

УДК 541.183+678.84+543.632.562

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ МІСТКОВИХ ПОЛІСІЛСЕСКВІОКСАНОВИХ КСЕРОГЕЛІВ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ АМІННИМИ ГРУПАМИ

Вступ

При одержанні золь-гель методом полісилоксанових ксерогелів з монофункціональним поверхневим шаром найчастіше використовуються двокомпонентні системи, в яких один компонент, тетраалкоксилан $\text{Si}(\text{OR})_4$, відіграє роль структуруючого агента, а другий – триалкоксилан типу $(\text{RO})_3\text{SiR}'$ – є носієм функціональної групи (R') [1, 2]. Проте, останнім часом з'явився новий клас речовин – місткові полісілсесквіоксани (МПС), особливістю яких є наявність в їх каркасі містка (спейсера) органічної природи, зв'язаного ковалентним зв'язком з двома (або більше) атомами кремнію (наприклад, $\equiv\text{O}_2\text{Si-R}''\text{-SiO}_2\equiv$, де R'' - органічний місток) [3-5]. Зрозуміло, що в такому випадку за рахунок природи містка можуть з'являтися додаткові можливості при структуроутворенні. Так, наприклад, при використанні аліфатичних містків, змінюючи кількість атомів карбону в ланцюзі, можна впливати на величину питомої поверхні одержаних ксерогелів. Крім того, просторова орієнтація спейсерів може суттєво впливати і на можливість конденсації силанольних груп, які утворюються під час гідролізу алкоксисилільних груп біс(триалкоксиланів). Отже, природа та геометрія спейсерів, що визначають ступінь поліконденсації ксерогелів, можуть суттєво впливати не тільки на пористу структуру ксерогелів, а також і на будову їх поверхневого шару.

Раніше нами було розроблено методики синтезу аміновмісних ксерогелів з використанням 1,2-біс(триетоксисиліл)етану (БТЕСЕ) або 1,4-біс(триетокси-силіл)бензолу (БТЕСБ) та аміновмісних алкоксиланів, вивчено будову одержаних ксерогелів, встановлено параметри їх пористої структури і термічну стійкість [6, 7]. Методами ІЧ та ^{29}Si CP/MAS ЯМР спектроскопії було показано, що синтезовані МПС ксерогелі, крім введених в процесі одержання аміногруп, містять і залишкові силанольні групи, що не вступили в реакцію конденсації. Однак, проведені дослідження [6, 7] не дають відповіді на питання щодо доступності цих функціональних груп для адсорбційних і хімічних взаємодій. Метою даної роботи є вивчення адсорбційних властивостей аміновмісних полісілсесквіоксанових ксерогелів по відношенню до молекул різної електронної будови та визначення реакційної здатності залишкових гідроксильних груп на їх поверхні.

Експериментальна частина

Відповідно до поставленої задачі нами була вивчена адсорбція молекул н-гексану, триетиламіну (ТЕА) та оцтової кислоти (ОК) аміновмісними зразками МПС ксерогелів. В табл. 1 наведено деякі умови їх синтезу, природу спейсера та значення величин адсорбції для досліджуваних молекул. Наявність у зразках відмінних за хімічними властивостями функціональних груп створює передумови для вияву ними специфічних адсорбційних взаємодій стосовно молекул різної електронної будови.

Таблиця 1

Умови синтезу та адсорбційні властивості аміновмісних полісілсесквіоксанових ксерогелів

Зразок	Спейсер	Функціональна група	Співвідношення компонентів	Час старіння, діб	Забарвлення ксероф (см ³ /г*10 ⁻¹) при P/P _с =0.2		
					н-гексан	ТЕА	Оцтова кислота
1	-C ₂ H ₄ -	-(CH ₂) ₃ NH ₂	4:1	30	1.4	2.8	2.6
2	-C ₂ H ₄ -	-(CH ₂) ₃ NH ₂	2:1	30	1.8	3.1	3.8
3	-C ₂ H ₄ -	=[(CH ₂) ₃] ₂ NH	4:1	30	2.1	3.7	3.3
4	-C ₂ H ₄ -	-(CH ₂) ₃ NH(CH ₂) ₂ NH ₂	4:1	30	1.9	3.0	3.8
5	-C ₆ H ₄ -	-(CH ₂) ₃ NH ₂	4:1	14	3.6	5.7	4.8
6	-C ₆ H ₄ -	-(CH ₂) ₃ NH ₂	2:1	14	3.0	4.4	4.8

Дослідження проводили у ваговій вакуумній адсорбційній установці з пружинними вагами типу Мак-Бена-Бакра (коефіцієнт спіралей становив 1.3-2.4 мг/мм). Нами були виміряні ізотерми адсорбції парів н-гексану, ТЕА і ОК при 20° С. Відомо, що молекули н-гексану адсорбуються за рахунок дисперсійних сил, триетиламін проявляє електронодонорні властивості й здатний утворювати водневі зв'язки з гідроксильними групами, а оцтова кислота може взаємодіяти як з аміногрупами, так і з $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ групами кремнезему. Одержані результати представлені на рис. 1, а в табл. 1 наведено величини адсорбції парів вищевказаних речовин при відносному тиску $P/P_s = 0.2$, коли активні центри поверхні заповнені адсорбованими молекулами. У процесі синтезу вивчалися природа містка, співвідношення реагуючих компонентів і час старіння гелю (див. табл.1). Кожний з цих факторів впливав як на формування структури гелю, так і на співвідношення функціональних груп у поверхневому шарі зразків. Розглянемо, як ці зміни відображаються на адсорбційних властивостях одержаних ксерогелів. На рис. 1, як приклад, наведено ізотерми адсорбції вищевказаних адсорбатів для двох зразків 1 і 2, що відрізняються тільки співвідношенням вихідних компонентів (табл. 1). Слід зазначити, що ізотерми адсорбції н-гексану для всіх досліджуваних об'єктів розташовуються значно нижче, ніж ізотерми адсорбції ТЕА та ОК. Це вказує на те, що активні центри (силанольні й аміногрупи) знаходяться на поверхні ксерогелів і доступні для адсорбційних взаємодій з триетиламіном та оцтовою кислотою.

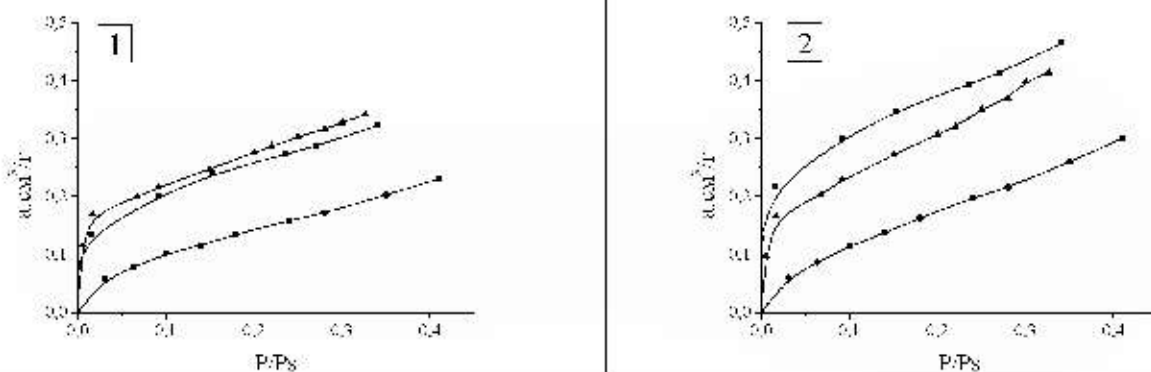


Рис. 1. Ізотерми адсорбції для зразків 1 і 2 (—○— гексан, —■— оцтова кислота, —▲— триетиламін)

Так, у випадку зразка 1 (з етиленовим містком і співвідношенням вихідних компонентів 4:1) величина адсорбції ТЕА більша, ніж для ОК (при однакових значеннях відносних тисків), у той час як для зразка 2 (співвідношення вихідних компонентів 2:1) спостерігається протилежний ефект – величина адсорбції оцтової кислоти більше, ніж триетиламіну. Аналогічна картина спостерігається й у випадку адсорбентів з феноленовим містком (зразки 5 і 6). Вочевидь, зі збільшенням відносного вмісту структуруючого агента БТЕСЕ (або БТЕСБ) на поверхні ксерогелів зростає кількість незконденсованих силанольних груп, що сприяє підвищенню величин адсорбції ТЕА в порівнянні з ОК.

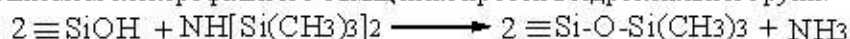
Якщо ж порівнювати адсорбційні властивості зразків 1, 3 і 4, що відрізняються тільки будовою аміногруп, то найбільший вміст силанольних груп спостерігається у зразка 3 (ізотерма адсорбції ТЕА розташовується вище, ніж ОК). Для зразка 4, де функціональна група в поверхневому шарі містить додаткове NH -утрупування, ізотерма адсорбції оцтової кислоти розташована вище, ніж для зразків 1 і 3, і вище, ніж для ТЕА.

З табл. 1 видно, що час старіння гелю впливає на адсорбційні властивості ксерогелів. Так, при однакових співвідношеннях вихідних компонентів збільшення часу старіння від 14 діб (зразок 6) до 30 діб (зразок 7) сприяє конденсації більшої кількості силанольних груп, що веде до зменшення адсорбції ТЕА останнім зразком.

Отже, встановлено, що силанольні й аміногрупи розташовуються на поверхні синтезованих ксерогелів і доступні для адсорбційних взаємодій, а порядок розташування ізотерм адсорбції триетиламіну та оцтової кислоти відносно ізотерми адсорбції н-гексану визначається природою превалюючих функціональних (аміно- або силанольних) груп у поверхневому шарі ксерогелю.

Для визначення реакційної здатності $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ груп було вивчено їх взаємодію з 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазаном (ГМДС) для зразків 1 і 5 відповідно з етиленовим і феноленовим містками. З літератури [8-10] відомо, що силанольні групи кремнезему взаємодіють з молекулами ГМДС у

відносно м'яких умовах (20-150°C) з утворенням триметилсилільних (ТМС) груп. Взаємодія здійснюється за механізмом електрофільного заміщення протона гідроксильної групи.



Для визначення кількості прищеплених груп реакцію проводили при 150°C в вакуумній адсорбційній установці з пружинними кварцовими вагами (коефіцієнт спіралі становив $k=2.92$ мг/мм) [11], а ступінь заміщення $\equiv\text{Si-OH}$ груп на $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ контролювали методом ІЧ спектроскопії. Розрахунки показали, що кількість прищеплених триметилсилільних груп для зразка з етиленовим містком становить 0.73 ммоль/г, а з феноленовим – 1.38 ммоль/г. На рис. 2. представлено ІЧ спектри зразків 1 і 5 до й після реакції з ГМДС.

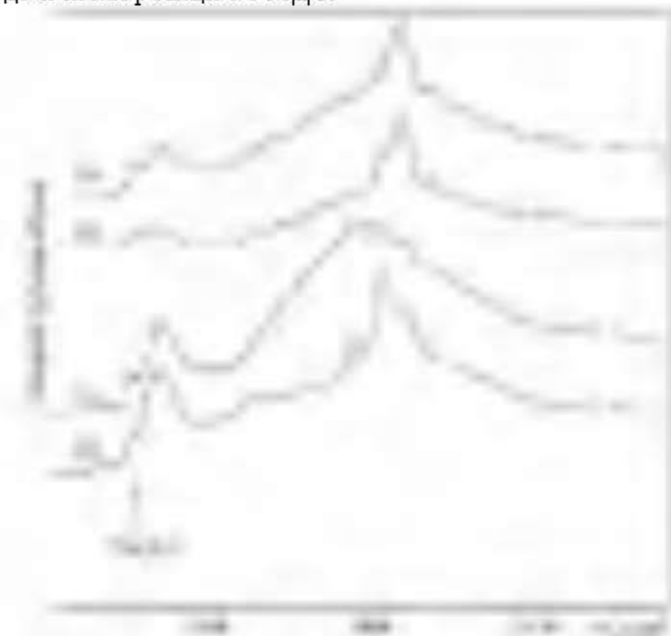


Рис. 2. ІЧ спектри зразків 1 (-C₂H₄-/-NH₂ = 4:1) (1а, б) і 5 (-C₆H₄-/-NH₂ = 4:1) (2а, б): а – до модифікування ГМДС, б – після модифікування

Результати ІЧ спектроскопії свідчать, що не всі гідроксильні групи вступають у хімічну взаємодію з ГМДС (смуга поглинання при 3730 см⁻¹ повністю не зникає). Слід зазначити, що у випадку зразка з феноленовим спейсером прищеплюється значно більша кількість ТМС груп, ніж у випадку зразка з етиленовим містком. Аналіз ²⁹Si CP/MAS ЯМР спектрів цих же зразків підтвердив, що в процесі структуроутворення зразка 5 кількість гідроксильних груп, що приймають участь у формуванні кремнеземного каркасу, менша, ніж для зразка 1.

Висновки

Дослідження адсорбції парів електронодонорних (ТЕА) і протонодонорних (ОК) молекул, а також н-гексану МПС ксерогелями, які містять силанольні та амінні групи, показали, що функціональні групи знаходяться на поверхні адсорбентів і доступні для адсорбційних взаємодій з вищевказаними молекулами. Порядок розташування ізотерм адсорбції триетиламіну й оцтової кислоти стосовно ізотерм адсорбції н-гексану визначається природою превалюючих (аміно- або силанольних) груп на поверхні ксерогелів. Вивчено реакційну здатність гідроксильних груп на поверхні МПС ксерогелів методами ІЧ спектроскопії та гравіметрії. Показано, що більша частина силанольних груп взаємодіє з молекулами 1,1,1,3,3,3-гексаметилдисилазану, однак повного заміщення $\equiv\text{Si-OH}$ груп на $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ не спостерігається.

І.В.М. висловлює вдячність INTAS (грант 04-83-2630) за фінансову підтримку.

РЕЗЮМЕ

Досліджено хімічну природу поверхні та адсорбційні властивості аміновмісних полісилесквіоксанових ксерогелів. Встановлено доступність функціональних груп для специфічних адсорбційних взаємодій з молекулами різної електронної будови. Показано зв'язок специфічних адсорбційних властивостей функціалізованих місткових полісилесквіоксанів з природою превалюючих груп на поверхні.

РЕЗЮМЕ

Исследована химическая природа поверхности и адсорбционные свойства аминоксодержащих полисилсесквиоксанных ксерогелей. Установлена доступность функциональных групп для специфических адсорбционных взаимодействий с молекулами различного электронного строения. Показана связь специфических адсорбционных свойств функционализированных мостиковых полисилсесквиоксанов с природой преобладающих групп на поверхности.

SUMMARY

The chemical nature of a surface and the adsorption properties of amino-containing polysilsesquioxane xerogels have been investigated. Availability of functional groups for specific adsorption interactions with molecules of a various electronic structure has been established. Correlation between the specific adsorption properties of functionalized bridged polysilsesquioxanes and the nature of prevailing groups on a surface has been shown.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zub Yu.L., Parish R.V. Functionalized Polysiloxane Sorbents: Preparation, Structure, Properties and Use. // *Stud. Surf. Sci. Catal.*-1996.-V. 99.-P.285-299.
2. Avnir D., Klein L.C., Levy D., Schubert U., and Wojcik A.B., The Chemistry of Organic Silicon Compounds, Ed. Z.Rappoport and Y.Apeloig, Wiley, NY., 1998.V. 2.-P.2317.
3. Loy D.A., Shea K.J. Bridged Polysilsesquioxanes. Highly Porous Hybrid Organic-Inorganic Materials // *Chem. Rev.*-1995.-95.-P.1431-1442
4. Bridged Polysilsesquioxanes. Molecular-Engineering Nanostructured Hybrid Organic-Inorganic Materials / Shea K.J., Moreau J., Loy D.A., Corriu R.J.P., Boury B. // *Functional Hybrid Materials*, P.Gomez-Romero, C.Sanchez (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2004.-P.50-85.
5. Corriu R.J.P., Leclercq D. Recent development of molecular chemistry for sol-gel processes // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*-1996.-35.-P.1420-1436.
6. Bridged Polysilsesquioxane Xerogels Functionalized by Amine- and Thiol- Groups: Synthesis, Structure, Adsorption Properties / Dabrowski A., Barczak M., Stolyarchuk (Shvaykovska) N.V., Melnyk I.V., Zub Yu.L. // *Adsorption*.-2005.-№11.-P.501-517.
7. Новые аминоксодержащие адсорбенты на основе мостиковых полисилсесквиоксанов / Чуйко А.А., Столярчук Н.В., Мельник И.В., Дабровский А. // *Доп. НАН України*.-2005.-№ 2.-С.117-122.
8. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. - Киев: Наук. Думка, 1991.-264 с.
9. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Химические свойства. Применение / Под общ. ред. Б.Н. Ласконина.-М.: Атомиздат, 1977.-304 с.
10. Чуйко.О.О. Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. - Киев: Наукова думка, 1992.-248 с.
11. Сахаров А.И. Весы в физико-химических исследованиях. - М.: Наука, 1968.-230 с.

Поступило до Редакції 18.05.2006 р.

В.А. Копілевич, Д.А. Саеченко, Л.В. Войтенко
Національний аграрний університет, м. Київ

УДК 546.185:546.47'56'732

ПОДВІЙНІ АКВААМІНОФОСФАТИ КУПРУМУ (II)-ЦИНКУ

Фосфати купруму і цинку знаходять широке застосування в каталізі, як антикорозійні засоби, у складі мікроелементних добавок для мінерального живлення рослин [1-3]. Науковий та практичний інтерес представляє синтез гідратованих фосфатів d-елементів, що містять координований до йону металу аміак [4-8].

Метою даної роботи є одержання акваамінофосфатів купруму(II)-цинку та вивчення їх фізико-хімічних властивостей.

Експериментальна частина

Подвійні акваамінофосфати купруму(II)-цинку отримували методом висолювання їх з водно-аміачних розчинів органічним агентом - ацетоном [4]. Як вихідні реагенти використовували механічну суміш фосфатів міді(II) та цинку, синтезованих за методиками [7], концентрований (23-25 мас %) водний розчин аміаку. Синтез об'єктів дослідження проводили наступним чином. Механічну суміш фосфатів міді(II) та цинку із заданим мольним співвідношенням Cu:Zn розчиняли повністю в