

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ МІСТКОВИХ ПОЛІСІЛСЕСКВІОКСАНОВИХ КСЕРОГЕЛІВ

Г.Р. Юрченко, О.К. Матковський, Н.В. Столярчук, Ю.Л. Зуб

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164, Київ-164*

*Досліджено адсорбційні властивості полісілсесквіоксанових ксерогелів, функціоналізованих 3-амінопропільними та 3-меркаптопропільним групами, щодо молекул азоту, *n*-гексану, *n*-гептану, циклогексану, ацетонітрилу та триетиламіну. Показано, що для кожного зразка ізотерми адсорбції парів усіх використаних адсорбтивів відносяться до одного і того ж типу, який визначається як хімічною природою містка (його жорсткістю), так і введених функціональних груп. Вплив функціоналізуючих агентів на формування структури залежить від їх кислотно-основних властивостей. Основний характер функціональної групи (3-амінопропільної) сприяє формуванню мезопористих структур, в той час як слабокислотні (3-меркаптопропільні групи) обумовлюють формування більш тонкопористих ксерогелів. В той же час при використанні структуриуючого агента з жорстким феноленовим містком вплив кислотно-основних властивостей функціоналізуючого агента на формування структури і характер ізотерм адсорбції менш відчутний.*

Вступ

В попередніх роботах [1, 2] нами були описані методики синтезу функціоналізованих місткових полісілсесквіоксанових ксерогелів (ФМПК), де в якості структуриуючого агента використовували 1,2-біс(триетоксисиліл)етан та 1,4-біс(триетоксисиліл)бензол, а функціоналізуючого – 3-амінопропілтриетоксисилан та 3-меркаптопропілтриетоксисилан. В [3–5] було показано, що синтезовані ФМПК мають розвинену порувату структуру, високу концентрацію функціональних груп і можуть використовуватись як адсорбенти.

При одержанні таких матеріалів формування їх поруватої структури відбувається під впливом структуриуючого та функціоналізуючого агентів. При цьому замістик атома кремнію – носія функціональної групи – має суттєвий вплив на структуроутворення, обумовлений як кислотно-основними властивостями функціональної групи, так і її будовою. Метою нашої роботи було шляхом адсорбції молекул різної електронної будови дослідити адсорбційні властивості ФМПК з моно- та біфункціональним поверхневим шаром і виявити вплив хімічної природи структуриуючого та функціоналізуючого агентів на тип ізотерм адсорбції та структурно-адсорбційні характеристики таких ксерогелів.

Експериментальна частина

Як адсорбтиви було обрано дві групи речовин: молекули першої з них (*n*-гексан, циклогексан, *n*-гептан) належали до класу алканів, які несуттєво відрізнялись своїми фізико-хімічними характеристиками, однак мали дещо різну структуру, в той час як молекули другої групи (азот, ацетонітрил, триетиламін) істотно відрізнялись електронною будовою.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту вимірювались на зразках попередньо прогрітих в потоці гелію при 120 °С протягом 2 год на сорбтометрі «KELVIN-1042» (фірми Costech International) в інтервалі $P/P_s=0,025 \dots 0,99$ при температурі 77 К.

Дослідження адсорбції парів органічних речовин проводили у ваговій вакуумній адсорбційній установці з пружинними вагами типу Мак-Бена-Бакра (коефіцієнти спіралей становили 1,3–2,4 мг/мм). Зразки попередньо термовакuumували при 120 °С і залишковому тиску 10^{-3} мм. рт. ст. до досягнення ними постійної маси. Ізотерми вимірювали при 2 °С. Для виявлення впливу як хімічної природи поверхні ксерогелів на адсорбційні властивості щодо молекул різної електронної будови, так і їх поруватої структури (процесів капілярної конденсації в порах) нами були виміряні ізотерми адсорбції-десорбції парів цих речовин в інтервалі відносних тисків від 0 до $P/P_s=1$.

В таблиці представлені структурно-адсорбційні характеристики ФМПК, обчислені з використанням одержаних ізотерм адсорбції азоту та *n*-гексану. При цьому досліджували зразки ксерогелів, які відрізнялися як природою, так і концентрацією функціональних груп в їх поверхневому шарі та різною будовою містків (спейсерів).

Таблиця. Деякі характеристики використаних зразків ФМПК

Зразок	Спейсер	Функціональна група	Концентрація функціональних груп		Структурно-адсорбційні характеристики*		
			мкмоль/м ²	груп/нм ²	$S_{\text{пит}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_c, \text{ см}^3/\text{г}$	$d, \text{ нм}$
1А	–C ₂ H ₄ –	–(CH ₂) ₃ NH ₂	2,9	1,7	611 (390)	1,49 (0,78)	15 (8)
2А	–C ₂ H ₄ –	–(CH ₂) ₃ SH	1,6	1,0	834 (589)	0,54 (0,33)	2,8 (2,9)
3А	–C ₂ H ₄ –	–(CH ₂) ₃ NH ₂	1,6	1,0	552	1,27	3,6
		–(CH ₂) ₃ SH	2,1	1,3	(421)	(0,65)	(4,2)
4А	–C ₆ H ₄ –	–(CH ₂) ₃ NH ₂	1,2	0,7	911 (683)	0,72 (0,5)	3,0 (3,2)

*В дужках наведені дані, розраховані за ізотермами адсорбції *n*-гексану.

Результати та їх обговорення

Як видно з таблиці, всі синтезовані ФМПК мають розвинену порувату структуру, високі значення питомої поверхні та відносно високий вміст функціональних груп. Однак для всіх зразків величини $S_{\text{пит}}$ і V_c , розраховані за ізотермами адсорбції *n*-гексану та азоту, не співпадають. Причому для азоту ці значення завжди вищі, ніж для *n*-гексану.

На рисунку наведені ізотерми адсорбції парів згаданих адсорбтивів. Слід зазначити, що ці ізотерми в межах одного зразка мають однаковий характер і належать до одного і того ж типу – незалежно від електронної будови адсорбату. Так, ізотерми адсорбції для ксерогелю з етиленовим містком та 3-амінопропільною групою (зразок 1А) і для ксерогелю з біфункціональним поверхневим шаром (зразок 3А) мають S-подібний характер і відносяться до IV типу згідно з класифікацією ІЮПАК. В той же час ізотерми адсорбції для ксерогелю з 3-меркаптопропільною групою (зразок 2А) можна умовно віднести до ленгмюрівського типу, бо вони мають невелику петлю гістерезису при $P/P_s=0,2 \dots 0,6$. До цього ж типу належать і ізотерми ксерогелю з феніленовим містком в його каркасі (рисунок, зразок 4А). Отже, хімічна природа функціональної групи (від якої в значній мірі залежить рН реакційного середовища) та містка в структуруючому агенті

суттєво впливають на розмір первинних частинок (глобул) та спосіб їх упаковки в процесі формування структури ксерогелю, що в свою чергу обумовлює його тип ізотерми адсорбції. Молекули насичених вуглеводнів (*n*-гексану, циклогексану та *n*-гептану (рисунок, а зразки 1А–3А), як і молекули азоту, нечутливі до хімічної природи поверхні, і процеси адсорбції відбуваються за рахунок дисперсійних сил. Їх ізотерми носять аналогічний характер і в початковій області заповнень часто співпадають. Однак фізико-хімічні властивості адсорбату і порувата структура зразків впливають на процеси капілярної конденсації і цим обумовлено неспівпадіння петель гістерезису на ізотермах при високих значеннях P/P_s . Це спостерігається для всіх адсорбатів (рисунок), причому ізотерма адсорбції азоту розміщена вище, ніж для органічних речовин. Слід зазначити, що у зразків з етиленовим містком, що містять аміно- та одночасно аміно- та меркаптогрупи (рисунок, а зразки 1А та 3А), в області $P/P_s=0,8 \dots 1,0$ петля гістерезису значно вужча і має крутий підйом.

Розглянемо адсорбційні властивості ФМПК з етиленовим містком щодо молекул з системою насичених вуглецевих зв'язків (*n*-гексану, циклогексану та *n*-гептану (рисунок, зразки 1А–3А)). Їх ізотерми в початковій області заповнень практично співпадають (за винятком ізотерми циклогексану для зразка 2А). Це свідчить про те, що хімічна природа поверхні мало впливає на характер адсорбційних взаємодій з цими адсорбатами, чого не можна сказати, розглядаючи адсорбційну взаємодію цих ксерогелів з електронодонорними молекулами – триетиламіном (ТЕА) та CH_3CN (рисунок б, зразки 1А–3А). Незважаючи на те, що ксерогелі містять досить значну кількість функціональних груп (як амінних, так і тіольних), ізотерми адсорбції для ТЕА розміщуються вище, ніж для *n*-гексану та ацетонітрилу. Слід зазначити, що на поверхні ФМПК, крім аміно- та меркаптогруп, є і силанольні групи, які не вступили в реакцію поліконденсації при формуванні каркасу ксерогелів. Молекули триетиламіну чутливі до цих груп та здатні утворювати з ними водневі зв'язки [6]. Цим і обумовлені більш високі значення величин адсорбції триетиламіну в порівнянні з *n*-гексаном. Винятком є тільки ксерогель з феніленовим містком (рисунок б, зразок 4А), де ізотерми адсорбції і триетиламіну, і ацетонітрилу розміщуються нижче, ніж *n*-гексану. Однак в області $P/P_s < 0,1$ величини адсорбції для триетиламіну більші, ніж для ацетонітрилу, хоча близькі до *n*-гексану.

Несподіваним для всіх зразків виявилось низьке розташування ізотерм адсорбції ацетонітрилу в порівнянні з *n*-гексаном та іншими адсорбатами (рисунок, зразки 1А–4А), що може бути обумовлено силами відштовхування, які носять, імовірно, електростатичний характер. Відомо, що в молекулі ацетонітрилу електронна густина сконцентрована на периферійному атомі азоту, хоча її електронодонорні властивості значно слабші в порівнянні з ТЕА ($\text{p}K_a^{\text{ацетонітрил}} = -10,13$, а $\text{p}K_a^{\text{ТЕА}} = 11,0$ [7]).

Аналіз ізотерм адсорбції (рисунок а) показує, що для всіх ксерогелів – незалежно від хімічної природи поверхні – кількість адсорбованого азоту в області $P/P_s > 0,8$ суттєво перевищує величини адсорбції для інших адсорбатів. При порівнянні ізотерм адсорбції азоту та *n*-гексану на одному і тому ж зразку для ксерогелів з етиленовим містком (зразки 1А–3А,) створюється враження, що ці ізотерми описують різні адсорбенти. На нашу думку, це може бути обумовлено деякою лабільністю каркасу матриці за рахунок містків органічної природи, які при таких різних температурах вимірювання (ізотерми адсорбції азоту було одержані при 77 К, а *n*-гексану – при 293 К) можуть проявляти різні властивості. Зазначимо, що така невідповідність ізотерм адсорбції органічних сполук та азоту спостерігалась і на зразках нефункціоналізованих МСМ з різним діаметром пор [8]. Ми припускаємо, що під впливом низьких температур можуть змінюватися структурно-адсорбційні властивості наших зразків [9, 10]. Однак це припущення вимагає додаткових досліджень.

Розглянемо більш детально адсорбційні властивості ФМПК з феніленовим містком (рисунок а, б, зразок 4А). Ізотерми адсорбції *n*-гексану розміщуються вище, ніж для *n*-гептану, циклогексану та ацетонітрилу, для яких до того ж відбувається зміна типу ізотерми адсорбції (з I на II), що свідчить про вилучення з адсорбційної взаємодії частини порового простору. Також зазначимо, що петля капілярного гістерезису розташовується при суттєво вищих значеннях P/P_s , ніж у випадку азоту та *n*-гексану. Вочевидь, формування моношару для цих адсорбатів відбувається однаково і, можливо, формується не суцільне покриття поверхні, а у вигляді кластерів. Більш низьке розташування ізотерм адсорбції *n*-гептану та циклогексану щодо ізотерм *n*-гексану не можна пояснити різницею в геометричних розмірах молекул. Більш імовірним чинником цього може бути різна орієнтація адсорбованих молекул в моношарі. Так, в *n*-гептані додаткова CH_2 -група збільшує внесок дисперсійних взаємодій з поверхнею, що обумовлює іншу орієнтацію адсорбованих молекул в порівнянні з *n*-гексаном, внаслідок чого упаковка в моношарі може бути менш щільною, ніж у випадку *n*-гексану. При адсорбції ж циклогексану формування моношару відбувається за рахунок орієнтації циклів вздовж поверхні, що утруднює утворення зародків конденсації [11].

Несподіваним виявилось те, що ізотерма адсорбції ацетонітрилу для зразка 4А практично співпадає з ізотермами для *n*-гептану та циклогексану в усій області відносних тисків. У випадку CH_3CN це може бути обумовлено високою електростатичною густиною на периферії молекули, але слабкими електронодонорними властивостями, при яких специфічні взаємодії відсутні, однак електростатичні відштовхування суттєві. Вони ще додатково підсилюються за рахунок електронної густини на феніленовому кільці містка та $-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$ груп. Отже, незважаючи на те, що молекули *n*-гептану, циклогексану та ацетонітрилу мають різну електронну будову та властивості, перебіг процесів адсорбції відбувається однаково, хоча під впливом різних чинників.

Слід зазначити, що на формування структури адсорбенту впливають як природа містка, так і кислотно-основні властивості функціональної групи. Використання одного і того ж функціоналізуючого агента (3-амінопропілтриетоксисилану) і різних структуруючих агентів дозволяє прослідкувати вплив природи містка на формування поруватої структури ФМПК. Зазначимо, що зразки полісілсесквіоксанових ксерогелів, одержані за розробленими нами методиками при відсутності функціоналізуючих агентів, мають подібний характер ізотерм, а саме – ленгмюрівський тип, аналогічний зразкові 2А, незалежно від будови містка [12]. Як видно з рисунок б (зразки 1А, 3А), у випадку етиленового містка ізотерми набувають S-подібного характеру, що притаманно мезопористим матеріалам. Вочевидь, це обумовлено більш високою еластичністю етиленового містка в порівнянні з феніленовим [13]. Більше того, тип ізотерми зберігається і у випадку біфункціонального ксерогелю (рисунок, зразок 3А), хоча введення 3-меркаптопропільних груп (зразок 2А) не веде до зміни типу ізотерм в порівнянні з вихідним зразком (який не містить функціональних груп). Очевидно, аміногрупи мають більш виражені основні властивості, аніж меркаптогрупи – кислотні. Так, незважаючи на те, що кількість 3-меркаптопропільних груп на поверхні зразка 3А перевищує концентрацію 3-амінопропільних груп (таблиця), ізотерми адсорбції для цього ксерогелю відносяться до того ж типу, як і для зразка 1А, функціоналізованого лише амінопропільними групами. В той же час у випадку полісілсесквіоксану з феніленовим містком такого впливу аміногрупи на характер ізотерм адсорбції азоту, *n*-гексану та триетиламіну не спостерігається (рисунок, зразок 4А) – ізотерми адсорбції цих молекул відносяться до ленгмюрівського типу, як і для вихідного ксерогелю. Очевидно, на формування структури цього зразка будова структуруючого агента, а саме: присутність феніленового містка – жорсткішого в порівнянні з етиленовим – має

суттєвіший вплив, ніж кислотність середовища, в якому відбувається перебіг гідролітичної поліконденсації [14].

Висновки

Шляхом адсорбції молекул різної електронної будови (н-гексану, н-гептану, циклогексану, азоту, третиламіну, ацетонітрилу) досліджено адсорбційні властивості ФМПК з моно- та біфункціональним поверхневим шаром і встановлено вплив структуруючого та функціоналізуючого агентів на характер ізотерм адсорбції та структурно-адсорбційні властивості ксерогелів. Показано, що для кожного зразка ізотерми адсорбції парів усіх досліджуваних сполук відносяться до одного і того ж типу, який визначається як хімічною природою містка, так і введених функціональних груп.

Взаємодія насичених вуглеводнів з поверхнею функціоналізованих полісилсесквіоксанів носить дисперсійний характер на відміну від адсорбції електронодонорних молекул, чутливих до хімічної природи спейсерів та функціональних груп. Для молекул триетиламіну з яскраво вираженими електронодонорними властивостями притаманні специфічні взаємодії по типу водневих зв'язків з кислотними –SH та залишковими –Si–OH групами. Для ацетонітрилу – слабкої електронодонорної молекули – переважають сили відштовхування, які носять електростатичний характер.

Вплив функціоналізуючих агентів (3-амінопропілтриетоксисилану та 3-меркаптопропілтриметоксисилану) на формування структури визначається переважно їх кислотно-основними властивостями. Для зразків з етиленовим містком основний характер функціональної групи (3-амінопропільної) сприяє формуванню розвиненої мезопоруватої структури на відміну від кислотної (3-меркаптопропільної) групи, яка призводить до утворення більш тонкопористих структур. Однак цей вплив менш виражений при використанні структуруючого агента 1,4-біс(триетоксисиліл)бензолу з жорстким феніленовим спейсером.

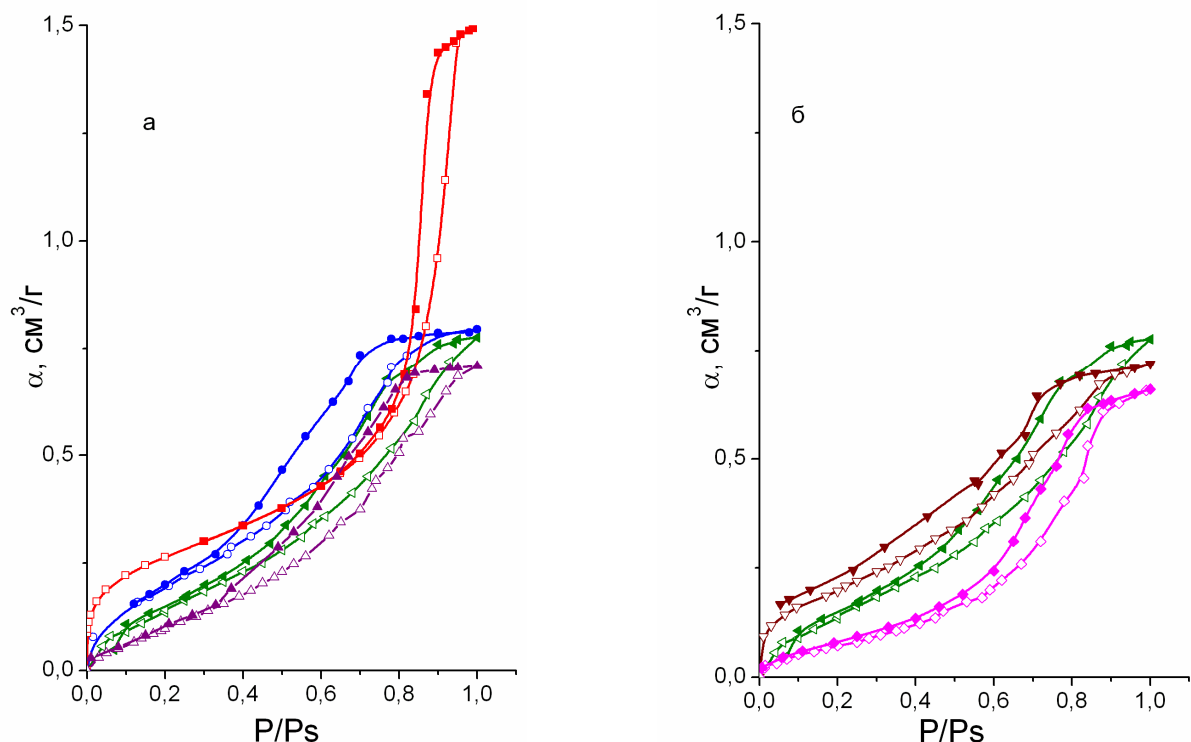
Література

1. Синтез та структурно-адсорбційні характеристики місткових полісилсесквіоксанів з амінопропільними групами / Н.В. Швайковська, І.В. Мельник, Г.Р. Юрченко, О.К. Матковський, Ю.Л. Зуб // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – №10. – С. 80–84.
2. Novel adsorbents on the basis of bridged polysilsesquioxanes containing 3-mercaptopropyl functional groups / Yu.L. Zub, N.V. Stolyarchuk, I.V. Melnyk, A.A. Chuiko, A. Dabrowski, M. Barczak // Mendeleev Commun. – 2005. – V. 15, №4 – P. 168–170.
3. Bridged polysilsesquioxane xerogels functionalized by amine- and thiol- groups: synthesis, structure, adsorption properties / A. Dabrowski, M. Barczak, N.V. Stolyarchuk (Shvaykovska), I.V. Melnyk, Yu.L. Zub // Adsorption. – 2005 – №11. – P. 497–513.
4. Адсорбція міді (II) з ацетонітрильних розчинів аміновмісними містковими полісилсесквіоксановими ксерогелями / Н.В. Столярчук, І.В. Мельник, Ю.Л. Зуб., Н.В. Козак // Вісн. Донецьк. ун-ту. Серія А: Природничі науки – 2006. – Вип.1. – С. 283–288.
5. Столярчук Н.В., Мельник І.В., Зуб Ю.Л. Сорбція катионів срібла (I) тиолсодержачими мостиковими полісилсесквіоксановими ксерогелями / Труды X Международная конференция “Теоретические проблемы химии поверхности адсорбции и хроматографии”. – Москва –2006. – С. 236–240.
6. Адсорбційні властивості місткових полісилсесквіоксанових ксерогелів, функціоналізованих амінними групами / Н.В. Столярчук, О.К. Матковський,

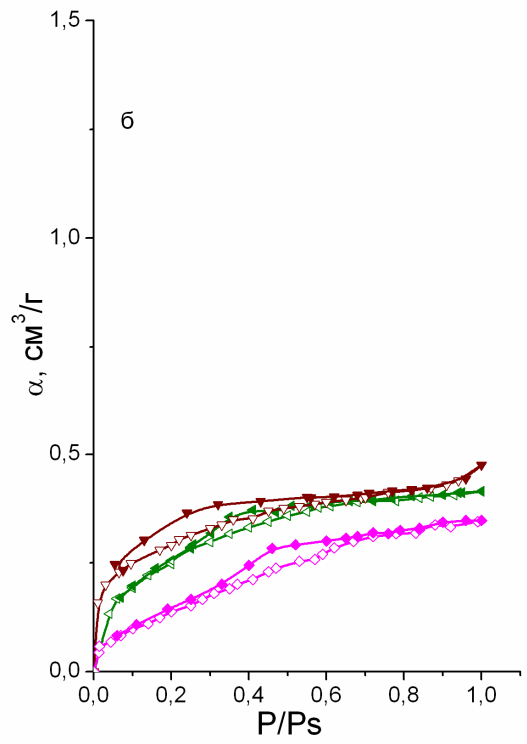
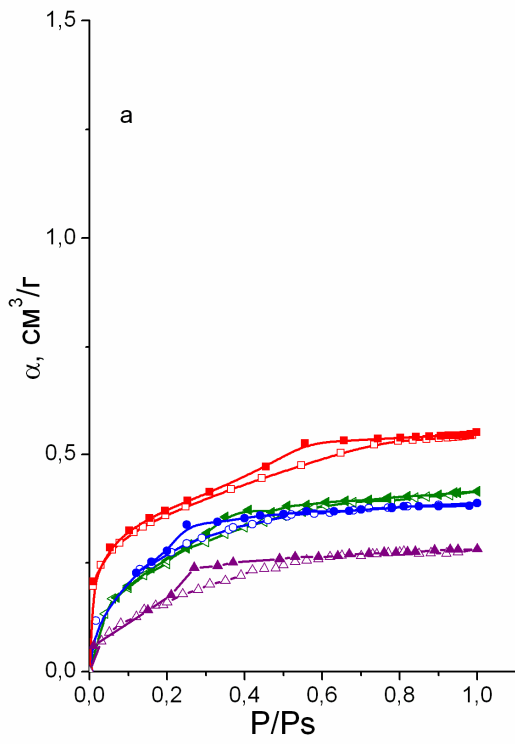
Г.Р. Юрченко, І.В. Мельник, Ю.Л. Зуб // Наук. зап. Тернопіль. нац. пед. ун-ту. Серія: Хімія. – 2006. – Вип. 10. – С. 44–47.

7. Паукштис Е.А., Юрченко Є.Н. Применение ИК-спектроскопии для исследования кислотно-основных свойств гетерогенных катализаторов // Успехи химии. – 1983. – №9. – С. 426–454.
8. Adsorption of nitrogen, neopentan, n-hexane, benzene and methanol for the evaluation of pore sizes in silica grades of MSM-41 / M.M.Z. Riberio Carrot, A.Z.E. Candeias, P.Z.M. Carrot, P.I. Rarikovitch, A.V. Neimark, A.D. Sequeira // Microporous and mesoporous mater. – 2001. – V.47. – P. 323–337.
9. Adsorption behavior on detect structure of mesoporous molecular sieve MCM-41 / Y. Long, T. Yu, Y. Sun, W. Dong // Langmuir. – 1998. – V.14 – P. 6173–6178.
10. Thommes M., Kohn R., Froba M. Sorption and pore condensation behavior of nitrogen, argon and krypton in mesoporous MCM-48 silica materials // J.Phys.Chem. B. – 2000. – 104. – P. 7932–7943.
11. Hench Y.Z. West J.K. The sol-gel process // Chem.Rev. 1990. – 90. – P. 33–72.
12. Loy D.A., Shea K.J. Bridged Polysilsesquioxanes. Highly porous hybrid organic-inorganic materials // Chem. Rev. – 1995. –V.95. – P. 1431–1442.
13. Shea K.J., Loy D.A., Webster O.W. Aryl-bridged polysilsesquioxanes – new microporous materials. // Chem. Mater. – 1989. – V.1. – P. 572–574.
14. Influence of the nature of the organic precursor on the textural and chemical properties of silsesquioxane materials / G. Cerveau, R.J.P Corriu, C. Lepeyre, P.H. Mutin // J. Mater. Chem. – 1998. – V.8. – P. 2707–2713.

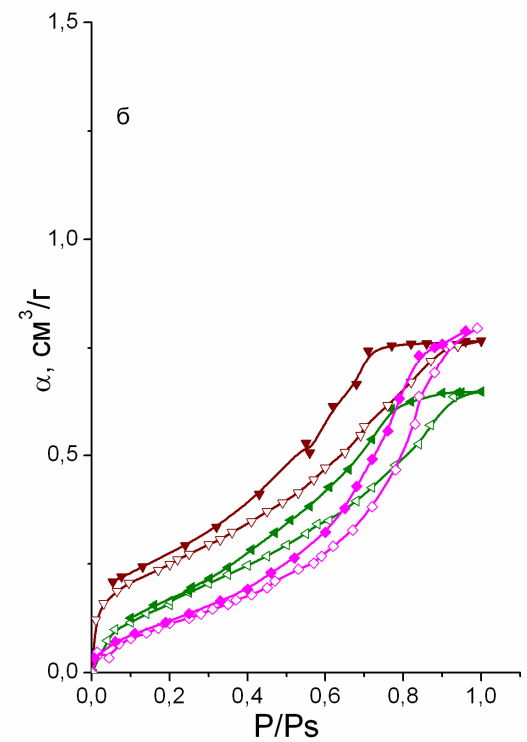
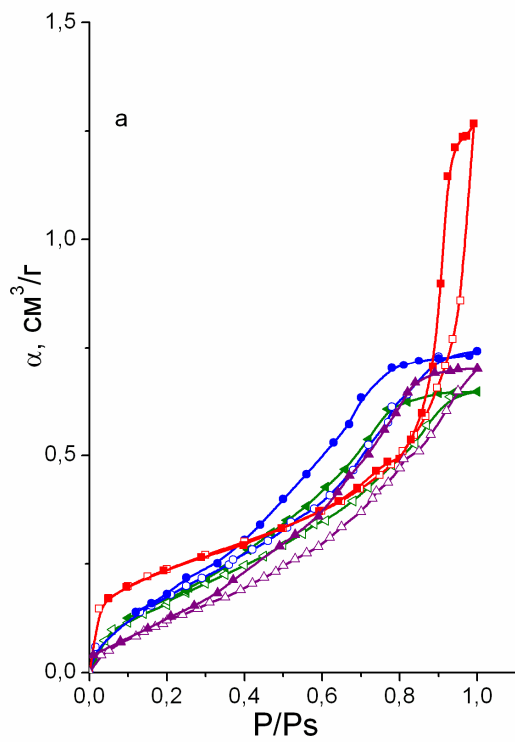
Зразок 1А



Зразок 2А



Зразок 3А



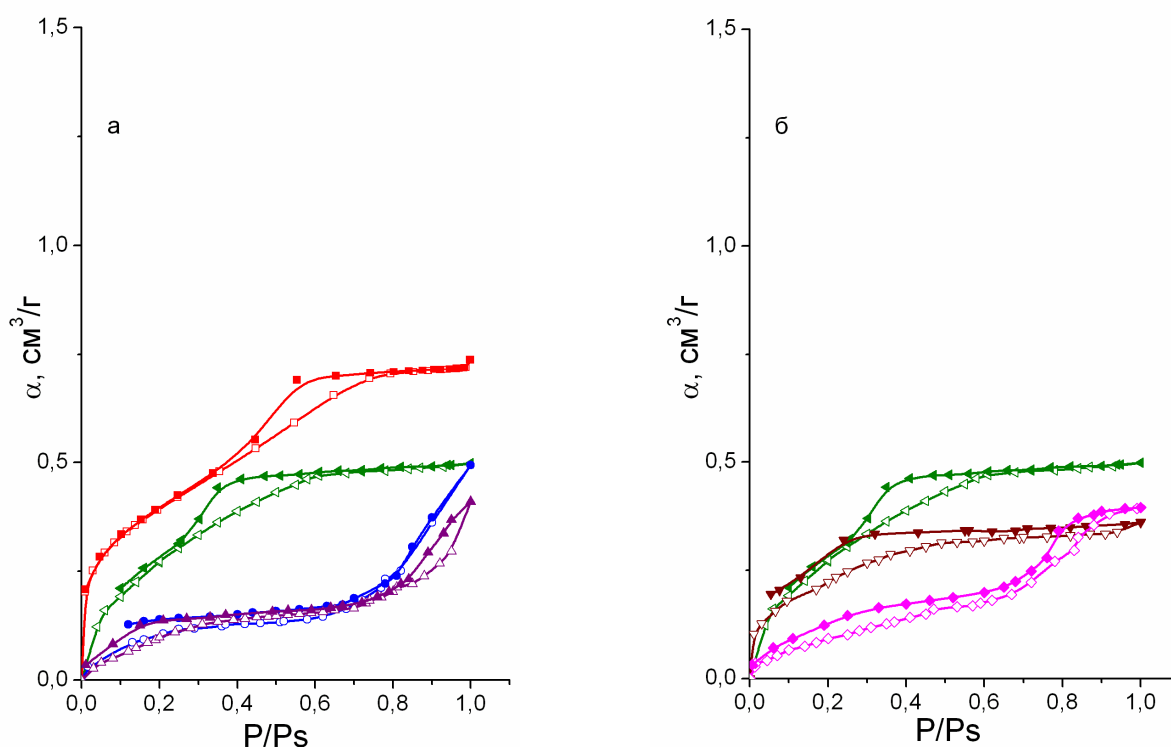


Рисунок. Ізотерми адсорбції парів азоту (—■—), н-гексану (—◄—), н-гептану (—●—), циклогексану (—▲—), триетиламіну (—▼—) та ацетонітрилу (—◆—), виміряних на зразках полісілсесквіоксанів з етиленовим містком, що містять амінопропільні групи (1А), меркаптопропільні (2А), одночасно амінопропільні та меркаптопропільні (3А) та зразка з феніленовим містком, функціоналізованим амінопропільними групами (4А).

ADSORPTION PROPERTIES OF FUNCTIONALIZED BRIDGED POLYSILSESQUIOXANE'S SORBENTS.

G.R. Yurchenko, O.K. Matkovsky, n.v. Stolyarchuk, and Y.L. Zub

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, 17 General Naumov Street, 03164 Kyiv, Ukraine*

Adsorption properties of polysilsesquioxane's sorbents with ethylene and phenylene bridges supporting aminopropyl and mercaptopropyl groups in the surface have been studied relative nitrogen, n-hexane, n-heptane, cyclohexane, acetonitrile, and triethylamine molecules. It has been shown the belonging adsorption isotherms of vapours under study to the same type for each sorbent in dependence of chemical nature of the bridge (own rigidity) as well introduced functional groups. The functionalized agents influence on structure formation determined by their acidic-basic properties. The basic nature of functional group (aminopropyl) is favorable for developed pore structure formation contrary to acidic (mercaptopropyl) group which cause formation xerogels with more fine pores as have been observed for labile structure of the sample with ethylene bridge. While in the case of more rigidity of phenylene bridge, the influence of acidic-basic properties of functionalized agents on pore structure formation is less perceptible.

АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ МОСТИКОВЫХ ПОЛИСИЛСЕСКВИОКСАНОВЫХ КСЕРОГЕЛЕЙ

Г.Р. Юрченко, А.К. Матковский, Н.В. Столярчук, Ю.Л. Зуб

Исследованы адсорбционные свойства полисилсесквиоксановых ксерогелей, функционализированных 3-аминопропильными и 3-меркаптопропильными группами, по отношению к молекулам азота, н-гексана, н-гептана, циклогексана, ацетонитрила и триэтиламина. Показано, что для каждого образца изотермы адсорбции паров всех использованных адсорбтивов относятся к одному и тому же типу, который определяется химической природой мостика (его жесткостью) и введенных функциональных групп. Влияние функционализирующих агентов на формирование структуры зависит от их кислотно-основных свойств. Основной характер функциональной группы (3-аминопропильной) способствует формированию мезопористых структур, в то время как слабокислотные (3-меркаптопропильные группы) обуславливают формирование тонкопористых ксерогелей. В то же время при использовании структурирующего агента с жестким фениленовым мостиком влияние кислотно-основных свойств функционализирующего агента на формирование структуры и характер изотерм адсорбции менее выражено.