

УДК 543.544

АДСОРБЦИЯ ПАРОВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА КРЕМНЕЗЕМАХ С ТРИМЕТИЛСИЛИЛЬНЫМ ПОКРЫТИЕМ

Т.М. Рощина, Т.А. Кузнецова, М.С. Лагутова, А.М. Толмачев

(кафедра физической химии; e-mail: rosh@phys.chem.msu.ru)

Методом газовой хроматографии исследована адсорбция паров разных классов органических соединений на кремнеземах, химически модифицированных силанами, в состав которых входит триметилсилильная группа: $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ (TMS) и $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ (СЗТMS). Изучено влияние природы адсорбатов и привитых групп на термодинамические параметры адсорбции. Показано, что модифицирование поверхности приводит к резкому снижению констант Генри адсорбционного равновесия *n*-алканов по сравнению с исходной матрицей, а вклад специфических взаимодействий в адсорбцию, оцененный разными методами, на образце TMS выше, чем на СЗТMS.

Полиметилсилоксаны относятся к наиболее распространенным модификаторам, которые используют для решения большого круга практических задач, связанных с лиофобизацией поверхностей и придания им антиадгезионных свойств [1–3]. Кремнеземы с химически привитым триметилсилильным покрытием находят широкое применение в качестве сорбентов, предназначенных для ВЭЖХ, выделения и концентрирования [1]. Для достижения предельной лиофобности и химической однородности поверхности модификатор должен образовывать плотнейшие привитые слои и максимально эффективно экранировать остаточные силанольные группы носителя.

В последние годы разработаны более совершенные методы синтеза химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) с триметилсилильным покрытием и показано, что газовую хроматографию (ГХ) можно использовать в качестве эффективного метода оценки поверхностных свойств лиофобизованных кремнезёмов [3–7].

Цель настоящей работы состояла в изучении методом ГХ адсорбции паров разных классов органических соединений на кремнеземах, химически модифицированных силанами, в состав которых входит триметилсилильная группа, а также в оценке влияния гидрофильных центров носителя на термодинамические характеристики адсорбции.

В работе использовали адсорбаты, входящие в стандартный набор тестовых соединений, применяемых для решения вопроса о возможности специфических взаимодействий на поверхности твердого тела [8, 9]: углеводороды и органические соединения, содержащие атомы кислорода и азота.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны образцы кремнезема, модифицированные силанами состава $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ с концентрацией привитых групп, близкой к теоретически возможной (2,8 и 2,1 групп/нм² соответственно). В качестве исходного носителя использовали силохром С-120 (Ставропольский завод химреактивов). Обозначения и характеристики исследованных образцов, а также исходного носителя [6] и гидрофобизованного кремнезема, модифицированного октилсиланом С8 [8], приведены в табл. 1.

Исследования выполнены на хроматографах “Цвет 500” и “Хром 5” с применением пламенно-ионизационных детекторов и особо чистого азота в качестве газа-носителя, а также стеклянных колонок длиной 100 см и внутренним диаметром 0,3 см. Время кондиционирования адсорбентов в токе азота при 443 К составляло 20 ч. Фракция частиц адсорбен-

Т а б л и ц а 1

Обозначения и характеристики образцов (содержание углерода в образце W_c (мас. %), концентрация привитых групп C (групп/нм²) и величины удельной поверхности $S_{уд}$ (м²/г))

Образец	Привитая группа	W_c	C	$S_{уд}$
SiO ₂	–	–	–	100
TMS	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ –	1,6	2,8	97
СЗТMS	$(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{Si}$ –	3,2	2,1	94
С8	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇ (CH ₃) ₂ Si–	5,18	3,0	85

тов 0,02–0,035 см. Пробы основных тестовых соединений вводили в виде разведенных в 2–20 раз паров в количестве 0,1 мл.

Межмолекулярные взаимодействия адсорбат-адсорбент отражают следующие термодинамические характеристики:

удерживаемые объемы

$$V_A \text{ (см}^3\text{/м}^2\text{)} = V_g \text{ (см}^3\text{/г)} / S_{уд} \text{ (м}^2\text{/г)},$$

теплота адсорбции q (кДж/моль).

По уравнениям, приведенным в [8], эти характеристики были определены для пентана, гексана и бензола в области температур 373–423 К, а для диэтилового эфира при 393–433 К, так как при температурах ниже 393 К пик диэтилового эфира несимметричен.

Значения V_A , равные константам Генри адсорбционного равновесия K_C , связаны со стандартной энергией Гиббса адсорбции (ΔG^0) соотношением:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_C = -RT \ln \{V_A \times (c_{с\tau} / a_{с\tau})\}.$$

В качестве стандартного состояния выбраны следующие концентрации: 1 мкмоль/мл в подвижной фазе ($c_{с\tau}$) и 1 мкмоль/м² в неподвижной фазе ($a_{с\tau}$).

Теплоту адсорбции q , равную $-\Delta U^0$ (где ΔU^0 – стандартная внутренняя энергия), рассчитывали из температурной зависимости V_A (в приближении, что q не зависит от температуры) по уравнению:

$$\ln V_A = q/RT + A,$$

где A – постоянная для данной системы адсорбат-адсорбент.

Погрешность определения удерживаемого объема и теплоты адсорбции для всех тестовых соединений не превышала 5 и 10% соответственно.

Вклады специфического взаимодействия ΔG^{sp} в стандартную энергию Гиббса адсорбции оценивали по методу, предложенному Киселевым [10]:

$$\Delta G^{sp} = \Delta G^0 - \Delta G^d,$$

где ΔG^d – вклад дисперсионного взаимодействия в общую энергию адсорбции Гиббса для этого вещества. Его определяют в приближении, что $\Delta G^d = \Delta G^0_A$, где ΔG^0_A – стандартная энергия Гиббса адсорбции реального или гипотетического n -алкана, у которого поляризуемость одинакова с исследуемым соединением. Индексы удерживания Ковача (I) рассчитывали по уравнению, приведенному в [10].

Результаты и обсуждение

Термодинамические характеристики адсорбции n -алканов (соединений, способных только к дисперсионным взаимодействиям с поверхностью практически любой химической природы) на исследованных образцах приведены на рис. 1 и в табл. 2, 3.

Видно, что модифицирование поверхности приводит к резкому уменьшению констант Генри (K_C) n -алканов по сравнению с исходным кремнеземом. При этом на значения K_C углеводородов мало влияет природа модификатора и заметные различия в содержании углерода в образцах TMS и СЗТМС. Это отражает близкую степень олеофобности привитых слоев.

По этой оценке октилсилильные покрытия существенно уступают триметилсилильным, например, величины K_C для гексана и нонана на С8 при 403 К составляют 0,026 и 0,123 соответственно [6]. Это более чем в 2 раза превышает значение K_C на СЗТМС (0,011 и 0,041).

Применение аддитивной схемы к гомологическому ряду n -алканов, для которых аддитивность соблюдается с большой точностью, позволяет выразить зависимость $\ln K_C$ от числа атомов углерода (n) в молекуле: $\ln K_C = a + bn$, где b равно вкладу метиленового звена в константу Генри: $b = \ln K_C(\text{СН}_2)$. Согласно данным, приведенным в табл. 2, величины $\ln K_C(\text{СН}_2)$, используемые обычно для оценки энергии дисперсионных взаимодействий [9, 11], меньше на модифицированных поверхностях, чем на исходной матрице, а параметры a и b на TMS и СЗТМС практически одинаковы.

Следует отметить, что на основании сопоставления теплот адсорбции не всегда можно сделать одно-

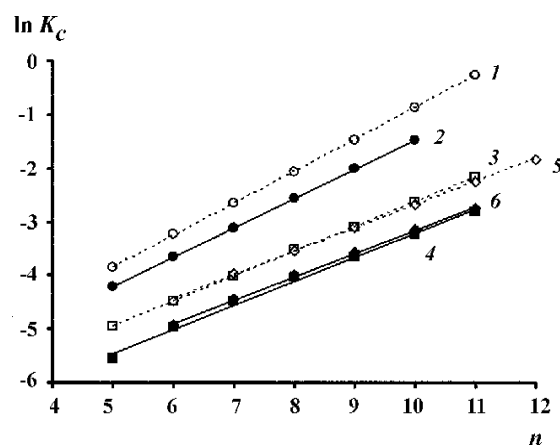


Рис. 1. Зависимости $\ln K_C$ от числа атомов углерода n в молекулах n -алканов при 403 К (1, 3, 5) и 423 К (2, 4, 6) на образцах: SiO₂ (1, 2); TMS (3, 4); СЗТМС (5, 6)

Таблица 2

Параметры зависимости $\ln K_C = a + b \cdot n$ от числа атомов углерода в молекуле n для n -алканов на исходном и модифицированных образцах кремнезема при 403 и 423 К

Образец	T, K	$-a$	$\pm \delta a$	b	$\pm \delta b$
SiO ₂	403	6,82	0,01	0,596	0,001
	423	6,96	0,01	0,550	0,001
TMS	403	7,256	0,025	0,463	0,003
	423	7,499	0,008	0,427	0,007
СЗТMS	403	7,243	0,006	0,447	0,007
	423	7,521	0,069	0,437	0,008

Таблица 3

Значения теплоты адсорбции q (кДж/моль)

Соединение	SiO ₂	TMS	СЗТMS	С8
Пентан	25	23	25	25
Гексан	30	28	27	28
Бензол	38	34	29	28
Диэтиловый эфир	58	53	48	44

значные выводы о влиянии природы привитого слоя на свойства поверхности, поскольку различия в значениях q насыщенных углеводородов на модифицированных кремнеземах и исходном носителе лежат в пределах погрешности эксперимента (табл. 3).

Следующим этапом стало исследование адсорбции молекул, способных к достаточно сильным электростатическим и донорно-акцепторным взаимодействиям, а также к образованию водородной связи, включая кислород- и азотсодержащие соединения.

На рис. 2 представлены температурные зависимости K_C бензола и диэтилового эфира на модифицированных образцах и исходной матрице, из которых следует, что модифицирование сопровождается существенным снижением значений K_C . В противоположность линейным алканам, удается обнаружить различия в K_C таких молекул при переходе от одного модифицированного образца к другому: на СЗТMS адсорбция ниже, особенно в случае диэтилового эфира, чем на TMS. Очевидно, что термодинамические параметры адсорбции бензола менее чувствительны к остаточным гидрофильным центрам поверхности, не-

жели диэтилового эфира, что связано с более высокой энергией образования водородной связи эфира с силанольными группами [12]. Действительно, теплота адсорбции q диэтилового эфира больше теплоты адсорбции бензола на силохроме на 20 кДж/моль. При этом величина q снижается при переходе от исходного носителя к ХМК с триметилсилильными покрытиями на 4–9 кДж/моль для бензола и на 5–10 кДж/моль для диэтилового эфира (табл. 3). На образце СЗТMS значения q приближаются к величинам, наблюдаемым на С8.

Применение традиционного подхода количественной оценки роли специфических взаимодействий в адсорбции [8, 10], т.е. сопоставление величин адсорбции молекул с относительно близкими значениями полярности и ван-дер-ваальсовых размеров, отличающимися распределением электронной плотности, а именно пар бензол–гексан и диэтиловый эфир–пентан, привело к следующим выводам. Отмечено значительное уменьшение величин разности энергии Гиббса $-\Delta(\Delta G^0)$ и теплоты Δq для вышеупомянутых пар соединений после модифицирования поверхности, что связано с замещением и экранированием силанольных групп поверхности неполярными привитыми группами (табл. 4). Самые низкие значения $-\Delta(\Delta G^0)$ и Δq наблюдаются на октильной фазе С8 с плотнейшим привитым слоем, близким к теоретически возможному (табл. 1). Увеличение полярности СЗТMS по сравнению с С8 соответствует большему числу остаточных силанольных групп на СЗТMS, не вступивших в

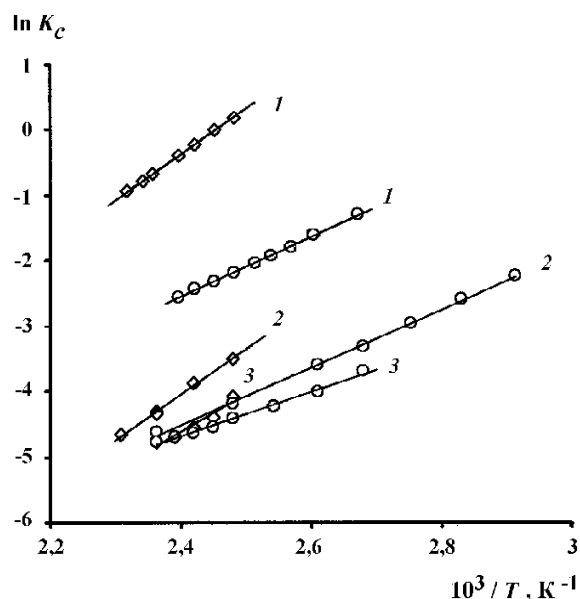


Рис. 2. Зависимости $\ln K_C$ от обратной температуры для диэтилового эфира (ромбики) и бензола (кружки) на SiO₂ (1), TMS (2), СЗТMS (3)

Таблица 4

Разности значений энергии адсорбции Гиббса $\Delta(\Delta G^0)$ ($T = 403$ К) и теплот Δq для бензола и гексана, а также для диэтилового эфира и пентана (все величины в кДж/моль)

Адсорбат	Бензол–гексан		Диэтиловый эфир–пентан	
	$\Delta(\Delta G^0)$	Δq	$\Delta(\Delta G^0)$	Δq
SiO ₂	3,6	8	14	33
TMS	1,4	6	5	30
СЗТМС	0,46	2	3,2	23
С8	0,25	0	0,58	19

Таблица 5

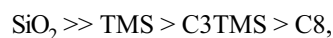
Индексы Ковача I при температурах 403 и 423 К и их разница $\Delta = I(423 \text{ К}) - I(403 \text{ К})$ на образцах TMS и СЗТМС

Адсорбат	TMS			СЗТМС		
	403	423	$-\Delta$	403	423	$-\Delta$
Бензол	689	674	15	627	623	4
Толуол	798	783	15	732	745	-13
Этилбензол	899	888	11	830	841	-11
Диэтиловый эфир	817	735	82	697	601	96
2-Метилпропанол-2	1028	982	46	909	780	129
Этиацетат	1001	920	81	858	751	107
Ацетон	987	886	101	861	747	114
Метилэтилкетон	1031	962	69	883	782	101
Ацетонитрил	936	892	44	861	796	65

реакцию с модификатором. При более высокой плотности прививки модификатора на TMS наличие разветвленных и сравнительно длинных цепей с триметилсилильными группами на СЗТМС в сравнении с короткими привитыми радикалами на TMS в большей степени способствует уменьшению пространственной доступности остаточных силанольных групп для адсорбции бензола и диэтилового эфира.

Значения вкладов специфического взаимодействия в энергию Гиббса ΔG^{sp} на исследованных образцах приведены на рис. 3. Как и следовало ожидать, модифицирование поверхности кремнезема привело к существенному уменьшению $-\Delta G^{sp}$ соединений, спо-

собных к электростатическому взаимодействию и к образованию сильных водородных связей, причем роль специфических взаимодействий в адсорбции снижается в ряду:



что хорошо согласуется с оценкой полярности образцов путем сравнения разностей ТХА для пар бензол–гексан и диэтиловый эфир–пентан. Например, для ацетонитрила $-\Delta G^{sp}$ уменьшается при переходе от SiO₂ к модифицированному кремнезему TMS и далее к СЗТМС от 18 до 11 и 10 кДж/моль соответственно, а на С8 составляет 7 кДж/моль.

В работе проведен анализ зависимостей вкладов специфических взаимодействий ΔG^{sp} от эмпирических параметров растворителей (в нашем случае тестовых соединений), донорных чисел DN , предложенных Гутманом [13] и характеризующих донорную способность растворителя. Можно отметить, что на всех модифицированных образцах тенденции в изменении ΔG^{sp} с DN подобны исходному кремнезему. Это, по нашему мнению, отражает степень участия остаточных силанольных групп на поверхности ХМК в адсорбционном процессе. Вклад специфических взаимодействий в адсорбцию на TMS выше, чем на СЗТМС, хотя и много меньше, чем на исходной матрице. В целом полученные данные говорят о том, что длинные октильные цепи в образце С8 заметно снижают доступность остаточных гидрофильных центров для адсорбции по сравнению с триметилсилильными покрытиями (рис. 3). Среди азот- и кислородсодержащих соединений самые малые значения

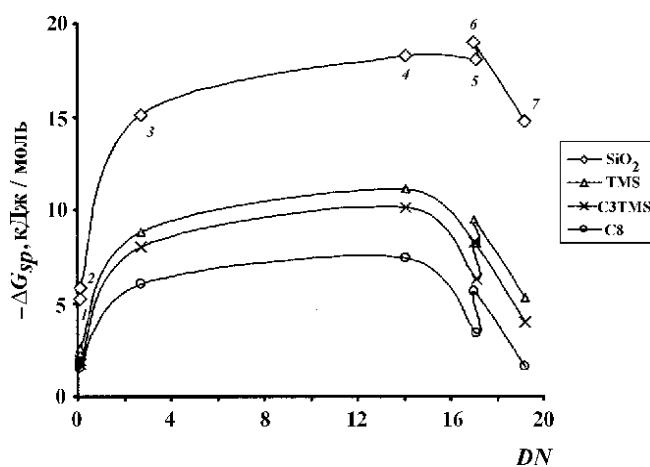


Рис. 3. Зависимости вкладов специфического взаимодействия в адсорбцию ΔG_{sp} при 403 К от донорных чисел DN [13] для исследованных образцов и адсорбатов: 1 – бензол, 2 – толуол, 3 – нитрометан, 4 – ацетонитрил, 5 – этилацетат, 6 – ацетон, 7 – диэтиловый эфир

$-\Delta G^{sp}$ получены для диэтилового эфира, несмотря на большое число DN . Это можно объяснить, если учесть, что дипольный момент молекулы диэтилового эфира ($\mu = 1,1$ Д), определяющий величину энергии ориентационных взаимодействий, много меньше, чем других тестовых соединений (например, μ (CH_3CN) = 3,9 Д). Следовательно, уменьшение энергии адсорбции за счет уменьшения вклада ориентационных взаимодействий компенсирует рост энергии адсорбции за счет образования сильных водородных связей атома кислорода в молекуле эфира с силанольными группами. Поскольку система индексов удерживания Ковача относится к наиболее распространенному способу оценки условной полярности неподвижных фаз [14,15], в работе были рассчитаны величины I на кремнеземах с триметилсилильным покрытием при 403 и 423 К (табл. 5).

В полном согласии с приведенными выше данными значения I уменьшаются при переходе от TMS к

C3TMS. Повышение температуры измерений приводит к снижению I для всех адсорбатов, за исключением толуола и этилбензола на C3TMS независимо от природы привитого слоя, поскольку с ростом температуры энергия водородных связей всегда уменьшается [16]. Интересно, что на C3TMS степень снижения значений I выше, чем на TMS. Можно предположить, что с ростом температуры увеличивается конформационная подвижность гибких и сравнительно длинных привитых групп в образце C3TMS, что способствует более эффективному экранированию остаточных силанольных групп носителя.

Таким образом, несмотря на меньшую концентрацию привитых групп в образце C3TMS по сравнению с TMS появление двух дополнительных метильных групп в молекуле модификатора и удлинение привитой цепи приводит к получению покрытия, более эффективно экранирующему остаточные силанольные группы кремнезема.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия привитых поверхностных соединений. М., 2003.
2. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. Киев, 1991.
3. Тарасевич Ю.И. // Рос. хим. журн. (Ж. Рос. хим. О-ва им. Д.И. Менделеева). 1995. **39**. С. 52.
4. Tarasevich Yu.I., Zhukova A.I., Aksenenko E.V., Bondarenko S.V., Nazarenko O.V. // Adsorpt. Sci. Technol. 1993. **10**. P. 147.
5. Chen W., Fadeev A.Y., Hsieh M. Ch., Oener D., Youngblood J., McCarthy T.J. // Langmuir. 1999. **15**. P. 3395.
6. Roshchina T.M., Shonia N.K., Kazmina A.A., Gurevich K.B., Fadeev A.Y. // J. Chromatogr. A. 2001. **931**. P. 119.
7. Рощина Т.М., Шония Н.К., Зубарева Н.А., Фадеев А.Ю. // ЖФХ. 2003. **77**. С. 1650.
8. Киселев А.В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М., 1986.
9. Mohamed N.B., Alessadro G. // Interfacial phenomena in chromatography. Surfactant science series. N.Y.; Basel; Marcel, 1999. **80**. P. 41.
10. Киселев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М., 1967.
11. Vidal A., Papirer E., Jiao W.M., Donnet J.B. // Chromatographia. 1987. **23**. P. 121.
12. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных молекул. М., 1972.
13. Gutmann V. // Electrochim. Acta. 1976. **21**. P. 661.
14. Сутина В.П. Насадочные колонки для газовой хроматографии. М., 1975.
15. Березкин В.Г. // ЖФХ. 2000. **74**. С. 521.
16. Кокунова Е.Ю., Ланин С.Н., Никитин Ю.С., Шония Н.К. // ЖФХ. 1993. **67**. С. 1680.

Поступила в редакцию 14.12.06

ADSORPTION OF ORGANIC COMPOUNDS VAPORS ON SILICAS WITH THREEMETHYLSILYL LAYER

T.M. Roshchina, T.A. Kuznetsova, M.S. Lagutova, A.M. Tolmachiov

(Division of Physical Chemistry)

The adsorption of different classes of organic compounds vapors on modified silicas with silanes included threemethylsilyl groups : $(\text{CH}_3)_3\text{SiI}-(\text{TMS})$ and $(\text{CH}_3)_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}$ (C3TMS) is investigated. The influence of the nature of adsorbate and bonded groups on the thermodynamic parameters of the adsorption is studied. It is shown, that modifying of a surface leads to sharp decreasing Henry constants for n -alkanes adsorption equilibrium in comparison with an initial matrix, and the contribution of specific interactions to the adsorption, estimated by different methods, on sample TMS is greater than on C3TMS.