидкість нейтралізації уповільнюють, використовують 0,5 М HCl Величину рН реакційної суміші доводять до 9 (за універсальним індикатором). Осад відфільтровують, висушують протягом 24 годин при 70°C та проводять гідротермальну обробку. Для цього зразок вміщують в автоклав з тefлоновою вкладкою об'ємом 20 мл, доливають 15-20 мл маточного розчину та витримують при 100°C протягом 24 годин.

Видалення темплату проводять екстракцією етиловим спиртом в апараті Сокслета протягом 24 годин. Повноту видалення темплату контролюють за допомогою даних методу ІЧ-ФП спектроскопії (при повному видаленні ПАР зникає смуга поглинання при 720 см⁻¹, яка відповідає δ C-H у молекулах з кількістю метиленових (-CH₂-) ланок більше чотирьох).

Приклад 3. Зразок 3 таблиця 1

У всіх випадках методика одержання матеріалу аналогічна наведеним в прикладі 2. Склад реакційної суміші визначається мольним співвідношен-

ням: 0,96 K₂SiO₃:0,04 C₁₂H₁₆Si₂Cl₃:0,35СТМАВr:4,5 КОН:200H₂O.

Приклад 4. Зразок 4 таблиця 1

Склад реакційної суміші визначається мольним співвідношенням:

0,95 K₂SiO₃:0,05 C₁₂H₁₆Si₂Cl₃:0,38 СТМАВr:5 КОН:200H₂O.

Приклад 5. Зразок 5 таблиця 1

Склад реакційної суміші визначається мольним співвідношенням:

0,9 K₂SiO₃:0,091 C₁₂H₁₆Si₂Cl₃:0,4СТМАВr:4,5 КОН:200H₂O.

Приклад 6. Зразок 6 таблиця 1

Склад реакційної суміші визначається мольним співвідношенням:

0,5 K₂SiO₃:0,5 C₁₂H₁₆Si₂Cl₃:0,4 СТМАВr:6 КОН:200H₂O.

Приклад 7. Зразок 7 таблиця 1

Склад реакційної суміші визначається мольним співвідношенням:

0,25 K₂SiO₃:0,75 C₁₂H₁₆Si₂Cl₃:0,4 СТМАВr:8 КОН:200H₂O.

Приклад 8. Зразок 8 таблиця 1

Склад реакційної суміші визначається мольним співвідношенням:

1C₁₂H₁₆Si₂Cl₃:0,4 СТМАВr:10 КОН:200H₂O.

Характеристики одержаних органо-неорганічних матеріалів наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристики синтезованих гібридних органо-неорганічних біпористих матеріалів: (вміст прекурсору) - в % моль, визначається співвідношенням v (прекурсору)* 100/ v (прекурсору) + v (ТМОС або K₂SiO₃), прекурсор-БТСЕБ (1,4-біс(триметоксисилілетил)-бензол) для прототипу, або БДЕК-SiCl₃ - 1,5-біс(трихлорсилілетил)-2,4-диметилбензол для зразків № 2-8, v - кількість речовини, моль); C_xH_y/Si - співвідношення між кількістю місткових органічних груп та загальною кількістю Si, % моль. Обчислюється за співвідношенням v (прекурсору)* 100/2* v (прекурсору) + v (ТМОС або K₂SiO₃), S_{БЕТ}, питома поверхня зразку, виміряна за величинами адсорбції метанолу, м²/г-V_s - загальний об'єм пор, см³/г V_{мезо+мікро}, см³/г - об'єм мезо та мікропор, см³/г, a_o- параметр елементарної комірки, нм, D_{1 пор}, D_{2 пор} - діаметри первинних та вторинних мезопор, нм,

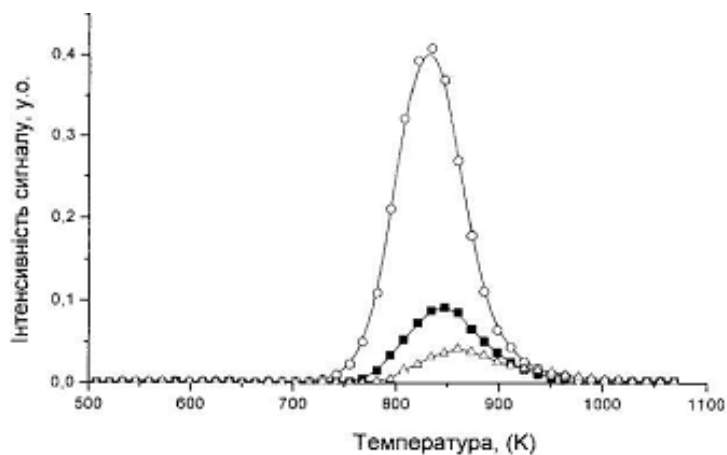
Таблиця

№	Вміст прекурсору моль. %	C _x H _y /Si, моль	S _{БЕТ} , м ² /г	V _s , см ³ /г	V _{мезо+мікро} , см ³ /г	a _o , нм	D _{1 пор} , нм	D _{2 пор} , нм
1 прототип	30	23,07	432	0,45	не вказ.	9,4	5,5	не вказ.
	70	41,11	221	0,23		7,7	3,5	
2	1,5	1,47	311	3,96	0,19	4,85	3,04	17,2
3	4,0	3,85	240	1,76	0,12	5,36	2,56	14,6
4	5,0	4,78	196	2,85	0,14	4,95	2,56	6,08
5	9,1	8,34	514	0,68	0,40	4,9	3,74	8,05
6	50	33,27	282	2,67	0,28	-	4,84	17,2
7	75	42,85	567	0,75	0,33	-	3,74	9,52
8	100	50	435	2,24	0,28	-	3,74	7,8

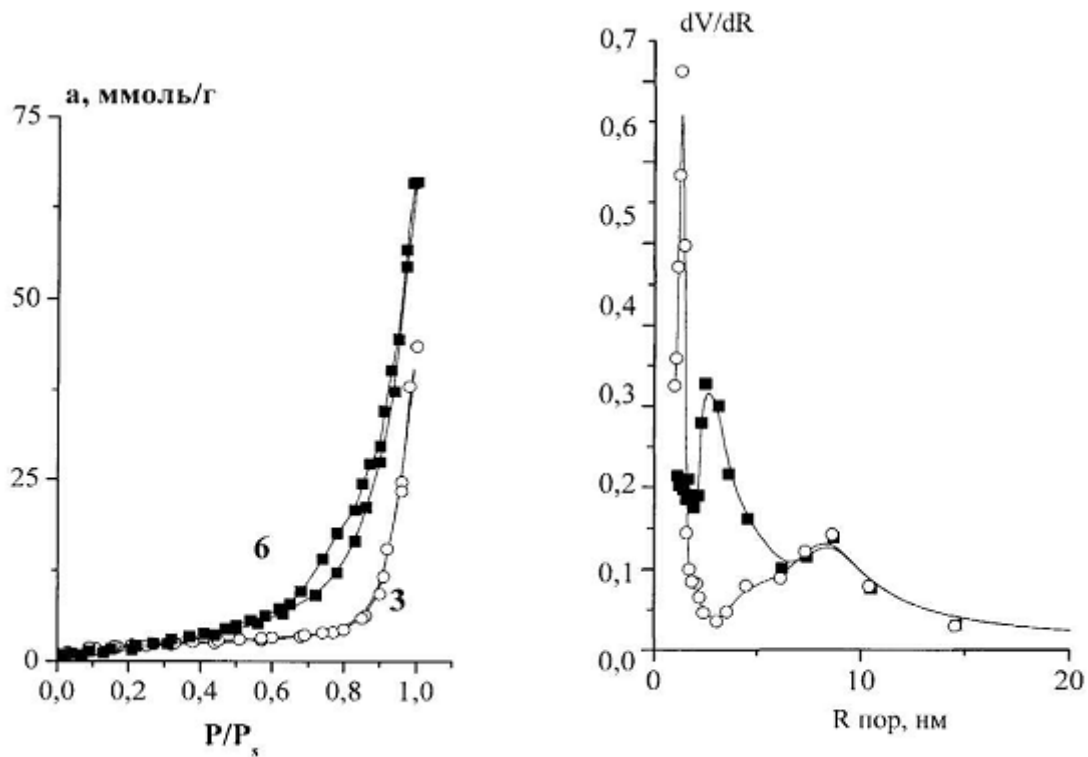
в прототипі використовувався 1,4-біс-(триметоксисилілетил)-бензол БТСЕБ

Як свідчать наведені в таблиці результати, запропонований спосіб синтезу дозволяє отримувати нові, нові гібридні органо-неорганічні матеріали, не описані в літературі, з вмістом органічних груп

від 1,5 до 50% моль., величинами питомої поверхні в межах 240-590 м²/г, та наявністю біпористої структури з величинами діаметрів первинних та вторинних мезопор в межах 2,5-4,7 та 7,8-17,2 нм відповідно.



Фіг. 1



Фіг. 2

Фіг. 3

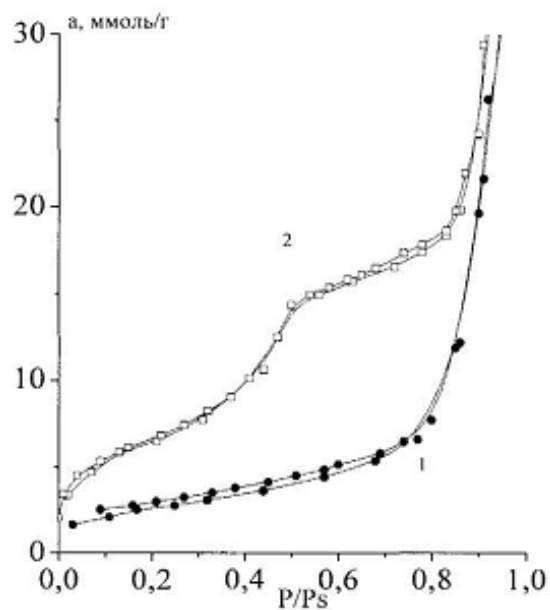


Fig. 4

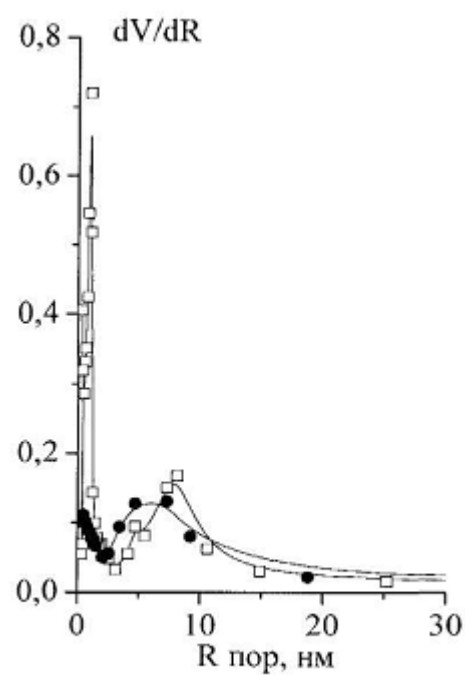


Fig. 5