



УДК 541.183.183.7

Количественное описание влияния плотности силанольного покрова на кислотно-основные свойства 3-аминопропилсиликагелей

Шаров А.В., Морозова Т.В., Ковяткин Я.В., Филистеев О.В.

ФГБОУ ВПО «Курганский государственный университет», Курган

Поступила в редакцию 25.12.2015 г.

С применением эмпирических уравнений описано влияние мольной доли силанольных групп в поверхностном слое модифицированного силикагеля на исправленные коэффициенты равновесия основной диссоциации привитых аминопропильных групп с учетом островковой топографии привитого слоя. Выявлено, что для прогнозирования протолитических свойств необходимо знать содержание силанольных групп на поверхности чистого силикагеля и плотность прививки модификатора.

Ключевые слова: рК-спектроскопия, исправленный коэффициент равновесия, островковая топография, модифицированный силикагель

Quantitative description of silanol cover influence on the 3-aminopropyl silica gel acid-base properties

Sharov A.V., Morozova T.V., Kovyatkin Y.V., Filisteev O.V.

Kurgan State University, Kurgan

In the present study we reviewed the prediction of the graft on silica 1-aminopropan protolytic properties. The investigation purpose is the searching of correlations between the starting silica silanol cover composition and concentration and the graft aminopropyl protolytic properties. This material was chosen as a model because of synthesis simplicity, a well-established structure, the possibility of a clean surface obtaining.

We used a set of well-known experimental techniques, such as thermogravimetric analysis, nitrogen sorption-desorption, potentiometric titration. To differentiate the active surface sites of the modified silica we used a simple and well-proven method of pK-spectroscopy. The algorithm of method, based on the overdetermined system of equations solution, is implemented in a package Mathematica 10. DTG-curves decomposed into Gaussian using its own algorithm, implemented in VBA.

View of the samples pK-spectra is consistent with the known concept of graft groups insular topography. It was found that the laws of insular graft topography formation depends on the ratio of terminal and related hydrogen-bonded silanol groups number on silica surface. Grafted amine protolytic properties may be described in the using the method of the full content, providing a surface layer as a solution phase. The silanol groups mole fraction inside and outside of the islets in the surface layer affects the graft aminopropyl strength as a base. The surface layer of silica as a mesoporous sorbent is limited to a monolayer of the solvent. We found empirical equations to link the starting silica silanol groups concentration and the surface area with corrected coefficients of graft aminopropyl dissociation equilibrium inside and outside of the islets.

For preliminary calculation needs to know the surface area and the silanol groups (including terminal) concentration on the starting silica surface.

Keywords: pK-spectroscopy, corrected equilibrium coefficient, insular topography, modified silica, properties prediction.

Введение

Одной из актуальных задач в химии поверхности сорбентов является прогнозирование их сорбционных свойств. Для предварительной оценки эффективности модифицированного сорбента или планирования эксперимента важен поиск связи между строением поверхности исходного материала и сорбционными характеристиками модифицированного. В качестве объектов для поиска таких закономерностей хорошо подходят модифицированные силикагели как материалы с хорошо изученной поверхностью, возможностью синтеза чистых образцов.

Нами использован модифицированный аминопропильными группами силикагель. В источниках литературы имеются подробные сведения о его синтезе, топографии привитых групп, их взаимодействии с силанольными группами, протолитических свойствах [1-4]. В [3] указывается на то, что отличия свойств аминов, привитых к силикагелю, от гомогенных аналогов обуславливаются влиянием поверхностных силанольных групп. Это делает данный объект подходящим для формулирования основных принципов прогнозирования свойств модифицированного сорбента на основании данных об исходном силикагеле и свойств модификатора в водном растворе.

В настоящей работе предпринята попытка поиска корреляций между характеристиками силанольного покрова, пористости чистых силикагелей и протолитическими свойствами модифицированных силикагелей.

Эксперимент

Использовали промышленные силикагели марок КСКГ и КСМГ, а также, силикагель, полученный в лаборатории кислотным гидролизом тетраэтоксисилана (ЗГ). Удельную поверхность и эффективный радиус пор (таблица 1) определяли многоточечным методом БЭТ на приборе Autosorb IQ. Концентрацию силанольных групп определяли разложением пиков на кривой ДТГ силикагеля на гауссовы составляющие. Для этого использовали собственный алгоритм, основанный на методе покоординатного спуска и реализованный в виде макроса для MS Excel в Visual Basic for Application. Адекватность работы алгоритма проверяли на образцах с известными механизмами термодеструкции. Правильной считали аппроксимацию с наименьшими отклонениями экспериментальных точек от расчетных. Кривые получали на синхронном термическом анализаторе системы Paulik-Paulik-Erdey. Число обрабатываемых точек на одной кривой ДТГ – около 400.

Таблица 1. Некоторые характеристики исходных силикагелей

Образец	Удельная поверхность, м ² /г	Эффективный диаметр пор, нм	Силанольные группы, мкмоль/м ²	Терминальные силанольные группы, мкмоль/м ²
КСКГ	255	13	8.6±0.8	1.8±0.4
КСМГ	507	3.2	7.7±0.7	1.2±0.3
ЗГ	455	4.5	8.1±0.8	1.4±0.3

Прививку аминопропильных групп осуществляли по известной методике пропиткой силикагелей из раствора 3-аминопропилтриэтоксисилана в обезвоженном толуоле при различных температуре и времени контакта [5]. Для удаления

этоксигрупп полученные сорбенты после промывки толуолом и высушивания кипятили в воде. Содержание аминного азота определяли по методу Кьельдаля. Всего исследовано 26 образцов модифицированного силикагеля с плотностью прививки аминогрупп от 0.31 до 3.14 мкмоль/м².

Кривые потенциометрического титрования суспензий сорбента в 0.1 М хлориде калия 0.05 М соляной кислотой получали в динамическом режиме при регистрации рН иономером «Эксперт 001». Измерения проводились при температуре 298 К, Количество точек на кривых титрования: 30-50.

Для обработки кривых титрования применяли численный метод рК-спектроскопии. Метод позволяет преобразовать экспериментальные точки кривых титрования в так называемый рК-спектр, представляющий собой зависимость мольной доли кислотных или основных групп от исправленных коэффициентов равновесия диссоциации. Таким образом, рК-спектроскопия дает полную информацию о кислотно-основных свойствах исследуемых образцов. Для преобразования кривых титрования в рК-спектры использовали известное выражение [6]:

$$\frac{m(HCl) + 10^{pH-14} - 10^{-pH}}{mb} = \sum_{i=1}^n \frac{\alpha_i}{1 + 10^{p\tilde{K}bi + pH - 14}} \quad (1)$$

где $m(HCl)$, mb – общие молярности титранта и основных аминогрупп соответственно в каждой точке кривой титрования; n – число типов основных групп; $p\tilde{K}bi$ – показатели исправленных коэффициентов равновесия основной диссоциации поверхностных групп.

Уравнение (1) решали способом составления переопределенной системы, в которой число уравнений ($n+1$) равно числу экспериментальных точек. Величины $p\tilde{K}bi$ задавали в виде ряда длиной n . Систему решали относительно α_i нелинейным МНК, накладывая на корни условия неотрицательности. Вычисления осуществляли в пакете Mathematica 10. Адекватность алгоритма оценивали способами имитационного моделирования кривых титрования и титрования растворов смесей слабых кислот и оснований.

Обсуждение результатов

На рис. 1 показаны примеры рК-спектров аминопропилсиликагелей, полученных нами. Их форма и закономерности поведения согласуются с данными, представленными ранее другими авторами [4]. Наблюдается два пика соответствующих наличию двух оснований, различающихся по силе. Увеличение плотности прививки аминопропильных групп ведет к увеличению исправленных коэффициентов основной диссоциации.

Упомянутые закономерности хорошо согласуются с представлениями об островковой топографии привитых групп. Аминопропильные группы, находящиеся внутри и снаружи островков, обладают разной основностью, вследствие влияния на них различного количества силанольных гидроксидов.

Для количественного описания влияния воспользовались основными постулатами метода полного содержания [7]. В рамках данного подхода поверхностный слой можно рассматривать как отдельную фазу, объем которой зависит от площади поверхности сорбента и толщины слоя. Для мезопористых сорбентов, к которым относятся и исследуемые силикагели, толщину сорбционного слоя ограничивают емкостью монослоя [7]. Таким образом, привитые группы можно

рассматривать как растворенное вещество, а другие поверхностные группы и монослой молекул воды – как влияющую среду.

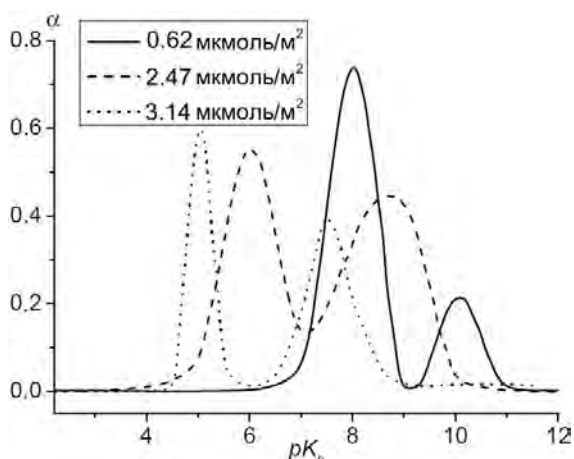


Рис. 1. Вид рК-спектров силикагеля КСКГ с привитыми аминопропильными группами

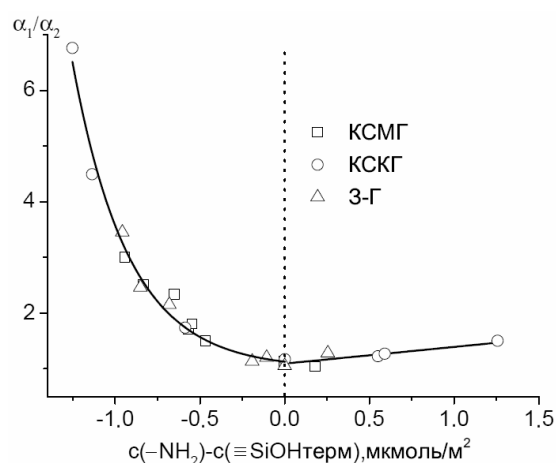
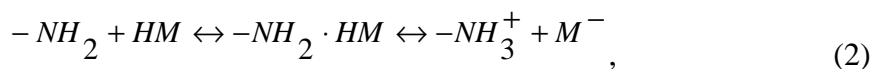


Рис. 2. Связь общей концентрации аминопропильных групп с соотношением высот пиков на рК-спектрах соответствующих образцов

Равновесие, протекающее в адсорбционном слое, в соответствии с общепринятой схемой диссоциации оснований, представляется в виде:



где HM – протонный растворитель, находящийся в поверхностном слое (силанольные группы и монослой воды); $-NH_2$ – аминогруппа аминопропила; $-NH_2 \cdot HM$ – ассоциат между аминогруппами и растворителем.

В качестве стандартного состояния выбрали состояние адсорбционного слоя, в котором отсутствуют силанольные группы, а концентрация аминогрупп предельно мала. При введении силанольных групп в поверхностный слой коэффициенты активности $\gamma_0(-NH_2)$ и $\gamma_0(-NH_3^+)$ определяются различием энергий сольватации в среде HM при наличии и отсутствии силанольных групп. Энергия сольватации недиссоциированных аминогрупп напрямую связана с прочностью ассоциата $-NH_2 \cdot HM$ в уравнении, следовательно, с составом растворителя HM . Увеличение содержания кислотных силанольных групп в составе HM ведет к увеличению прочности ассоциата $-NH_2 \cdot HM$ и большему отличию $\gamma_0(-NH_2)$ от нуля.

Величина $\lg \gamma_0(-NH_3^+)$ зависит от диэлектрической проницаемости растворителя HM , на которую с большой долей вероятности оказывает влияние наличие различных групп в адсорбционном слое. Данных, напрямую указывающих на влияние плотности силанольного покрова на диэлектрическую проницаемость поверхностной воды, нам обнаружить не удалось. Однако ряд экспериментальных данных по растворам [8] указывает на прямую, в определенных пределах, зависимость $\lg \gamma_0$ от мольной доли одного из растворителей. Таким образом, весьма

вероятно существование прямой зависимости исправленных коэффициентов равновесия от мольной доли силанольных групп в адсорбционном слое.

Для учета различий в кислотно-основных свойствах разных типов привитых групп построили зависимости соотношения долей групп, обладающих исправленными коэффициентами равновесия $p\tilde{K}_{b1}$ и $p\tilde{K}_{b2}$ от их плотности прививки. Полученные зависимости характеризуются минимумом в точке, соответствующей содержанию терминальных (не связанных водородной связью друг с другом) силанольных групп каждого типа исследуемых силикагелей. На рис. 2 видно, что при совмещении минимумов таких зависимостей для разных силикагелей они приобретают одинаковый вид.

Левая ветвь полученной кривой описывается экспоненциальным уравнением вида:

$$a = 0.13e^{-3.01b} + 1.01 \quad (3)$$

Правая ветвь графика аппроксимирована линейным уравнением:

$$a = 0.42b + 1.01 \quad (4)$$

Исходя из имеющихся экспериментальных данных, определить физический смысл коэффициентов уравнений (3) и (4) представляется затруднительным. Можно лишь утверждать, что вид графика связан с закономерностями формирования островков при заполнении поверхности аминогруппами. Так, в первую очередь, образуются более сильные основные центры. Исходя из опыта исследования хемосорбции на кремнеземной поверхности, их образование объясняется взаимодействием АПТЭС с терминальными силанольными группами [9]. Привитые аминопропильные группы создают условия для взаимодействия АПТЭС с соседними группами. До достижения некоторой критической величины плотности прививки, которая для каждого силикагеля соответствует концентрации терминальных групп, наблюдается быстрый рост количества более слабых основных центров.

Мольные доли силанольных групп, действующих внутри и снаружи островков, определяли по формулам (5) и (6).

$$x_1 = \frac{\varphi \cdot c(\equiv SiOH) - c(-NH_2)}{\varphi \cdot c(\equiv SiOH)}, \quad (5)$$

$$x_2 = \frac{(1 - \varphi) \cdot c(\equiv SiOH)}{(1 - \varphi) \cdot c(\equiv SiOH) + c(-NH_2)}, \quad (6)$$

где x_1 и x_2 – мольные доли силанольных групп, действующих на аминогруппы внутри и снаружи островков; $c(\equiv SiOH)$ – содержание силанольных групп на поверхности чистого силикагеля, мкмоль/м², $c(-NH_2)$ – содержание аминопропильных групп на поверхности аминированного силикагеля, мкмоль/м², φ – доля поверхности, занимаемая островками.

Зависимость исправленных коэффициентов основности от рассчитанных мольных долей представлена на рис. 3. Как и следовало ожидать, точки аппроксимируются прямыми линиями. Доля поверхности, занятой островками, в формулах (5) и (6) определялась путем последовательного подбора, начиная от 0 с шагом 0.01. Критерием остановки итераций являлось совпадение свободных членов в уравнениях прямых, описывающих точки на рис. 3, с точностью до 0.01. Для всех образцов доля получилась равной 0.52 ± 0.20 . Как видно из уравнений (7) и (8), описывающих прямые на рис. 2., в выбранном стандартном состоянии pK_b близко к табличному значению для водного раствора пропиламина, равному 3.47 [10].

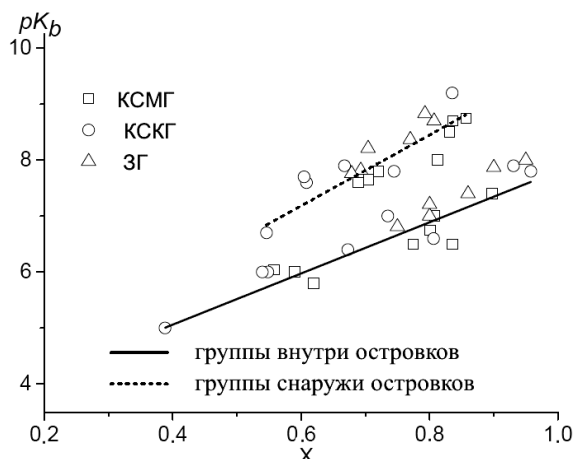


Рис. 3. Влияние мольной доли силанольных групп, находящихся внутри и снаружи островков, на исправленный коэффициент равновесия основной диссоциации привитого аминопропила

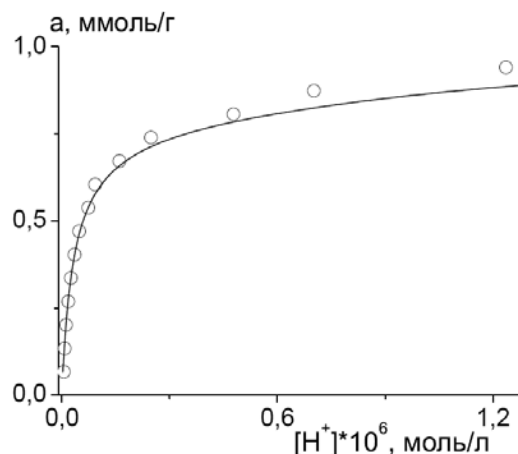


Рис. 4. Расчетная (линия) и экспериментальная (точки) изотерма адсорбции ионов водорода на образце аминопропилсиликагеля с $c(-NH_2)=0.52$ мкмоль/м²

$$p\tilde{K}_{b1} = 4.57x_1 + 3.23 \quad (7)$$

$$p\tilde{K}_{b2} = 6.32x_2 + 3.39 \quad (8)$$

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные параметры протолитических равновесий при апробации предложенной модели

$c(-NH_2)$, мкмоль/м ²	Расчет				Эксперимент			
	$p\tilde{K}_{b1}$	$p\tilde{K}_{b2}$	α_1	α_2	$p\tilde{K}_{b1}$	$p\tilde{K}_{b2}$	α_1	α_2
0.52	6.43	8.70	0.77	0.23	6.50	8.75	0.70	0.30
0.64	6.12	8.48	0.60	0.40	6.00	8.50	0.64	0.36
1.21	5.83	7.56	0.50	0.50	5.80	7.80	0.53	0.47

Воспользовавшись представленными уравнениями, рассчитали $p\tilde{K}_{b1}$ и $p\tilde{K}_{b2}$, α_1 и α_2 образцов модифицированных силикагелей, полученных в лаборатории (для не модифицированного силикагеля $S_{уд}=473$ м²/г, общее содержание силанольных групп – 8.1 мкмоль/м², терминальных групп – 1.3 мкмоль/м²). Результаты представлены в таблице 2, расчетная и экспериментальная изотермы сорбции ионов водорода на одном из образцов, полученные решением уравнения (1) относительно pH , показаны на рис. 4.

Заключение

В рамках проведенного исследования показано, что для силикагелей, размер пор которых лежит в области мезопор, показатели исправленных коэффициентов равновесия основной диссоциации привитых аминопропильных групп линейно связаны с концентраций силанольных групп внутри и снаружи островков.

Полученные эмпирические уравнения содержат коэффициенты, позволяющие определить исправленные коэффициенты равновесия основной диссоциации привитого аминопропила. В качестве исходных данных используются удельная поверхность и содержание силанольных групп для чистых силикагелей, содержание аминопропильных групп для модифицированных силикагелей, константа

основности пропиламина в водном растворе. Определенные в работе коэффициенты позволяют рассчитать вид изотерм сорбции ионов водорода.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Плюснину П.Е. за помощь в определении характеристик пористости образцов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 14-43-00017
p_урал_a*

Список литературы

1. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. // *Журн. физ. химии*. 1981. Т. 55. № 5. С. 1352-1354.
2. Большух Ю.Н. // *Наноструктурное материаловедение*. 2011. № 2. С. 44-62.
3. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. // *Адсорбция и адсорбенты*. 1984. Вып. 12. С. 33-39.
4. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков, Фолио, 2000, 294 с.
5. Koopal L.K., Yang Y., Minnaard A.J. // *Coll. and Surf.* 1998. Vol. 141. pp. 385-395.
6. Гармаш А.В. // *Журн. аналит. химии*. 1998. Т. 53. № 4. С. 411-417.
7. Толмачев А.М. Адсорбция газов, паров и растворов. Москва, Издательская группа «Граница», 2012, 241 с.
8. Парфенюк В.И. Дисс. докт. хим. наук. Иваново. 2000. 189 с.
9. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. М. Наука. 1972. 459 с.
10. Справочник химика. Т. 3. Под ред. Никольского Б.П. Ленинград. Химия. 1965. 1008 с.

References

1. Kudryavtsev G.V., Lisichkin G.V., *Zhurn. fiz. khimii*, 1981, Vol. 55, No 5, pp. 1352-1354.
2. Bol'bukh Yu.N., *Nanostruktornoe materialovedenie*, 2011, No 2, pp. 44-62.
3. Kudryavtsev G.V., Lisichkin G.V., *Adsorbtsiya i adsorbenty*, 1984, Vol. 12, pp. 33-39.
4. Kholin Yu.V. *Kolichestvennyi fiziko-khimicheskii analiz kompleksobrazovaniya v rastvorakh i na poverkhnosti khimicheskii modifitsirovannykh kremnezemov: sodержatel'nye modeli, matematicheskie metody i ikh prilozheniya*, Khar'kov, Folio, 2000, 294 p.
5. Koopal L.K., Yang Y., Minnaard A.J., *Coll. and Surf.*, 1998, Vol. 141, pp. 385-395.
6. Garmash A.V., *Zhurn. analit. Khimii*, 1998, Vol. 53, No 4, pp. 411-417.
7. Tolmachev A.M., *Adsorbtsiya gazov, parov i rastvorov*. Moskva, Izdatel'skaya gruppy «Granitsa», 2012, 241 p.
8. Parfenyuk V.I., Diss. dokt. khim. nauk., Ivanovo, 2000, 189 p.
9. Kiselev A.V., Lygin V.I., *Infrakrasnye spektry poverkhnostnykh soedinenii*, Moskva, Nauka, 1972, 459 p.
10. *Spravochnik khimika*, Vol. III. Pod red. Nikol'skogo B.P. Leningrad, Khimiya, 1965. 1008 p.

Шаров Артем Владимирович – к.х.н., декан факультета естественных наук Курганского государственного университета, Курган

Морозова Тамара Васильевна – студент кафедры физической и прикладной химии факультета естественных наук Курганского государственного университета, Курган

Ковяткин Ярослав Викторович – студент кафедры физической и прикладной химии факультета естественных наук Курганского государственного университета, Курган

Филистеев Олег Владимирович – к.х.н., доцент, проректор по инновационному развитию Курганского государственного университета, Курган

Sharov Artyom V. – PhD in Chemistry, dean of natural sciences faculty, Kurgan State University, Kurgan, sharow84@gmail.com

Morozova Tamara V. – student of physical and applied chemistry department of natural sciences faculty, Kurgan State University, Kurgan

Kovyatkin Yaroslav V. – student of physical and applied chemistry department of natural sciences faculty, Kurgan State University, Kurgan

Filisteev Oleg V. – PhD in Chemistry, vice-rector on innovation development of Kurgan State University, Kurgan