УДК 544.543.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2020.1.7

АДСОРБИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТОГО ПОЛИМЕРА, МОДИФИЦИРОВАННОГО СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ РТСДА

© Ю. Ю. Гайнуллина*, В. Ю. Гуськов, Д. В. Тимофеева

Бакирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: umashkova@mail.ru

Изучена адсорбция органических молекул на поверхности пористого полимерного сорбента, модифицированного супрамолекулярной структурой РТСДА. Исследованы термодинамические параметры адсорбции, оценены вклады межмолекулярных взаимодействий в энергию Гельмгольца адсорбции. Показано, что образующаяся на поверхности супрамолекулярная структура РТСДА способна к «размерным» эффектам, соответствующим размеру молекулярного «окна» около 7-8 Å. Полярность поверхности модифицированного сорбента составляет 32.5. Адсорбцию на поверхности определяет энтальпийный фактор.

Ключевые слова: РТСДА, супрамолекулярная структура, газовая хроматография, полярность, «размерный» эффект, адсорбция.

Введение

Одной из задач нанотехнологий является – разработка и регулирование одно- и многокомпонентных супрамолекулярных самоорганизаций на поверхностях. Интенсивные исследования сосредоточены на супрамолекулярной самосборке с образованием различных систем для разработки новых наноструктурных функциональных материалов. Для разработки одно- и многокомпонентных органических структур требуется конкретный выбор модификаторов, способных образовывать водородные связи. Такие вещества особенно перспективны для образования самоорганизующихся структур из-за своей высокой избирательности и направленности. Как известно, спектр таких соединений достаточно велик и изучен [1–4], но несмотря на это, было интересно исследовать еще малоизученные соединения, такие как, РТСДА. Молекула перилена-3,4,9,10-тетракарбонная-3,4,9,10-диангида (РТСДА) является архетипическим органическим полупроводником, который является потенциальным строительным блоком для реализации органических электронных устройств. РТСДА является универсальным молекулярным строительным блоком для способности образовывать водородные связи с другими молекулярными классами. В связи с этим, было интересно, изучить свойства поверхности пористого полимера, модифицированного супрамолекулярной структурой РТСДА.

Эксперимент

В качестве исходного сорбента был выбран пористый полимерный сорбент Полисорб-1 с удельной поверхностью 250 м²/г и средним размером пор 130 Å. Модифицирование РТСДА проводилось из его щелочного раствора путем изменения pH. Количество наносимого ГМУ составляло 1% от массы исходного сорбента. Термодинамические функции сорбции органических соединений на модифицированном сорбенте были изучены методом

обращенной газовой хроматографии (IGC) в режимах бесконечного разбавления (IGC-ID) на газовом хроматографе «Хромос ГХ-1000» с пламенно-ионизационным детектором на колонке 500х3 мм в диапазоне температур 160–200 °С. Скорость подвижной фазы составляла 60 мл/мин. В испаритель хроматографа вводился воздух из промытого сорбатором шприца объемом 10 мкл. При таких условиях V_g будут равны константе адсорбционно-десорбционного равновесия.

Из зависимости $\ln V_g$ от $1/T$ по уравнению:

$$\ln V_g = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta U}{R\theta} \quad (1)$$

были рассчитаны мольные изменения внутренней энергии ($-\Delta U$) и энтропии ($-\Delta S$) адсорбции тест-сорбатов, кДж/моль и Дж/моль·К соответственно.

Мольные изменения свободной энергии рассчитывались по формуле:

$$\Delta F = -RT \ln V_g \quad (2)$$

Полярность поверхности оценивалась методом линейного разложения энергии адсорбции по следующей формуле:

$$-\Delta F = K_1 \alpha_B + K_2 \left(\frac{2\mu_B^2}{3kT} + \alpha_B \right) + K_3 W_B^a + K_4 W_B^d + K_5 \quad (3)$$

где K_1 – K_5 – коэффициенты, характеризующие свойства поверхности сорбента, соответственно, дисперсионные, индукционные и ориентационные, электронодонорные и электроакцепторные. Коэффициент K_3 также характеризует дисперсионные взаимодействия. α_B , μ_B , W_B^a , W_B^d – полярность, дипольный момент, электроакцепторная и электронодонорная постоянные сорбата, соответственно; k – константа Больцмана. Для каждого тест-сорбата составлялось уравнение, и система из 12 уравнений решалась методом линейного многофакторного регрессионного анализа с помощью

программы Регрессия 2.3. Полярность измерялась как сумма вкладов специфических взаимодействий молекул адсорбата, отнесенная к числу молекул:

$$P = \frac{\sum(\Delta F_n^{\text{нн}} / \Delta F_n)}{n_{\text{нн}}} \cdot 100\% \quad (4)$$

где $n_{\text{сорбатов}}$ — количество тест-сорбатов, применявшихся для построения системы уравнений (3).

Результаты и их обсуждения

В табл. 1 приведены значения удерживаемых объемов на Полисорбе-1, модифицированном PTCDA при $T = 170^\circ\text{C}$. Видно, что удерживание линейно растет в гомологическом ряду, что свидетельствует о физической адсорбции. Для определения термодинамических функций использовались температурные зависимости удерживаемых объемов от обратной температуры.

Таблица 1

Значения удерживаемых объемов V_g (мл/г), органических соединений на Полисорбе-1, модифицированном PTCDA при $T = 170^\circ\text{C}$

Сорбат	V_g	Сорбат	V_g
гексан	11	изопропанол	5
гептан	28	бутанол	18
октан	54	изобутанол	13
нонан	120	пентанол	53
декан	255	изопентанол	27
циклогексан	19	гексанол	114
бензол	21	гептанол	236
толуол	46	октанол	363
этанол	3	пиридин	45

В табл. 2 приведены термодинамические функции адсорбции органических молекул на поверхности пористого полимера Полисорб-1, модифицированного PTCDA. По данным видно, что в ряду алканов «размерный» эффект наблюдается на паре пентан–гексан ($dU = 73 \pm 7.2$ кДж/моль и $dU = 149 \pm 14.7$ кДж/моль соответственно), далее идет выравнивание значений. Для спиртов на паре C_4 – C_5 наблюдается скачок ($dU = 48 \pm 2.1$ кДж/моль и $dU = 69 \pm 5.8$ кДж/моль, соответственно), а затем выравнивание. Это означает, что метильные группы лежат вне плоскости бензольного кольца полимера, и поэтому взаимодействие с поверхностью происходит не всеми атомами. Спирты, начиная с C_5 , уже взаимодействуют с поверхностью и гидроксильным радикалом, и углеводородным, что подтверждается ростом внутренней энергии.

Таблица 2

Молярные изменения внутренней энергии ($-dU$), кДж/моль и энтропии ($-dS$), Дж/моль·К адсорбции, а также коэффициенты линейной корреляции на Полисорбе-1, модифицированном PTCDA

Сорбат	$-dU$	$-dS$	r
пентан	73 ± 7.2	149 ± 14.7	0.9962
гексан	51 ± 4.7	96 ± 8.8	0.9947
гептан	56 ± 4.4	102 ± 7.7	0.9972
октан	54 ± 4.4	90 ± 7.3	0.9971
нонан	73 ± 9.6	124 ± 16.3	0.9966
декан	82 ± 7.5	139 ± 12.7	0.9989
циклогексан	55 ± 6.0	100 ± 10.9	0.9891
бензол	51 ± 4.2	90 ± 7.4	0.9981
толуол	54 ± 3.9	91 ± 6.5	0.9895
этанол	52 ± 4.6	110 ± 9.7	0.9976
пропанол	56 ± 4.7	108 ± 9.2	0.9962
изопропанол	52 ± 5.1	104 ± 10.3	0.995
бутанол	48 ± 2.1	83 ± 3.7	0.9987
изобутанол	57 ± 3.6	107 ± 6.8	0.9991
пентанол	69 ± 5.8	122 ± 10.4	0.9935
изопентанол	54 ± 5.1	95 ± 8.9	0.991
гексанол	73 ± 6.6	126 ± 11.4	0.9943
гептанол	75 ± 4.8	125 ± 8.0	0.9968
октанол	85 ± 4.6	143 ± 7.8	0.9969
пиридин	56 ± 6.4	94 ± 10.8	0.9912

На рис. 1 представлены зависимости $\ln(V_g)$ от $1/T$ для спиртов на Полисорбе-1, модифицированном PTCDA. Как видно из графика, зависимость имеет линейный характер, что позволяет определить термодинамические функции адсорбции органических молекул на модифицированном сорбенте.

Рис. 1. Зависимость логарифма удерживаемых объемов от обратной температуры для спиртов на Полисорбе-1, модифицированном PTCDA.

В табл. 3 представлены значения инкрементов метильной группы $-\text{CH}_3$ в энергию адсорбции ($-\Delta F$) органических соединений на Полисорбе-1, модифицированном PTCDA.

Как видно из табл. 3, инкремент метильной группы $-\text{CH}_3$ в энергию адсорбции ($-\Delta F$) спиртов и алканов при всех температурах существенно не меняется. Однако, инкремент метильной группы $-\text{CH}_3$ в энергию адсорбции ($-\Delta F$) для изо-спиртов значительно больше.

Таблица 3

Значения инкрементов метильной группы $-\text{CH}_3$ в энергию адсорбции ($-\Delta F$) органических соединений на Полисорбе-1, модифицированном PTCDA

Температура, °C	Тангенс угла наклона		
	алканы	изоспирты	спирты
200	2.64	3.4	2.59
190	2.67	3.5	2.69
180	2.66	3.7	2.77
170	2.77	3.3	3.04
160	2.80	4.6	3.11

Рис. 2. Зависимость $-\Delta U$ адсорбции от количества атомов углерода, на Полисорбе-1, модифицированном PTCDA.

На рис. 2 приведен график зависимости $-\Delta U$ (кДж/моль) адсорбции от количества атомов углерода на Полисорбе-1, модифицированном PTCDA.

На рис. 3 приведен график энтальпийно-энтропийной компенсации на изучаемом сорбенте. Как видно из рисунка, точки для большинства адсорбатов смещены к оси энтальпии, это позволяет судить о том, что адсорбцию на поверхности изучаемой структуры PTCDA определяет преимущественно энтальпийный фактор.

Рис.3. График энтальпийно-энтропийной компенсации на изучаемом сорбенте.

Результаты расчета полярности на Полисорбе-1, модифицированном PTCDA и немодифицированного полимера методом LFER приведены в табл. 4.

Из табл. 4 заметно, что дисперсионные взаимодействия в результате модифицирования незначительно ослабевают, а специфические – усиливаются. Это свидетельствует о том, что при нанесении на поверхность Полисорб-1 структуры PTCDA полярность поверхности модифицированного образца возрастает.

Таблица 4

Вклад, в %, различных межмолекулярных взаимодействий в $-\Delta F$ на модифицированном и исходном сорбенте

Сорбат	Модифицированный				Исходный			
	Д	И+О	Э/Д	Э/А	Д	И+О	Э/Д	Э/А
гексан	89	11	0	0	93	7	0	0
гептан	89	11	0	0	93	7	0	0
октан	88	11	0	0	92	8	0	0
этанол	80	9	0	11	51	18	31	0
пропанол	89	10	0	0	55	17	28	0
бутанол	77	12	0	11	58	16	26	0
бензол	45	24	30	0	80	6	0	14
толуол	49	23	2	0	78	8	0	14
циклогексан	51	22	25	0	93	7	0	0

Обозначения:

Д – дисперсионные,

И+О – индукционные и ориентационные,

Э/Д – электронодонорные,

Э/А – электроакцепторные взаимодействия.

Таким образом, адсорбция органических соединений на поверхности сорбента, модифицированного супрамолекулярной структурой РТСДА, сопровождается «размерными» эффектами с молекулярным «окном» 7–8 Å.

Спирты, начиная с C₅, взаимодействуют с поверхностью полимера гидроксильной группой и углеводородным радикалом. Адсорбцию на поверхности определяет энтальпийный фактор. Полярность поверхности модифицированного сорбента увеличивается по сравнению с исходным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Xie S. M., Yuan L. M. Recent progress of chiral stationary phases for separation of enantiomers in gas chromatography // *J. Sep. Sci.* 2017. Vol. 40. №1. Pp. 124.
2. Ilisz I., Berkecz R., Péter A. HPLC separation of amino acid enantiomers and small peptides on macrocyclic antibiotic-based chiral stationary phases: a review // *J. Sep. Sci.* 2006. Vol. 29. Pp. 1305.
3. Schurig V. Separation of enantiomers by gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2001. Vol. 906. Pp. 275–299.
4. Piras P., Roussel C. CHIRBASE, a molecular database for the separation of enantiomers by chromatography // *J. Chromatogr. A.* 1994. Vol. 666. Pp. 557–563.
5. Vetter W., Schurig V. Enantioselective determination of chiral organochlorine compounds in biota by gas chromatography on modified cyclodextrins // *J. Chromatogr. A.* 1997. Vol. 774. Pp. 143–175.
6. Schurig V. Enantiomer separation by gas chromatography on chiral stationary phases // *J. Chromatogr. A.* 1994. Vol. 666. Pp. 111–129.
7. Kos'cielski T., Sybilska D., Jurczak J. Separation of α - and β -pinene into enantiomers in gas-liquid chromatography systems via α -cyclodextrin inclusion complexes // *J. Chromatogr. A.* 1983. Vol. 280. Pp. 131–136.
8. Myrgorodska I., Javelle T., Meinert C. et al. Enantioselective gas chromatography in search of the origin of biomolecular asymmetry in outer space // *Isr. J. Chem.* 2016. Vol. 56. №11–12. Pp. 1016.
9. Schurig V. Separation of enantiomers by gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2001. Vol. 906. Pp. 275.
10. Gus'kov V. Y., Gainullina Y. Y., Suhareva D. A. et al. Chiral surfaces formed by uracil, 5-hydroxy-6-methyluracil and melamine supramolecular structures // *Int. J. Appl. Chem.* 2016. Vol. 12. №3. Pp. 359.
11. Chen L. J., Reiss P. S., Chong S. Y. et al. Separation of rare gases and chiral molecules by selective binding in porous organic cages // *Nat. Mater.* 2014. Vol. 13. Pp. 954.
12. Song Y. M., Zhou T., Wang X. S. et al. Resolution of a racemic small molecular alcohol by a chiral metal-organic coordination polymer through intercalation // *Cryst. Growth Des.* 2006. Vol. 6. №1. Pp. 14.
13. Meinert C., Meierhenrich U. J. Derivatization and multidimensional gas-chromatographic resolution of α -alkyl and α -dialkyl amino acid enantiomers // *ChemPlusChem.* 2014. Vol. 79. №6. Pp. 781.
14. Freissinet C., Buch A., Szopa C. et al. Enantiomeric separation of volatile organics by gas chromatography for the in situ analysis of extraterrestrial materials: Kinetics and thermodynamics investigation of various chiral stationary phases // *J. Chromatogr. A.* 2013. Vol. 1306. Pp. 59.
15. Gus'kov V. Y., Gainullina Y. Y., Ivanov S. P. et al. Thermodynamics of organic molecules adsorption on modified by 5-hydroxy-6-methyluracil sorbents by inverse gas chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2014. Pp. 230–235.
16. Gus'kov V. Y., Gainullina Y. Y., Suhareva D. A. et al. Chiral Surfaces Formed by Uracil, 5-Hydroxy-6-Methyluracil and Melamine Supramolecular Structures. *Int. J. Appl. Chem.* Vol. 12. №3. 2016. Pp. 359–374.
17. Гуськов В. Ю., Гайнуллина Ю. Ю., Кудашева Ф. Х. Разделение энантиомеров ментола, камфена и камфоры на 5-гидрокси-6-метилурациле в условиях газовой хроматографии // *Аналитика и контроль* 2014. Т. 18. №2. С. 178–181.
18. Gus'kov V. Y., Suhareva D. A., Gainullina Y. Y. et al. Separation of the menthol enantiomers on the sorbent based on supramolecular network structure // *Сорбц. и хромат. проц.* 2016. Т. 16. №6. С. 280–285.
19. Thomas R., Kulkarni G. U. A hydrogen – bonded channel structure formed by a complex of uracil and melamine // *Beilstein J. Org. Chem.* 2007. Vol. 3. №17. Pp. 1–4.

Поступила в редакцию 07.11.2018 г.

После доработки – 22.02.2019 г.

ADSORPTION OF ORGANIC MOLECULES ON THE SURFACE OF A POROUS POLYMER MODIFIED BY SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF PTCDA

© Yu. Yu. Gainullina*, V. Yu. Guskov, D. V. Timofeeva

*Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.*

**Email: umashkova@mail.ru*

One of the key tasks of molecular nanoprocessing is the effective control over intermolecular interactions and the binding between the applied substances and the surface of the substrate. In our work, we selected PTCDA molecules, which are widely studied on the basis of prototypes of large π -conjugated molecules and are widely used in optoelectronic and photovoltaic devices. One of the tasks of nanotechnology is the development and regulation of single- and multi-component supramolecular self-organized structures on surfaces. Intensive studies are focused on supramolecular self-assembly with the formation of various systems for the development of new nanostructured functional materials. The development of single- and multi-component organic structures requires a specific choice of modifiers capable of forming hydrogen bonds. Such substances are particularly promising for the formation of self-organizing structures because of their high selectivity and orientation. As it is known, the range of such compounds is quite large and well-studied. However, it was interesting to conduct a research on still poorly studied compounds, such as RTSDA. The perylene-3,4,9,10-tetracarboxylic-3,4,9,10-dianhydride (PTCDA) molecule is an archetypal organic semiconductor, which is a potential building block for the implementation of organic electronic devices. PTCDA is a universal molecular building block for the ability to form hydrogen bonds with other molecular classes. In this regard, it was interesting to study the surface properties of a porous polymer modified by the supramolecular structure of RTSDA.

Keywords: PTCDA, supramolecular structure, gas chromatography, cavity, dimensional effect.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Xie S. M., Yuan L. M. *J. Sep. Sci.* 2017. Vol. 40. No. 1. Pp. 124.
2. Illisz I., Berkecz R., Péter A. *J. Sep. Sci.* 2006. Vol. 29. Pp. 1305.
3. Schurig V. *J. Chromatogr. A* 2001. Vol. 906. Pp. 275–299.
4. Piras P., Roussel C. *J. Chromatogr. A* 1994. Vol. 666. Pp. 557–563.
5. Vetter W., Schurig V. *J. Chromatogr. A* 1997. Vol. 774. Pp. 143–175.
6. Schurig V. *J. Chromatogr. A* 1994. Vol. 666. Pp. 111–129.
7. Kos'cielski T., Sybilska D., Jurczak J. *J. Chromatogr. A* 1983. Vol. 280. Pp. 131–136.
8. Myrgorodska I., Javelle T., Meinert C. et al. *Isr. J. Chem.* 2016. Vol. 56. No. 11–12. Pp. 1016.
9. Schurig V. *J. Chromatogr. A* 2001. Vol. 906. Pp. 275.
10. Gus'kov V. Y., Gainullina Y. Y., Suhareva D. A. et al. *Int. J. Appl. Chem.* 2016. Vol. 12. No. 3. Pp. 359.
11. Chen L. J., Reiss P. S., Chong S. Y. et al. *Nat. Mater.* 2014. Vol. 13. Pp. 954.
12. Song Y. M., Zhou T., Wang X. S. et al. *Cryst. Growth Des.* 2006. Vol. 6. No. 1. Pp. 14.
13. Meinert C., Meierhenrich U. J. *ChemPlusChem* 2014. Vol. 79. No. 6. Pp. 781.
14. Freissinet C., Buch A., Szopa C. et al. *J. Chromatogr. A* 2013. Vol. 1306. Pp. 59.
15. Gus'kov V. Y., Gainullina Y. Y., Ivanov S. P. et al. *J. Chromatogr. A* 2014. Pp. 230–235.
16. Gus'kov V. Y., Gainullina Y. Y., Suhareva D. A. et al. *Int. J. Appl. Chem.* Vol. 12. No. 3. 2016. Pp. 359–374.
17. Gus'kov V. Yu., Gainullina Yu. Yu., Kudashova F. Kh. *Analitika i kontrol'* 2014. Vol. 18. No. 2. Pp. 178–181.
18. Gus'kov V. Y., Suhareva D. A., Gainullina Y. Y. et al. *Sorbts. i khromat. prots.* 2016. Vol. 16. No. 6. Pp. 280–285.
19. Thomas R., Kulkarni G. U. *Beilstein J. Org. Chem.* 2007. Vol. 3. No. 17. Pp. 1–4.

Received 07.11.2018.

Revised 22.02.2019.