

УДК 543.544.33 + 544.723.23

С. Ю. Кудряшов, М. Ю. Павлов, К. А. Копытин, Л. А. Онучак

**АДСОРБЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ГРАФИТИРОВАННЫХ
САЖАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ МОНОСЛОЯМИ ПОЛЯРНЫХ
АНИЗОМЕТРИЧНЫХ МОЛЕКУЛ**

**ADSORPTION OF ORGANIC SUBSTANCES ON CARBON BLACKS,
MODIFIED BY MONOLAYERS OF POLAR ANISOMETRIC MOLECULES**

Самарский государственный университет, кафедра общей химии и хроматографии,
443011 Самара, ул. акад. Павлова, д. 1
E-mail: kstasu@mail.ru, onuchak@ssu.samara.ru

Газохроматографическим методом измерены термодинамические характеристики адсорбции органических соединений на углеродном адсорбенте Carborack Y (CpY) до и после нанесения на его поверхность мономолекулярного слоя тетракис(додеканоилокси)гидрохинона (ТДГХ). Проведено сопоставление адсорбционных свойств адсорбента CpY / ТДГХ и графитированной сажи, модифицированной нематическим краун-эфиром. Показано, что нанесение на углеродную подложку монослоев полярных модификаторов приводит к возникновению специфических межмолекулярных взаимодействий «полярный адсорбат – адсорбент». На рассмотренных модифицированных адсорбентах селективно адсорбируются изомерные ксилолы, последовательность, в которой возрастают константы Генри (мета- → пара- → орто-), свидетельствует о том, что молекулы модификаторов образуют на углеродных подложках ориентационно упорядоченные монослои.

Ключевые слова: газо-адсорбционная хроматография, модифицированные углеродные адсорбенты, взаимодействия «адсорбат – адсорбент».

Thermodynamic characteristics of adsorption of organic compounds on carbon adsorbent Carborack Y (CpY) before and after drawing a monomolecular layer of tetrakis(dodecanoyloxy)hydroquinone (TDHQ) on its surface are measured by gas chromatographic method. Adsorption properties of CpY / TDHQ and graphitized thermal carbon black modified by nematic crown-ether are compared. It is shown that drawing of monolayers of polar modifiers on a carbon substrate leads to occurrence of specific intermolecular interactions «polar adsorbat – adsorbent». Isomeric xylenes are selectively adsorbed on the considered modified adsorbents. The sequence, in which Henry's constants increase (meta- → para- → ortho-), testifies that molecules of the modifiers form orientation ordered monolayers on carbon substrates.

Key words: gas-solid chromatography, modified carbon adsorbents, «adsorbat – adsorbent» interactions.

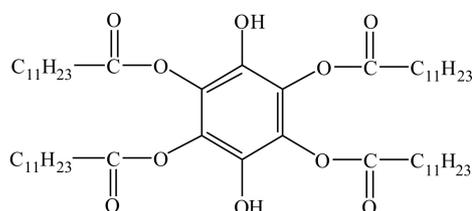
Для разделения смесей органических соединений методом газо-адсорбционной хроматографии нужны адсорбенты с определенной способностью к тем или иным видам межмолекулярных взаимодействий с адсорбатами, имеющие однородную поверх-

ность при не слишком высокой энергии адсорбции компонентов разделяемой смеси, определенную пористую структуру, а также механически прочные гранулы. Поскольку ассортимент адсорбентов, пригодных для практического применения в газовой хроматографии, не так широк, как ассортимент неподвижных жидких фаз, важной задачей является направленное изменение их адсорбционных свойств, а также увеличение степени однородности поверхности, для чего применяют адсорбционное модифицирование поверхности твердого тела небольшими количествами малолетучих жидкостей [1]. В качестве модификаторов могут быть использованы различные вещества, в том числе с анизометричными молекулами, например, мезогены каламитного типа. Если мезогенный модификатор наносится на графитоподобную подложку, то вытянутая форма его молекул способствует ориентационной упорядоченности монослоев [2 – 8].

Целью данной работы являлось газохроматографическое изучение адсорбции паров органических соединений различной полярности на углеродном адсорбенте Carborack Y (СpY) до и после нанесения на его поверхность мономолекулярного слоя *тетракис*(додеканоилокси)гидрохинона (ТДГХ), а также сопоставление адсорбционных свойств модифицированного адсорбента СpY / ТДГХ со свойствами исследованной ранее графитированной термической сажи, модифицированной монослоем нематического краун-эфира.

Экспериментальная часть

Газохроматографический эксперимент проводили на хроматографе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором. Исследовали углеродный адсорбент Carborack Y (Supelco Inc., USA) с удельной поверхностью $\sim 25 \text{ м}^2/\text{г}$ до и после модифицирования мономолекулярным слоем *тетракис*(додеканоилокси)гидрохинона (ТДГХ):



Модификатор синтезирован в НИИ наноматериалов Ивановского государственного университета и предоставлен для исследования д.х.н. О. Б. Акоповой. На поверхность адсорбента его наносили из раствора в хлороформе в количестве, необходимом для формирования плотного мономолекулярного слоя (с учетом 20 % избытка для компенсации возможных потерь при нанесении). Количество модификатора определяли, исходя из величины посадочной площадки молекулы – максимальной площади ее проекции на плоскость, составившей 400 \AA^2 . Исходным и модифицированным адсорбентами заполняли стеклянные колонки длиной 1 м и внутренним диаметром 3 мм.

На основании экспериментальных данных рассчитывали константы Генри адсорбции по формуле:

$$K_{1,c} = V_S^T = \frac{(t_R - t_M) \cdot F_{P,T_c}}{w_S \cdot S_{\text{д\ddot{a}}}}, \quad (1)$$

где t_R – время удерживания исследуемого вещества; t_M – время удерживания несорбирующегося вещества; w_S – масса адсорбента; $S_{\text{д\ddot{a}}}$ – удельная поверхность адсорбента

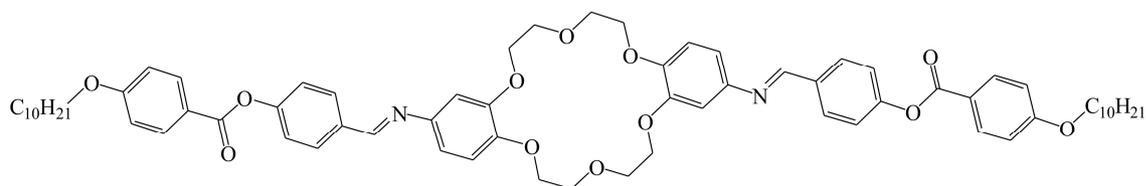
(расчеты проводили, предполагая, что удельная поверхность адсорбента при нанесении модификатора не изменяется), F_{p,T_c} – объемная скорость газа-носителя, приведенная к температуре колонки и усредненному по длине колонки давлению, для определения которой использовали метод «холодной» градуировки [9].

Термодинамические характеристики адсорбции определяли на основании соотношения:

$$\ln K_{1,c} = \frac{B}{T} + A = \frac{\bar{q}_{dif,1}}{RT} + \frac{\Delta\bar{S}_{1,c}^o}{R} + 1, \quad (2)$$

где $\bar{q}_{dif,1}$ – дифференциальная молярная теплота адсорбции; $\Delta\bar{S}_{1,c}^o$ – изменение стандартной молярной энтропии при переходе адсорбата из состояния идеального газа в адсорбированное состояние при предельно малом заполнении поверхности.

Графитированная термическая сажа Sterling МТ (с удельной поверхностью $7,6 \text{ м}^2/\text{г}$), модифицированная монослоем нематического краун-эфира 4,5'-бис(4-децилоксибензоилоксибензилиденамино)добензо-18-краун-6 (ДАДБ-18-К-6)



была исследована ранее [10, 11].

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены построенные на основании экспериментальных данных температурные зависимости констант Генри адсорбции алканов и бутанолов на модифицированном адсорбенте $\text{SrY} / \text{ТДГХ}$ в сопоставлении с аналогичными зависимостями для исходного адсорбента SrY .

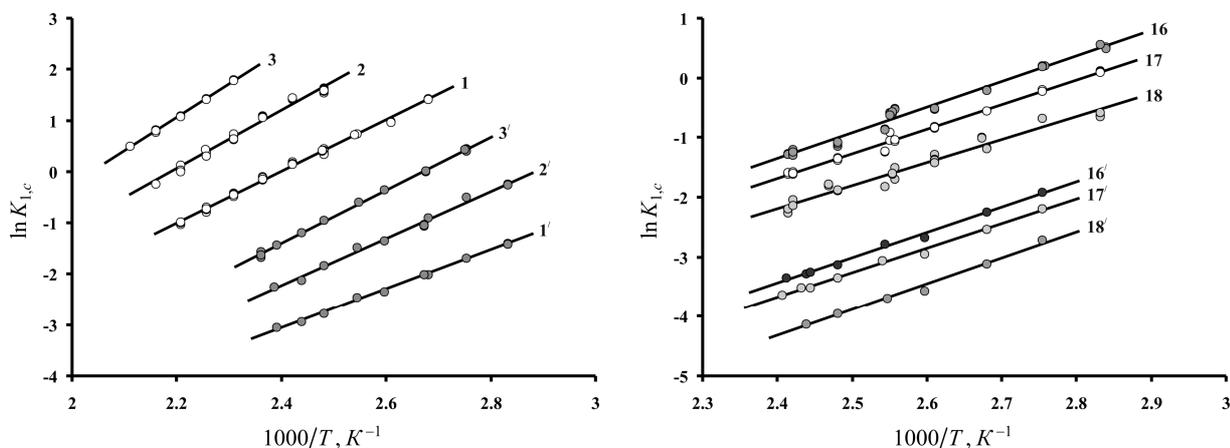


Рис. 1. Температурные зависимости констант Генри адсорбции алканов и бутанолов на адсорбентах SrY (1 – 3, 16 – 18) и $\text{SrY} / \text{ТДГХ}$ (1' – 3', 16' – 18'); нумерация прямых соответствует нумерации адсорбатов в табл. 1

При переходе от исходного адсорбента к модифицированному наблюдается уменьшение $K_{1,c}$ (аналогично и для остальных исследованных адсорбатов). Этот эффект имеет место при модифицировании углеродных адсорбентов, если молекулы модификатора образуют плотные монослои, хорошо экранирующие поверхность углеродной подложки [2 – 8]. При этом в случае углеводов уменьшение $K_{1,c}$ в целом выражено сильнее, чем в случае спиртов.

Рассчитанные для исходного адсорбента CrY на основании температурных зависимостей констант Генри термодинамические характеристики адсорбции (табл. 1) $\bar{q}_{dif,1}$ и $\Delta\bar{S}_{1,c}^0$ хорошо согласуются с литературными данными (табл. 2). Теплоты адсорбции соединений различной полярности на адсорбенте CrY возрастают пропорционально росту полярности их молекул (рис. 2), как и в случае адсорбции на однородной плоской поверхности ГТС [1, 12, 13].

Отклонение экспериментальных теплот адсорбции от линии, проведенной по точкам для алканов, в целом невелико и связано с тем, что теплоты адсорбции зависят не только от размеров, но и от пространственного строения молекул. Так, плоские и вытянутые молекулы адсорбируются на плоской поверхности лучше, чем менее плоские (например, для бензола по сравнению с циклогексаном теплота адсорбции на CrY больше на ~ 7 кДж/моль, притом, что полярность молекулы бензола меньше). Также закономерно уменьшаются теплоты адсорбции спиртов по мере увеличения степени разветвленности углеводородного радикала.

Для описания адсорбции на поверхности ГТС используется модель идеального двумерного газа. Предполагается, что молекула адсорбата при переходе в адсорбированное состояние теряет одну поступательную степень свободы (делокализованная адсорбция). Если считать, что колебательные и вращательные степени свободы при переходе в адсорбированное состояние не затрагиваются, то можно получить соответствующее выражение для изменения энтропии [25, 26], записав его следующим образом:

$$-\Delta\bar{S}_{1,c}^0 = 65.27 + 4.157 \ln(MT), \quad (3)$$

где M – молярная масса адсорбата (г/моль), T – температура (К).

Из рис. 3, на котором представлена зависимость изменения энтропии от $\ln M$, видно, что экспериментальные данные для адсорбента CrY в целом не противоречат модели идеального двумерного газа. При постоянной температуре $\Delta\bar{S}_{1,c}^0$ возрастает по абсолютной величине с ростом молярной массы адсорбатов, как и следует из уравнения (3). Вместе с тем, поступательные степени свободы молекул при адсорбции не исчезают полностью, а вырождаются в колебания перпендикулярно поверхности адсорбента, возможна также локализация адсорбированных молекул [23], т. е. ограничение свободы поступательного движения вдоль поверхности, вызванное ее химической и геометрической неоднородностью. В первом случае $\Delta\bar{S}_{1,c}^0$ уменьшается, а во втором – увеличивается по абсолютной величине. Близость экспериментальных и рассчитанных значений изменения энтропии при адсорбции на ГТС может быть следствием того, что колебания центра масс молекулы и локализация адсорбции компенсируют друг друга. Из рис. 3 видно, что локализация адсорбции в случае адсорбента CrY не носит четко выраженного систематического характера. Во всяком случае, она не проявляется для молекул небольших размеров, а также полярных молекул, чувствительных к наличию на поверхности даже сравнительно небольшого количества полярных функциональных групп. Таким образом, можно утверждать, что поверхность адсорбента CrY в достаточной степени химически и геометрически однородна, а сам он близок по свойствам к графитированным сажам.





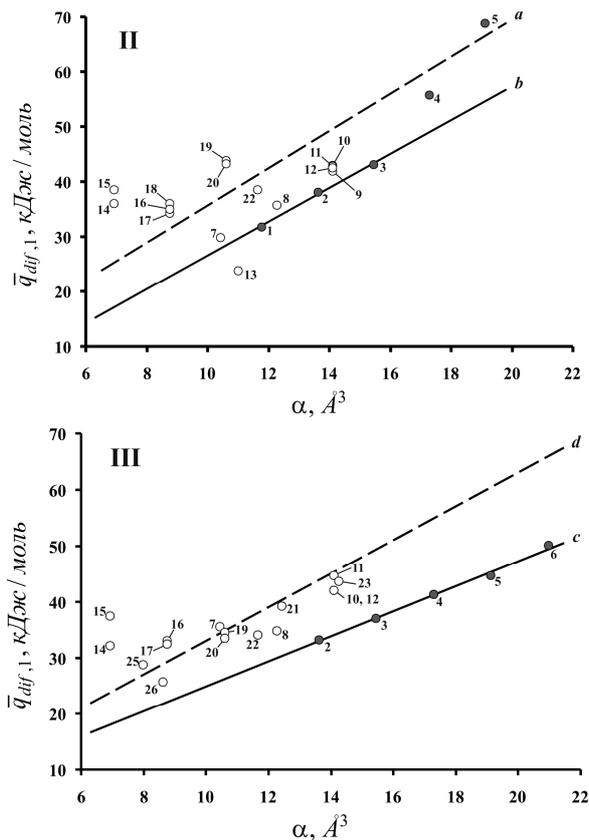


Рис. 2. Зависимости теплот адсорбции от поляризуемости молекул исследованных соединений: I – SrY, II – SrY / ТДГХ, III – Sterling / ДАДБ-18-К-6, нумерация точек соответствует нумерации адсорбатов в табл. 1, прямые *a* и *b* проведены по точкам для гексана, гептана и октана, прямая *c* – по точкам для алканов с гептана по ундекан, прямая *d* соответствует литературным значениям теплот адсорбции алканов на ГТС [12]

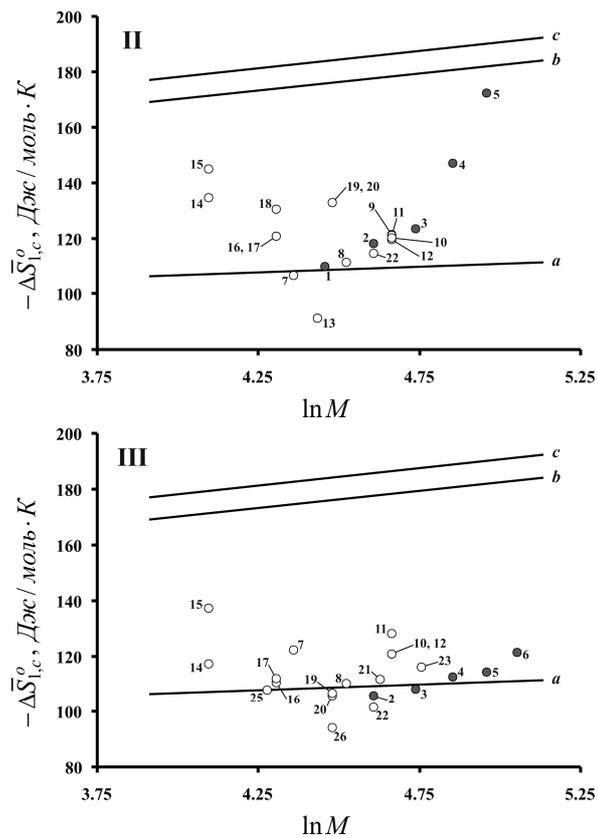


Рис. 3. Зависимости изменения энтропии при адсорбции от молярной массы адсорбатов: I – SrY, II – SrY / ТДГХ, III – Sterling / ДАДБ-18-К-6, нумерация точек соответствует нумерации адсорбатов в табл. 1, прямая *a* соответствует уравнению (3) при $T=400\text{ K}$, прямые *b* и *c* – уравнению (4) при той же температуре и $a_m=28,2\text{ \AA}^2$ и $74,9\text{ \AA}^2$ соответственно

Теплоты адсорбции углеводородов при нанесении на поверхность SrY монослоя ТДГХ уменьшаются, а в случае спиртов в зависимости от размеров и строения углеводородного радикала либо возрастают (пропанола, 2-метилпропанол-2), либо практически не изменяются (2-метилпропанол-1), либо слабо уменьшаются (бутанол-1). По-видимому, при адсорбции неполярных молекул играет роль наличие на поверхности SrY монослоя модификатора, экранирующего поверхность, а в случае спиртов – полярность его молекул. На специфический характер адсорбции спиртов указывает также тот факт, что их теплоты адсорбции на SrY / ТДГХ выше теплот адсорбции алканов при одинаковой поляризуемости (рис. 2), что особенно заметно в случае пропанолов. Аналогичное поведение короткоцепочечных спиртов было обнаружено при исследовании сорбционных свойств ГТС, модифицированной ДАДБ-18-К-6, когда при адсорбции небольших по размерам полярных молекул происходит их включение в макроциклическую полость с образованием комплексов «гость – хозяин». Взаимодействие полярных молекул адсорбатов с молекулами ТДГХ не приводит к комплексам включения, однако большая по сравнению с краун-эфиром полярность центрального фрагмента (вследствие

наличия гидроксильных групп) способствует в случае ТДГХ более сильным взаимодействиям «полярный адсорбат – модификатор». Исключение составляет циклогексанол, теплота адсорбции которого заметно меньше, чем для других спиртов. По-видимому, циклическое неплоское строение его молекулы создает стерические препятствия для реализации взаимодействий с центральным полярным фрагментом молекул модификатора, чего не наблюдается в случае сажи, модифицированной ДАДБ-18-К-6.

Интересно также отметить, что теплоты адсорбции аренов на СрУ / ТДГХ близки к теплотам адсорбции алканов, а на Sterling / ДАДБ-18-К-6 – к теплотам адсорбции спиртов. Что касается циклогексана, то его теплота адсорбции на СрУ / ТДГХ как и на исходном адсорбенте заметно меньше, чем у бензола и алкана с той же поляризуемостью. Еще одна особенность адсорбента СрУ / ТДГХ заключается в нелинейном характере зависимости $\bar{q}_{dif,1}$ от α в ряду алканов, причем монотонный рост $\bar{q}_{dif,1}$ нарушается при переходе от октана к нонану. При этом теплоты адсорбции алканов на Sterling / ДАДБ-18-К-6, как видно из рис. 2, дают линейную зависимость от поляризуемости без такой аномалии. Возможно, причиной этого является то, что углеводороды, в том числе алканы, адсорбируются преимущественно теми участками поверхности, на которых сосредоточены алкильные цепи молекул ТДГХ, причем их размеры и размеры молекул нонана и декана близки.

Анализируя экспериментальные значения изменения энтропии (табл. 1, рис. 3), можно отметить, что взаимодействие полярных молекул спиртов (особенно пропанолов) с центральным полярным фрагментом молекулы ТДГХ приводит к локализации адсорбции и соответственно к высоким абсолютным значениям $\Delta\bar{S}_{1,c}^{\circ}$, причем степень локализации в случае СрУ / ТДГХ несколько выше, чем в случае Sterling / ДАДБ-18-К-6. При полной локализации адсорбции справедливо следующее выражение для изменения энтропии [27, 28]:

$$-\Delta\bar{S}_{1,c}^{\circ}(\text{эиэ}) = 17.72 + 12.47 \ln(MT) + 8.314 \ln(a_m), \quad (4)$$

где a_m – площадь поверхности адсорбента (Å^2), приходящаяся на одну адсорбированную молекулу (посадочная площадка молекулы).

Значения a_m известны более или менее надежно для некоторых веществ при адсорбции на ГТС [12, 29]. Так, для пропанола-1 $a_m = 28,2 \text{ Å}^2$, а для декана $74,9 \text{ Å}^2$. Если принять эти значения как крайние (минимальное и максимальное) и условно считать, что при изменении молярной массы в некотором ряду адсорбатов ориентация их молекул относительно поверхности адсорбента не меняется, т. е. остается постоянной посадочная площадка a_m , то можно получить соответствующие теоретические зависимости изменения энтропии от $\ln M$, указывающие ориентировочно диапазон, в котором может лежать эта величина при полной локализации адсорбции (рис. 3). Видно, однако, что даже для сильно адсорбируемых соединений (пропанол-2 на обоих модифицированных адсорбентах, нонан и декан на СрУ / ТДГХ) эти значения изменения энтропии не достигаются. Таким образом, в случае обоих модифицированных адсорбентов поступательные степени свободы адсорбированных молекул полностью, по-видимому, не утрачиваются.

Изучение адсорбции изомерных ксилолов показало, что адсорбент СрУ обладает *para-мета-*, но не проявляет *орто-пара-*селективности, не отличаясь в этом отношении от ГТС. Напротив, модифицированный адсорбент СрУ / ТДГХ селективно адсорбирует все изомеры ксилола, причем последовательность, в которой возрастают константы Генри (*мета-* → *пара-* → *орто-*), характерна для адсорбентов, модифицированных умеренно-полярными мезогенами каламитного типа. Таким образом, можно предполо-

жить, что молекулы ТДГХ располагаются на поверхности углеродной подложки таким образом, что их вытянутые боковые заместители ориентированы друг относительно друга и образуют упорядоченную структуру, близкую к структуре монослоев каламитных мезогенов, несмотря на то, что мезоморфных свойств у объемной фазы ТДГХ обнаружено не было. Межмолекулярные взаимодействия «модификатор – модификатор» вследствие образования водородных связей между молекулами ТДГХ на углеродной подложке также способствуют увеличению степени упорядоченности монослоя. При этом численные значения селективности адсорбции $\alpha_{(1/2)}$ на CpY / ТДГХ довольно высоки и мало меняются при изменении температуры (рис. 4). Селективные свойства адсорбента Sterling / ДАДБ-18-К-6 хотя и проявляются, но выражены в меньшей степени, чем у адсорбента CpY / ТДГХ.

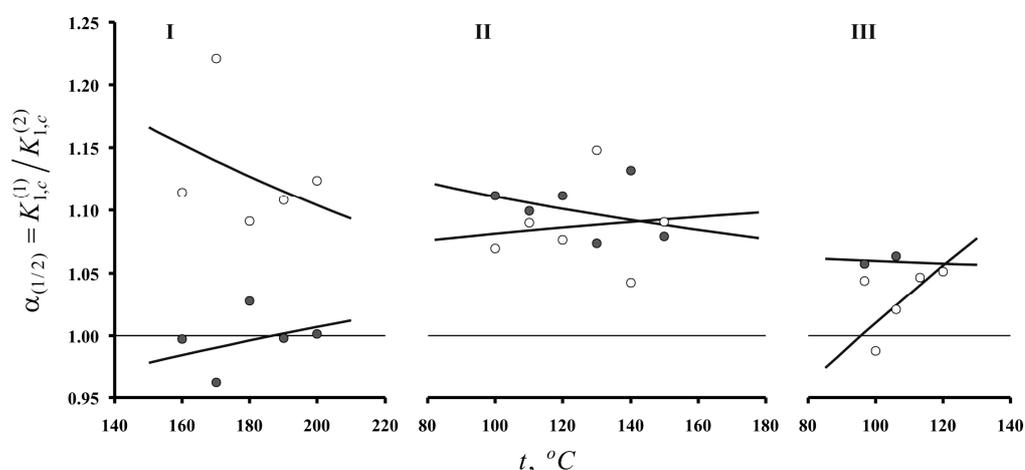


Рис. 4. Зависимости селективности адсорбции изомерных ксилолов от температуры; точки – отношение экспериментальных значений констант Генри при одной и той же температуре (темные – *орто*-ксилол / *пара*-ксилол, светлые – *пара*-ксилол / *мета*-ксилол), линии – отношение констант Генри, рассчитанных по соответствующим уравнениям температурных зависимостей:

I – CpY , II – CpY / ТДГХ, III – Sterling / ДАДБ-18-К-6

Таким образом, модифицирование поверхности углеродного адсорбента монослоем анизометричных полярных молекул ТДГХ приводит к ее экранированию, что выражается в уменьшении констант Генри для всех исследованных соединений по сравнению с исходным адсорбентом CpY . Адсорбция спиртов на поверхности CpY / ТДГХ носит специфический характер за счет взаимодействия их молекул с центральными полярными фрагментами молекул модификатора. Межмолекулярные взаимодействия «адсорбат – модификатор» проявляются сильнее при небольших размерах углеводородного радикала (пропанола). Аналогичная закономерность была обнаружена ранее при изучении адсорбента Sterling / ДАДБ-18-К-6. Молекулы спиртов, адсорбированные на CpY / ТДГХ, частично локализованы, причем степень локализации несколько выше, чем при адсорбции на Sterling / ДАДБ-18-К-6. Локализация адсорбции наблюдается также для нонана и декана, что согласуется с повышенными значениями их теплот адсорбции на CpY / ТДГХ. Последовательность, в которой возрастают константы Генри адсорбции изомерных кси-

лолов (*мета-* → *пара-* → *орто-*), косвенно свидетельствует об ориентационной упорядоченности молекул ТДГХ в монослое. По-видимому, вытянутые боковые заместители образуют структуру, близкую к структуре монослоев каламитных мезогенов, причем упорядоченности монослоя способствуют межмолекулярные взаимодействия «модификатор – модификатор» (за счет водородных связей).

Список литературы

1. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. М. : Высшая школа, 1986. 360 с.
2. Nazarova V. I., Shcherbakova K. D., Shcherbakova O. A. // J. Chromatogr. 1992. Vol. 600. P. 59.
3. Назарова В. И., Щербакова К. Д., Щербакова О. А. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 10. С. 2041.
4. Назарова В. И., Щербакова К. Д. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 67. № 11. С. 2063.
5. Онучак Л. А., Лапшин С. В., Кудряшов С. Ю. и др. // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 62.
6. Онучак Л. А., Лапшин С. В. // Вестник СамГУ. Спец. выпуск. 2002. С. 137.
7. Лапшин С. В., Кудряшов С. Ю., Онучак Л. А., Ступникова Ю. Г. // Вестник СамГУ. Второй спец. выпуск. 2003. С. 135.
8. Кудряшов С. Ю., Кураева Ю. Г., Онучак Л. А. // Журн. физ. химии. 2006. Т. 80. № 7. С. 1268.
9. Кудряшов С. Ю., Арутюнов Ю. И., Онучак Л. А. // Журн. физ. химии. 2007. Т. 81. № 1. С. 107.
10. Онучак Л. А., Лапшин С. В., Кудряшов С. Ю., Аконова О. Б. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 75. № 5. С. 943.
11. Лапшин С. В. Дис. ... канд. хим. наук. Самара, 2004.
12. Авгуль Н. Н., Киселев А. В., Пошкус Д. П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М. : Химия, 1975. 384 с.
13. Киселев А. В., Пошкус Д. П., Яшин Я. И. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии. М. : Химия, 1986. 272 с.
14. Белякова Л. Д., Киселев А. В., Ковалева Н. В. // Журн. физ. химии. 1966. Т. 40. № 7. С. 1494.
15. Киселев А. В., Мигунова И. А., Яшин Я. И. // Журн. физ. химии. 1968. Т. 42. № 5. С. 1235.
16. Elkington P. A., Curthoys G. // J. Phys. Chem. 1969. Vol. 73. № 7. P. 2321.
17. Давыдов В. Я., Рощина Т. М., Филатова Г. Н., Хрусталева Н. М. // Журн. физ. химии. 1996. Т. 70. № 10. С. 1857.
18. Kalashnikova E. V., Kiselev A. V., Makogon A. M., Shcherbakova K. D. // Chromatographia. 1975. Vol. 8. № 8. P. 399.
19. Киселев А. В., Полотнюк Е. Б., Щербакова К. Д. // Докл. АН СССР. 1982. Т. 266. № 4. С. 892.
20. Kalashnikova E. V., Kiselev A. V., Petrova R. S. и др. // Chromatographia. 1979. Vol. 12. № 12. P. 799.
21. Киселев А. В., Кузнецов А. В., Филатова И. Ю., Щербакова К. Д. // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. № 5. С. 1272.
22. Калашникова Е. В., Лопаткин А. А. // Вестник Моск. ун-та. Сер. 2: Химия. 1998. Т. 39. № 6. С. 375.

- ~~~~~
23. *Калашикова Е. В., Лопаткин А. А.* // Изв. АН. Сер. хим. 1997. № 12. С. 2173.
 24. *Kiselev A. V., Markosyan D. L.* // Chromatographia. 1983. Vol. 17. № 10. P. 526.
 25. *Лопаткин А. А.* // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 916.
 26. *Лопаткин А. А.* // Росс. хим. журн. 1996. Т. 40. № 2. С. 5.
 27. *Резников С. А.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 2. С. 382.
 28. *Ягодовский В. Д.* Статистическая термодинамика в физической химии. М. : БИНОМ, Лаборатория знаний, 2005. 495 с.
 29. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М. : Мир, 1984. 310 с.

Поступила в редакцию 28.10.2009 г.