

УДК 544.2; 544.723

## Аномальное увеличение размера мезопор молекулярного сита типа SBA-15 при использовании солюбилизированного трехъядерного комплекса хрома(III) в качестве темплата

А. В. Швець<sup>1</sup>, Н. В. Касьян<sup>1</sup>, П. С. Яремов<sup>1</sup>, К. С. Гавриленко<sup>2,3</sup>, С. В. Колотилов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03028, Украина. E-mail: alexshvets@ukr.net

<sup>2</sup> «ООО» Енамин  
ул. Александра Матросова, 23, Киев 01103, Украина

<sup>3</sup> Научно-образовательный химико-биологический центр Киевского национального университета имени Тараса Шевченко  
ул. Красноткацкая, 61, Киев 03022, Украина

*Солюбилизация трехъядерного никотината хрома(III) мицеллами Pluronic 123, которые выполняют роль темплата при формировании кремнеземного мезопористого молекулярного сита типа SBA-15, приводит к образованию фазы с диаметром мезопор 25 нм. В полученном материале частицы оксида хрома локализуются как в микропорах, так и в мезопорах и характеризуются льюисовской кислотностью средней силы.*

**Ключевые слова:** мезопористые материалы, SBA-15, солюбилизация, полиядерные комплексы, хром(III), адсорбция, кислотность.

Мезопористые молекулярные сита и функционализированные материалы на их основе привлекают все большее внимание исследователей как перспективные сорбенты и катализаторы [1, 2]. После получения первых представителей этого ряда — мезопористых молекулярных сит MCM-41 и FSM-16 с порами диаметром 2,5—3,5 нм [3] было показано, что возможно образование мезопористых материалов типа SBA-15 с однородными гексагонально-упорядоченными каналами диаметром 6—9 нм [4]. Как правило, SBA-15 формируется при использовании неионогенных триблоксополимеров типа Pluronic 123 в качестве темплата [5]. Добавка в реакцию смесь нерастворимых в воде органических веществ, так называемых расширяющих агентов или солюбилизаторов, которые могут захватываться (солюбилизироваться) гидрофобной частью мицелл поверхностно-активного вещества (ПАВ), в большинстве случаев приводит к увеличению объема мицелл и, как следствие, к формированию мезопористых молекулярных сит типа SBA-15 с порами, диаметр которых превышает 9 нм, что в некоторой мере может рассматриваться как метод управления размером пор в

таких системах. Использование блок-сополимерных ПАВ, строение которых отличается от Pluronic 123, позволяет увеличить диаметр пор до 20 нм [6].

В работах [7, 8] изучена солюбилизация веществ разной природы, таких как спирты, кетоны, сложные эфиры, ароматические соединения, полимеры и др., и получение SBA-15 с применением таких мицелл. В большинстве случаев отношение алкан/ПАВ для линейных алканов, солюбилизующихся мицеллами Pluronic 123, уменьшается с ростом длины цепи алкана [7]. Отметим, что солюбилизация молекул такого типа довольно незначительна и позволяет увеличивать диаметр пор образующихся материалов типа SBA-15 не более чем до 15 нм [9]. В то же время в случае включения предельных количеств триметилбензола как расширяющего агента в мицеллы Pluronic 123 удалось получить мезоструктурированные пены, содержащие сферические полости диаметром до 42 нм [10], или кремнезем, напоминающий по форме пузыри [11]. Эти результаты инициировали поиск новых типов агентов, расширяющих мицеллы, которые могли бы захватываться сополимером Pluronic в значительных количествах и позволили бы

получать мезопористые материалы с существенно большими однородными порами и упорядоченной пористой структурой [12]. Добавка триизопропилбензола, мезитилена или циклогексана при формировании SBA-15 в присутствии сополимера Pluronic 123 может приводить к увеличению размера пор образующегося материала [13], а снижение начальной температуры образования молекулярного сита может рассматриваться как метод регулирования диаметра пор [9]. Сочетание расширяющего поры агента (триизопропилбензол) и температуры образования молекулярного сита (ниже 100 °С) позволило получить SBA-15 с сверхбольшими порами диаметром до 26 нм [12].

Как отмечалось выше, существенный прогресс в синтезе высокоупорядоченных мезопористых материалов зависит от выбора соответствующего расширяющего агента для формирования мицеллярных темплатов. Успешное применение супрамолекулярных темплатов может открыть возможности создания новых типов мезопористых материалов с регулируемым размером пор. Такие темплаты могут быть получены путем солюбилизации полиядерных комплексов, одно из преимуществ которых по сравнению с простыми солями или моноядерными соединениями заключается в их большом размере и объеме, что важно для формирования мицелл большого диаметра при захвате даже одной молекулы комплекса.

Помимо увеличения размера пор мезопористых материалов, использование мицелл, содержащих комплексы переходных металлов, может представлять собой удобный одностадийный способ включения ионов таких металлов или их соединений в мезопористые матрицы, а в случае гетерометаллических комплексов может задавать соотношение ионов металлов в полученном соединении. Насколько нам известно, опубликовано очень немного работ, посвященных солюбилизации полиядерных комплексов переходных металлов в присутствии ПАВ (без последующего использования их для образования мезопористых сит). В работе [14] описывается межфазная солюбилизация (5,10,15,20-тетрафенилпорфиринато)цинка(II) в обратных мицеллах хлорида цетилтриметиламмония, что позволяет получить мезопористый цинксодержащий кремнеземный материал. Показано, что комплексы металлов —  $H_2PtCl_6$  [15],  $Pd(acac)_2$  (где  $acac^-$  = ацетил-ацетонат) [16], нитрат или гидроксиацетат хрома(III) [1] — могут быть инкорпорированы в мезопористые кремнеземные сита SBA-15 и MCM-41 путем предварительной солюбилизации в мицеллах ПАВ. Материалы, в состав которых ионы металлов инкорпорированы в процессе формирования самой матрицы, характеризуются более высокой дисперс-

ностью и доступностью металлосодержащих частиц и проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с аналогичными по составу материалами, полученными методами пропитки и нанесения; как пример можно привести каталитическую полимеризацию этилена на Cr-SBA-15 [1]. С применением металлосодержащих мицелл получен ряд хромсодержащих мезопористых кремнеземных пен (Cr-MCF) [17]. Их каталитическая активность в реакции окислительного дегидрирования пропана существенно превышает активность мезопористого SBA-15 или MCM-41, в которые ионы хрома введены после формирования кремнеземной матрицы. Более высокая каталитическая активность Cr-MCF объясняется наличием больших мезопор, что делает возможным быстрый массоперенос исходных веществ и продуктов каталитического превращения в порах катализатора.

В наших предыдущих исследованиях показано, что некоторые полиядерные комплексы  $3d$ -металлов ( $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ) могут играть роль расширяющих агентов для мицелл в синтезе мезопористых материалов типа MCM-41 и SBA-15 [18]. Нерастворимые в воде полиядерные комплексы растворяются во «внутренней» гидрофобной полости мицелл ПАВ, что приводит к росту размера пор кремнеземного молекулярного сита даже при высоком содержании металла. Цель настоящей работы заключалась в исследовании влияния введения трехядерного никотината хрома(III)  $Na[Cr_3O(NicH)_6(H_2O)_3](ClO_4)_8$  ( $NicH$  = никотиновая кислота), используемого в качестве расширителя мицелл Pluronic 123, на структуру, сорбционные свойства и кислотность мезопористого молекулярного сита SBA-15.

Трехядерный никотинат хрома(III) получен по известной методике [19]. Образцы хромсодержащего молекулярного сита, обозначаемые далее как Cr-SBA-15, получены при использовании неионогенного ПАВ Pluronic 123 в качестве темплата и трехядерного никотината хрома(III) как агента, расширяющего мицеллы. Синтезы проводили по следующей общей схеме, которая представляет собой модифицированную известную методику [20]: 1,79—1,53 г Pluronic 123 растворяли в 2 М HCl при 40 °С, к раствору добавляли 0—0,88 г полиядерного комплекса (для поддержания мольного соотношения Si/Pluronic 123 на уровне, близком к 59, соответствующее количество Pluronic 123 заменяли никотинатом хрома). Наибольшее содержание хрома в смеси составляло  $Cr/(Cr + P123) = 63$  % мол. Смесь гомогенизовали до получения полностью прозрачного раствора, после чего добавляли 4,06 мл тетраэтилортосиликата. Полученную реакционную смесь перемешивали до образования гомогенного геля в течение 3 ч, переносили в автоклав и

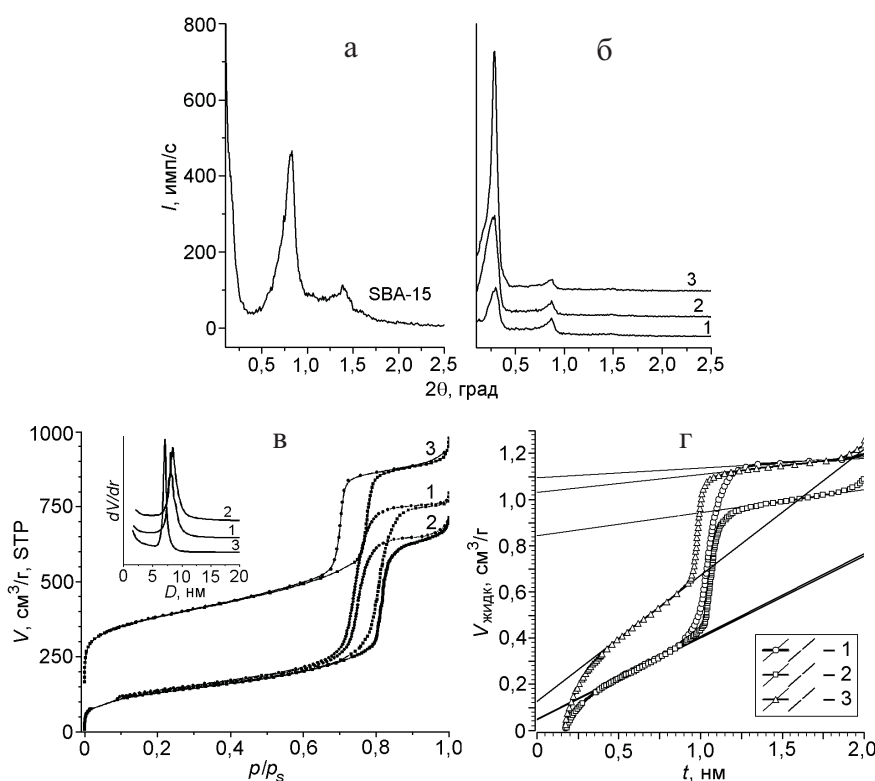


Рис. 1. Дифрактограммы свеже синтезированных образцов SBA-15 (а) и Cr-SBA-15 (б), полученных из PC с разным соотношением Cr / (P123+Cr): 1 — 23, 2 — 50 и 3 — 63 % мол.; изотермы адсорбции прокаленных образцов SBA-15 и Cr-SBA-15 (изотерма адсорбции SBA-15 сдвинута на 150 см<sup>3</sup>/г вверх по оси у для наглядности) (в) и анализ изотерм адсорбции азота по *t*-plot методу для образцов Cr-SBA-15-1 (1), Cr-SBA-15-2 (2) и SBA-15 (3) (г).

выдерживали при 100 °С в течение 4 сут. Твердый осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, высушивали при 60 °С, нагревали со скоростью 2 град/мин до достижения 550 °С и прокаливали при этой температуре на воздухе в течение 6 ч. Для сравнения в таких же условиях был синтезирован кремнеземный SBA-15 без использования комплекса хрома.

Рентгенофазовый анализ проводили с использованием дифрактометра «Brucker D8 Advance» (CuK<sub>α1</sub>-излучение). Изотермы сорбции азота измеряли при 77 К с использованием анализатора пористых материалов «Sorptomatic 1990». Значения удельной площади поверхности  $S_{БЭТ}$  были рассчитаны по методу БЭТ с использованием данных в диапазоне  $P/P_0$  от 0,05 до 0,1 [21]. Распределение мезопор по размеру было рассчитано в рамках модели ВЖ [22]. Значения удельных площадей поверхности микропор  $S_{микро}$  и мезопор  $S_{мезо}$ , объема мезопор  $V_{мезо}$  и микропор  $V_{микро}$  определяли с использованием *t*-plot метода [23]. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) проводили с использованием «Philips EM430 ST». Для характеристики кислотных центров как

молекулу-зонд использовали пиридин. Спектральные измерения сорбции пиридина проводили с использованием фурье-спектрометра «Spectrum One» («PerkinElmer»). Таблетки исследуемых образцов помещали в спектральную кювету с окошками из NaCl, вакуумировали при 400 °С в течение 1 ч, выдерживали 20 мин в парах пиридина при заданной температуре (20, 150, 250 °С), после чего охлаждали и измеряли ИК-спектры.

Дифрактограммы свеже синтезированных образцов SBA-15 (рис. 1) содержат ряд малоугловых рефлексов ( $d_{100}$ ,  $d_{110}$  и  $d_{200}$ ), что может быть признаком образования упорядоченной мезоструктуры с параметром  $d_{100} = 10,3$  нм. На дифрактограммах образцов, синтезированных в присутствии комплексов хрома как солубилизаторов (Cr-SBA-15), проявляется также дополнительный рефлекс при  $2\theta = 0,28^\circ$ . Параметр  $d_{100}$ , соответствующий указанному рефлексу, составляет ~32 нм, что может быть связано с образованием фазы, параметр элементарной ячейки которой значительно превышает максимальную величину, зафиксированную для материалов на основе SBA-15 (26 нм [12]). Вместе с тем на дифрактограммах образцов Cr-SBA-15 сохраняются рефлексы в области  $2\theta =$

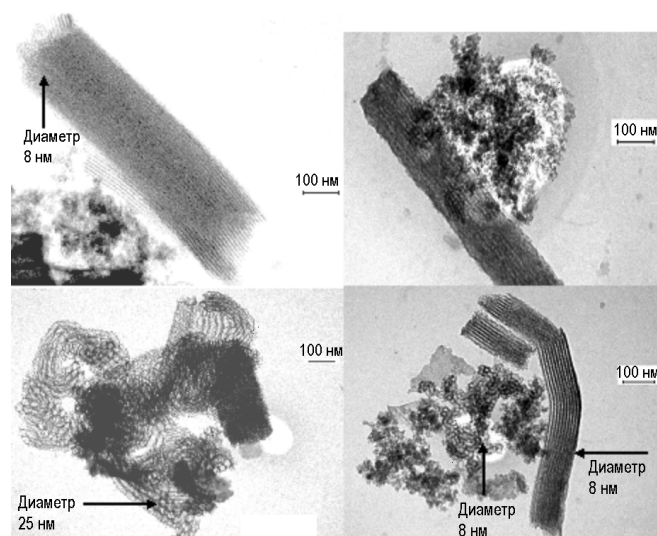


Рис. 2. Микрофотографии, полученные методом ПЭМ, свежесинтезированных образцов Cr-SBA-15 с отношением Cr/(P123+Cr) 23 (верхний ряд) и 50 (нижний ряд).

$0,8^{\circ}$ — $2^{\circ}$ , характерные для «обычного» SBA-15, но эти рефлексы несколько сдвинуты в область малых углов до  $2\theta = 0,82^{\circ}$  ( $d_{100} = 10,8$  нм). Можно заключить, что солибилизация трехъядерного никотината хрома мицеллами Pluronic 123 приводит к увеличению размера мицелл, что обуславливает образование фазы с  $d_{100} \approx 32$  нм, и появлению дополнительных малоугловых рефлексов, подобно описанным ранее случаям солибилизации органических веществ мицеллами ПАВ [24]. Одновременное присутствие малоугловых рефлексов как при  $2\theta = 0,28^{\circ}$ , так и при  $2\theta = 0,82^{\circ}$  может объясняться образованием двух типов мицеллярных образований и, соответственно, двух разных мезопористых фаз с разным диаметром пор. Вместе с тем увеличение концентрации трехъядерного никотината хрома в реакционной смеси не привело к получению чистой фазы с  $d_{100} \approx 32$  нм. По мере увеличения содержания комплекса хрома в смеси с Pluronic 123 ( $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{P123}) > 23$  % мол.) наблюдалось перераспределение интенсивностей рефлексов при  $2\theta = 0,28^{\circ}$  и  $0,82^{\circ}$  (рис. 1). Дальнейшее увеличение содержания комплекса ( $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{P123}) > 63$  % мол.) приводило к существенному ослаблению интенсивности всех рефлексов в области от  $2\theta = 0,2^{\circ}$  до  $2^{\circ}$ , что может свидетельствовать о снижении степени упорядоченности обеих мезофаз.

На дифрактограммах прокаленных образцов Cr-SBA-15 не наблюдалось рефлексов в среднеугловой области, которые могли бы быть обусловлены наличием отдельных частиц оксида хрома (например,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), что может быть признаком высокой дисперсности хромсодержащих частиц и их «внедрения» в стенки SBA-15.

На микрофотографиях образцов Cr-SBA-15 (рис. 2) присутствуют две фазы: одна фаза представляет собой хорошо упорядоченную гексагональную мезопористую структуру с  $D_{\text{пор}} \approx 25$  нм, что соответствует  $d_{100} \approx 32$  нм, и кроме нее присутствует фаза с диаметром пор порядка 8 нм. Величина межплоскостного расстояния  $d_{100} \approx 32$  нм соответствует рефлексам, наблюдаемым на дифрактограммах образцов Cr-SBA-15 при  $2\theta = 0,28^{\circ}$ . Появление дополнительной фазы в смеси согласуется с перераспределением интенсивностей первых двух рефлексов на дифрактограммах образцов Cr-SBA-15 ( $I_{2\theta} = 0,28^{\circ}$  и  $I_{2\theta} = 0,8^{\circ}$ ), и ее содержание растет при увеличении доли комплекса хрома, солибилизированного в Pluronic 123 (рис. 1, б). На микрофотографиях образцов Cr-SBA-15 не наблюдается признаков агрегации металлсодержащих частиц, что может свидетельствовать об отсутствии диффузии нерастворимого трехъядерного никотината хрома(III) в раствор.

Добавка веществ, расширяющих мицеллы, к ПАВ в процессе формирования кремнеземного сита в некоторых случаях может приводить к изменению строения образующегося материала, и вместо SBA-15 гексагональной симметрии образуется, например, MCF с 3D-системой пор, в которых можно выделить сферические полости диаметром до 42 нм [10]. В некоторых случаях из-за неэффективного перемешивания реакционных смесей наряду с формированием гексагонально-упорядоченных каналов наблюдали образование мезопористых пен (MCF) [12]. Солибилизация фенолов в мицеллах цетилтриметиламмоний бромида приводила к преобразова-

**Характеристики пористой структуры образцов SBA-15 и Cr-SBA-15**

Образец	Cr/(Cr + P123), % мол.	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{микро}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{мезо}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$D_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$V_{\text{полн}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$
SBA-15	—	840	120	682	7,1	1,29	1,08	0,12
Cr-SBA-15-1	50	480	35	418	8,1	1,23	1,12	0,04
Cr-SBA-15-2	63	460	22	383	8,4	1,10	0,90	0,04

нию сферических мицелл в цилиндрические и далее, по мере роста содержания фенола в мицеллах, в «пузыри» [25]. В нашем случае добавка комплекса хрома, расширяющего мицеллы, к Pluronic 123 привела к образованию дополнительной фазы, подобной мезопористой пене, которая, однако, гексагонально упорядочена с параметром  $d_{100} \approx 32$  нм, что превышает величину наибольшего известного до настоящего времени параметра ячейки SBA-15 [12]. Отметим, что предлагаемый нами метод позволяет получить хромсодержащие материалы в одну стадию.

Изотермы адсорбции/десорбции азота прокаленными образцами SBA-15 и Cr-SBA-15 можно отнести к типу IV, капиллярная конденсация наблюдается при значениях  $P/P_0$  выше 0,7 (рис. 1, в). По-видимому, образцы содержат как микро-, так и мезопоры. Характеристики пористой структуры полученных образцов, определенные по изотермам адсорбции  $N_2$ , приведены в таблице. Можно отметить, что при увеличении содержания трехъядерного никотината хрома в реакционной смеси диаметр мезопор получаемого материала растет, достигая 8,4 нм для образца, полученного при  $\text{Cr}/(\text{Cr} + \text{P123}) = 63$  % мол. Значения полного объема пор  $V_{\text{полн}}$  для образцов SBA-15 и Cr-SBA-15 близки, на основании чего можно заключить, что большая часть каналов SBA-15 доступна для молекул азота.

Величины объема микропор и мезопор ( $V_{\text{микро}}$  и  $V_{\text{мезо}}$ ), площади поверхности микропор и мезопор ( $S_{\text{микро}}$  и  $S_{\text{мезо}}$ ) определены  $t$ -plot методом (таблица). Проведенный анализ (рис. 1, з) позволяет сделать вывод о существенном уменьшении объема микропор до 0,04 см<sup>3</sup>/г в исследуемых образцах Cr-SBA-15 по сравнению с объемом микропор SBA-15, не содержащего соединений хрома (0,12 см<sup>3</sup>/г). На основании этих данных можно предположить, что микропоры в Cr-SBA-15 частично заполнены инкорпорированными частицами оксида хрома. Уменьшение значения  $V_{\text{микро}}$  и рост диаметра пор  $D_{\text{пор}}$  при переходе от SBA-15 к Cr-SBA-15 привели к уменьшению площади поверхности  $S_{\text{БЭТ}}$  от 841 до 461–479 м<sup>2</sup>/г.

Отметим, что мезопористая фаза с  $D_{\text{пор}} \approx 25$  нм, наличие которой следует из данных РФА и подтверждается электронной микроскопией, не проявляется в результатах исследования адсорбции азота. Количество такой фазы, наблюдаемой на электронных микрофотографиях, небольшое по сравнению с хорошо упорядоченным гексагональным материалом с  $d_{100} \leq 10$  нм даже в случае образца, полученного при наибольшем содержании никотината хрома. Вероятно, содержание этой фазы недостаточно для того, чтобы она проявлялась на изотермах адсорбции азота на фоне основной фазы — молекулярного сита типа SBA-15 с  $d_{100} \leq 10$  нм, но достаточно для проявления на дифрактограммах и обнаружения методом ПЭМ.

В ИК-спектрах кремнеземного SBA-15 (рис. 3, а) проявляется узкая интенсивная полоса поглощения при 3745 см<sup>-1</sup> и широкое плечо при 3699 см<sup>-1</sup>, которые могут быть отнесены к колебаниям изолированных терминальных групп Si—OH и гидроксильных групп, связанных водородными связями, расположенных преимущественно в микропорах [26] (такие группы часто называют «гидроксильными гнездами»). В образцах Cr-SBA-15 содержание последних очень незначительно. Такое различие может быть обусловлено тем, что частицы оксида хрома локализуются в микропорах и замещают силанольные гидроксогруппы в «гидроксильных гнездах». Это предположение согласуется с результатами анализа изотерм адсорбции азота, в соответствии с которым значения  $V_{\text{микро}}$  в случае Cr-SBA-15 существенно меньше, чем в SBA-15.

Для определения влияния включения оксида хрома в SBA-15 на кислотность полученного материала были исследованы ИК-спектры образцов прокаленного SBA-15 и Cr-SBA-15 с адсорбированным пиридином. В спектрах наблюдались полосы поглощения при 1446 и 1596 см<sup>-1</sup>, соответствующие колебаниям пиридина, связанного с терминальными OH-группами водородной связью [27]. Указанные полосы практически полностью исчезают при десорбции пиридина при 150 °С (рис. 3, б). В спектре Cr-SBA-15 с адсорбированным пиридином наблюдали также малоинтенсивную полосу поглощения

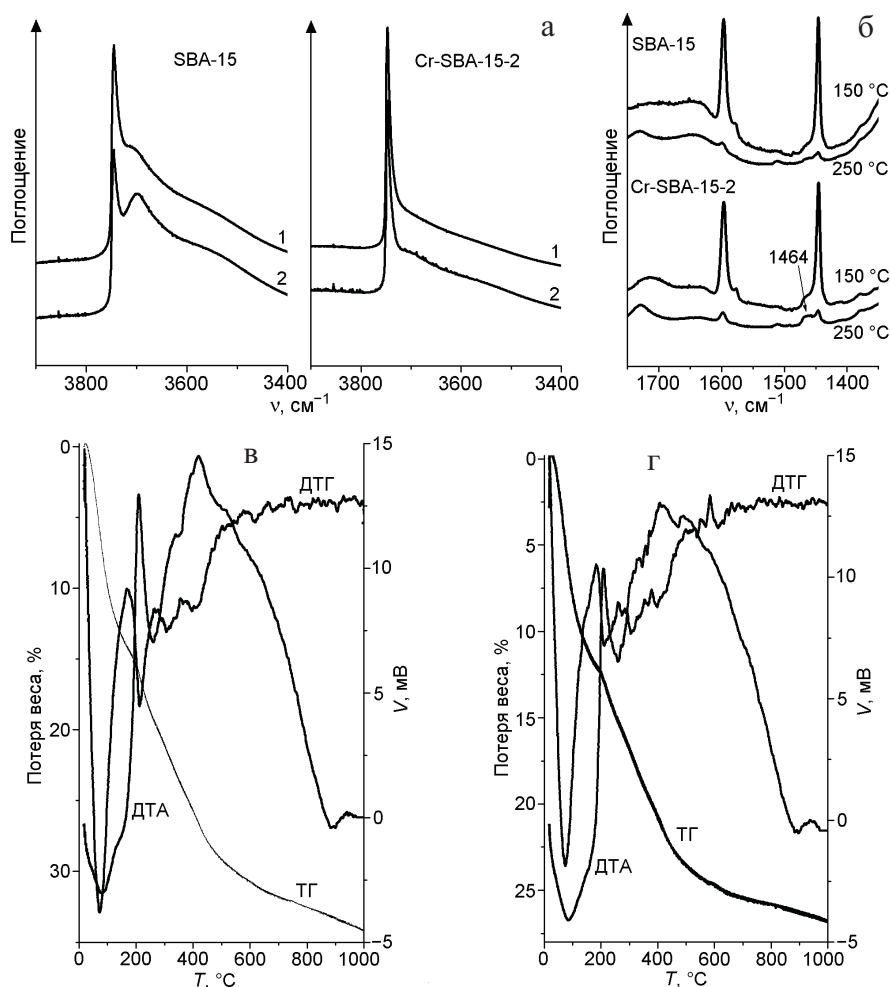


Рис. 3. ИК-спектры образцов SBA-15 и Cr-SBA-15-2 в области валентных колебаний O—H-групп после вакуумирования при 400 °C (1) и десорбции пиридина при 250 °C (2) (а); область валентных колебаний C=N после десорбции пиридина при 150 и 250 °C (б); кривые ТГ, ДТГ и ДТА образцов SBA-15 (в) и Cr-SBA-15-2 (з).

при  $1464\text{ см}^{-1}$ , которая остается в спектре после вакуумирования при 250 °C. Положение этой полосы и ее стабильность до температуры 250 °C свидетельствует об образовании комплексов пиридина кислотными центрами Льюиса средней силы, которые возникают из-за наличия в материале частиц оксида хрома. Эти результаты согласуются с опубликованными ранее работами, в которых было показано, что инкорпорирование ионов хрома(III) в мезопористые материалы приводит к возникновению кислотных центров средней силы или сильных кислотных центров [28]. Поскольку интенсивность полосы поглощения при  $1464\text{ см}^{-1}$  незначительная, можно заключить, что содержание кислотных центров невелико, что может быть связано с низким содержанием оксида хрома или его недоступностью.

Дериватографический анализ показал, что полная потеря веса SBA-15 при нагревании составляет 34,2 %, а в случае Cr-SBA-15-2 — 27,0 %. Это

различие согласуется с включением более «тяжелого» комплекса хрома в Cr-SBA-15 (рис. 3, в). На кривой ДТА наблюдаются пики одного эндотермического процесса около 80 °C и двух экзотермических процессов (узкий пик при 270 °C и широкий пик при 420 °C), которые могут быть отнесены к десорбции воды, десорбции и разложению ПАВ соответственно. Сопоставляя кривые ТГ, ДТГ и ДТА, можно сделать вывод, что полное удаление органического ПАВ из образцов происходит до температуры 450 °C. Вместе с тем дальнейшая потеря веса, обусловленная главным образом дегидроксилированием кремнеземной поверхности, существенно отличается для SBA-15 и Cr-SBA-15-2, что подтверждает замещение большей части гидроксильных групп в «гидроксильных гнездах».

Таким образом, показано, что трехъядерный никотинат хрома(III) может выступать как агент, расширяющий мицеллы ПАВ, что позволяет достигать

существенного увеличения диаметра пор кремнеземных молекулярных сит, синтезируемых с использованием таких мицелл как темплатов. Помимо увеличения диаметра пор, использование мицелл с солюбилизированным полядерным комплексом хрома позволяет получать хромсодержащий пористый материал в одну стадию.

### Литература

1. *Aguado J., Calleja G., Carrero A., Moreno J.* // Chem. Eng. J. — 2008. — **137**, N. 2. — P. 443—452.
2. *Колотилов С. В., Швець А. В., Касьян Н. В.* // Теорет. и эксперим. химия. — 2006. — **42**, № 5. — С. 265—270. — [Theor. Exp. Chem. — 2006. — **42**, N 5. — P. 271—276 (Engl. Transl.)].
3. *Kresge C. T., Leonowicz M. E., Roth W. J., Vartuli J. C., Beck J. S.* // Nature. — 1992. — **359**. — P. 710—712.
4. *Zhao D., Feng J., Huo Q. et al.* // Science. — 1998. — **279**. — P. 548—552.
5. *Zhao D., Huo Q., Feng J. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1998. — **120**. — P. 6024—6036.
6. *Chan Y.-T., Lin H.-P., Mou C.-Y., Liu S.-T.* // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2009. — **123**. — P. 331—337.
7. *Nagarajan R.* // Polym. Adv. Technol. — 2001. — **12**. — P. 23—43.
8. *Tian M., Arca E., Tuzar Z. et al.* // J. Polym. Sci. B. — 1995. — **33**. — P. 1713—1722.
9. *Zhang H., Sun J., Ma D. et al.* // J. Phys. Chem. B. — 2006. — **110**. — P. 25908—25915.
10. *Schmidt-Winkel P., Lukens W. W., Zhao D. et al.* // J. Amer. Chem. Soc. — 1999. — **121**. — P. 254—255.
11. *Zhou G., Chen Y., Yang J., Yang S.* // J. Mater. Chem. — 2007. — **17**. — P. 2839—2844.
12. *Cao L., Man T., Kruk M.* // Chem. Mater. — 2009. — **21**. — P. 1144—1153.
13. *Cao L., Kruk M.* // Colloids and Surfaces A. — 2010. — **357**. — P. 91—96.
14. *Nakashima T., Fujiwara T., Kumamaru T.* // Bull. Chem. Soc. Jap. — 2002. — **75**. — P. 749—755.
15. *Krawiec P., Kockrick E., Simon P. et al.* // Chem. Mater. — 2006. — **18**. — P. 2663—2669.
16. *Wang P., Lu Q., Li J.* // Catal. Lett. — 2009. — **131**. — P. 444—450.
17. *Liu Y.-M., Feng W.-L., Wang L.-C. et al.* // Ibid. — 2006. — **106**. — P. 145—152.
18. *Швець А. В., Колотилов С. В., Касьян Н. В. и др.* // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2004. — **2**, № 4. — С. 1387—1395.
19. *Gonzalez-Vergara E., Hegenauer J., Saltman P. et al.* // Inorg. chim. acta. — 1982. — **66**. — P. 115—118.
20. *Nie C., Huang L., Zhao D., Li Q.* // Stud. Surface Sci. and Catal. — 2001 — **135**. — P. 286.
21. *Gregg A. S. J., Sing K. S. W.* // Adsorption, surface area and porosity. — London : Academic press, 1982.
22. *Jaroniec M., Kruk M., Olivier J. P.* // Langmuir. — 1999. — **15**. — P. 5410—5413.
23. *Chen F., Xu X.-J., Shen S. et al.* // Micropor. and Mesopor. Mater. — 2004. — **75**. — P. 231—235.
24. *Lind A., Andersson J., Karlsson S. et al.* // Langmuir. — 2002. — **18**. — P. 1380—1385.
25. *Tan G., Ford C., John V. T. et al.* // Ibid. — 2008. — **24**. — P. 1031—1036.
26. *Hair M. L.* // Infrared spectroscopy in surface chemistry. — New York : Dekker, 1967.
27. *Chen L. Y., Ping Z., Chuah G. K., et al.* // Micropor. and Mesopor. Mater. — 1999. — **27**. — P. 231—242.
28. *Rombi E., Cutrufello M. G., Solinas V. et al.* // Appl. Catal. A. — 2003. — **25**. — P. 255—266.

Поступила в редакцию 14 апреля 2015 г.

## Аномальне збільшення розміру мезопор молекулярного сита типу SBA-15 при використанні солюбізованого триядерного комплексу хрому(III) як темплату

*О. В. Швець<sup>1</sup>, Н. В. Касьян<sup>1</sup>, П. С. Яремов<sup>1</sup>, К. С. Гавриленко<sup>2,3</sup>, С. В. Колотилов<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Інститут фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України  
просп. Науки, 31, Київ 03028, Україна. E-mail: alexshvets@ukr.net

<sup>2</sup> ТОВ «Єнамін»  
вул. Олександра Матросова, 23, Київ 01103, Україна

<sup>3</sup> Науково-освітній хіміко-біологічний центр Київського національного університету імені Тараса Шевченка  
вул. Червоноткацька, 61, Київ 03022, Україна

*Солюбілізація триядерного нікотинату хрому(III) мицелами Pluronic 123, що виконують роль темплату при формуванні кремнеземного мезопористого молекулярного сита типу SBA-15, приводить до утворення фази з діаметром мезопор 25 нм. В одержаному матеріалі частинки оксиду хрому локалізуються як в мікропорах, так і в мезопорах та характеризуються льюїсівською кислотністю середньої сили.*

**Ключові слова:** мезопористі матеріали, SBA-15, солюбілізація, полядерні комплекси, хром(III), адсорбція, кислотність.

## **Anomalous Increase of Mesopores Size in SBA-15 Molecular Sieve Using Solubilised Trinuclear Chromium(III) Complex as Template**

**O. V. Shvets<sup>1</sup>, N. V. Kasyan<sup>1</sup>, P. S. Yaremov<sup>1</sup>, K. S. Gavrilenko<sup>2,3</sup>, S. V. Kolotilov<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> L. V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine  
Prosp. Nauky, 31, Kyiv 03028, Ukraine. E-mail: alexshvets@ukr.net

<sup>2</sup> Enamine Ltd.,  
Vul. Oleksandra Matrosova, 23, Kyiv 01103, Ukraine

<sup>3</sup> ChembioCenter, Taras Shevchenko National University of Kyiv  
Vul. Chervonotkatska, 61, Kyiv 03022, Ukraine

*Solubilization of trinuclear chromium(III) nicotinate by micelles of Pluronic 123, which act as template for formation of silica mesoporous molecular sieve of SBA-15 type, leads to occurrence of phase with diameter of mesopores equal to 25 nm. In obtained material particles of chromium oxide are localized both in micropores and in mesopores and are characterized by medium Lewis acidity.*

**Key words:** mesoporous materials, SBA-15, solubilization, polynuclear complexes, chromium(III), adsorption, acidity.