

О.В. Смірнова

Адсорбція феноксикарбонових кислот на модифікованій поверхні високодисперсного кремнезему

*Інститут хімії поверхні ім О.О. Чуйка НАН України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164, E-mail: olsmirnova2001@yahoo.com*

Досліджено адсорбцію на поверхні високодисперсного кремнезему (ВДК) низки феноксикарбонових кислот з різними функціональними групами. Визначено внесок гідрофобної взаємодії і процесу утворення водневих зв'язків з карбонільними та гідроксильними протонами на адсорбцію. Методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) встановлено вплив структури молекул і процесів адсорбції на високодисперсному кремнеземі (ВДК) на термічну стабільність феноксикарбонових кислот.

Методом ЯМР високої роздільної здатності в умовах виморожування рідкої фази встановлено залежність поверхневої енергії γ_s від pK_a присутніх молекул феноксикарбонових кислот.

Вивчено два типи взаємодії фенольних сполук з поверхнею кремнезему: специфічна взаємодія з силанольними групами поверхні та неспецифічна взаємодія з вуглецевою частиною гідрофобізованої поверхні кремнезему.

Ключові слова: адсорбція, феноксикарбонові кислоти, ЯМР, ТПД МС, високодисперсний кремнезем (ВДК).

Стаття постуила до редакції 13.11.2007; прийнята до друку 15.03.2009.

Вступ

Раніше була досліджена адсорбція коричневої та кавової кислот на гідрофільній [1,2] та гідрофобізованій [3] поверхнях ВДК та встановлено залежність її величини та механізмів взаємодії від типу поверхні та будови адсорбату [3].

Для розуміння природи взаємодії поверхні ВДК з біологічно активними речовинами необхідно встановити закономірності адсорбції від: будови молекули адсорбату, типу поверхні кремнезему,

властивостей розчинника. Для вирішення цієї задачі були обрані об'єкти адсорбції: адсорбати та поверхня, що дозволяють змодельювати процеси, що відбуваються при адсорбції на поверхні ВДК.

В даній роботі представлені результати досліджень, у яких було розширено набір адсорбатів, що включали коричневі (корична, *n*-оксикорична, кавова) кислоти (з різною кількістю ОН-груп у бензольному колі), галову кислоту, а також пірокатехін (рис. 1).

Для моделювання процесів, що залежать від

Пірокатехін	Галова кислота	Кавова кислота	Корична кислота	<i>l</i> -окси коричнева кислота	Винна кислота
(5)	(3)	(2)	(1)	(4)	(6)

Рис. 1. Структурні формули адсорбатів при моделюванні адсорбції на поверхні ВДК.

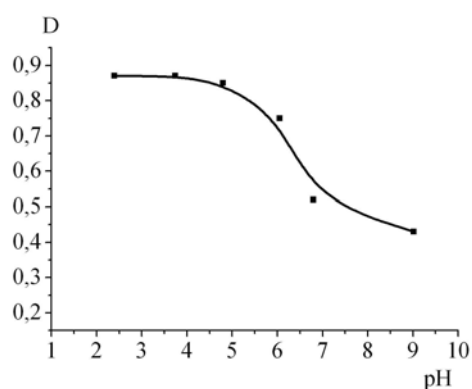
будови поверхні, було вибрано кремнезему з різним ступенем гідрофобності. Також було продовжено вивчення впливу природи розчинника на адсорбцію. Це було зроблено шляхом проведення адсорбції на ВДК з полярних розчинників: води, етанолу та водно-етанольній суміші (1:1).

I. Експериментальна частина

Адсорбцію кислот (Sigma) проводили з етанолу та водно-етанольного розчину (1:1). Адсорбентами був ВДК А-300 (питома поверхня $300 \text{ м}^2/\text{г}$) виробництва Калушского дослідно-експериментального заводу ІХП НАН України (ДСТ 14922-77). Цей адсорбент є субстанцією для виробництва Сілікса, та модифікованих кремнеземів з різним ступенем заміщення силанольних груп на метильні. Для модифікування поверхні кремнезему був використаний гексаметилдисілазан [4]. Ступінь модифікування визначалося по зміні оптичної щільності смуги валентних коливань вільних силанольних груп з довжиною хвилі 3750 см^{-1} .

Спектри поглинання розчинів в ультрафіолетовій (УФ) області вимірювали на спектрофотометрі Specord M-40 (Karl Zeiss Jena, Німеччина). Методика проведення експерименту детально описана в [1]. Величину десорбції у воду розраховували як кількість адсорбованої кислоти, яка залишилася на поверхні кремнезему по рівнянню (10) та відсоткове відношення до адсорбованої кількості реагенту. Для фенольних сполук $C_0 = 10^{-3}$ моль/л, величина адсорбції на кремнеземі має порядок 10^{-7} моль/г [5], що знаходиться за порогом чутливості приладу (10^{-6}). Тому достовірні результати отримували виходячи з початкової концентрації $C_0 = 10^{-1}$ моль/л, чого вдалося досягти завдяки використанню відповідного розчинника. Адсорбцію вивчали при $\text{pH} = 2$. При цьому значенні pH кислота знаходиться у іонній формі (рис. 2).

Для температурно-програмованої десорбційної



а

мас-спектрометрії (ТПД МС) та ЯМР-досліджень були використані зразки коричневої, *n*-оксикоричної та кавової кислот, адсорбованих на поверхні ВДК методом імпрегнації з етанолу з послідовним висушуванням. Відношення кількості кислоти до адсорбенту становить $0,6 \text{ мкмоль/г}$ кремнезему. Дослідження було проведено згідно методики отримання ТПД МС спектрів, описаної в [9].

Дослідження гідратації поверхні ВДК у присутності різних карбонових кислот проводили методом H^1 ЯМР-спектроскопії високої роздільної здатності з виморожуванням рідкої фази [6]. Спектри ЯМР знімалися на Bruker WP-100 SY з робочою частотою 100 МГц . Температура в датчику регулювалася термоприставкою В-VT-1000 (з точністю 1 град). Інтенсивності сигналів визначались електронним інтегратором з точністю до 10% . Для попередження охолодження зразків виміри концентрації незамерзаючої води здійснювали при нагріванні зразків, попередньо охолоджених до температури $T = 210 \text{ К}$.

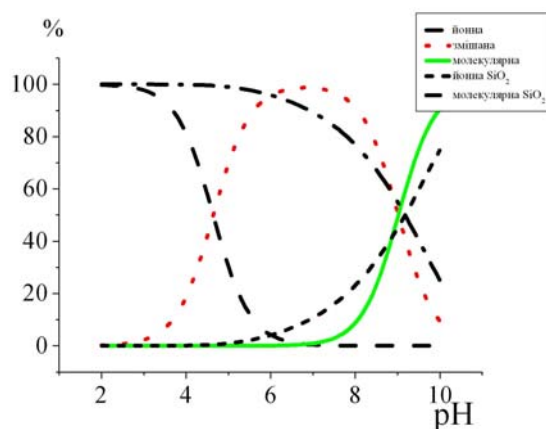
Залежність величини міжфазної енергії колоїдних частинок (γ_s) від будови адсорбату визначали згідно з методикою [6].

II. Результати та обговорення

Винна кислота на поверхні ВДК не адсорбується, тому що розчинюється у протоактивних розчинниках (воді та етанолі) практично без обмежень, а у інертних – не розчинюється зовсім.

Адсорбційні криві феноксикарбонових кислот та пірокатехіну на кремнеземі у всьому інтервалі досліджених концентрацій мають вигляд ізотерми Ленгмюра за винятком ізотерми адсорбції кавової кислоти (ізотерма Генрі), тому що при такій початковій концентрації не відбувається насичення моношару.

Для порівняння адсорбції та десорбції галової, коричневих кислот та пірокатехіну проводився ряд



б

Рис. 2. Залежність оптичної густини D розчину при адсорбції кавової (а) кислот з води на ВДК А300 від pH розчину. Розподіл іонної та молекулярної форм кавової (б) кислот у розчині та нейтральної й дисоційованої форм силанольних груп на поверхні SiO_2 від pH^* .

* Розрахунок виконаний с.н.с. Власовою Н.Н. за допомогою програми GRFIT.

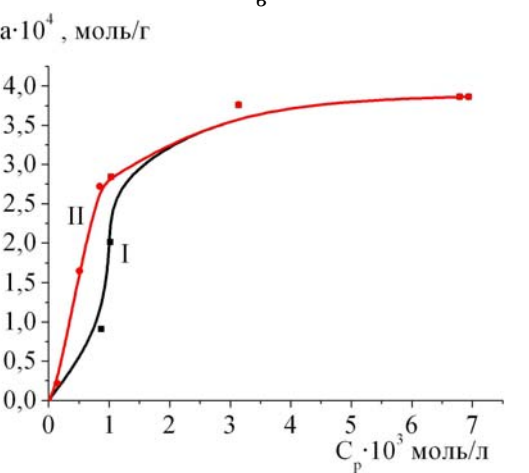
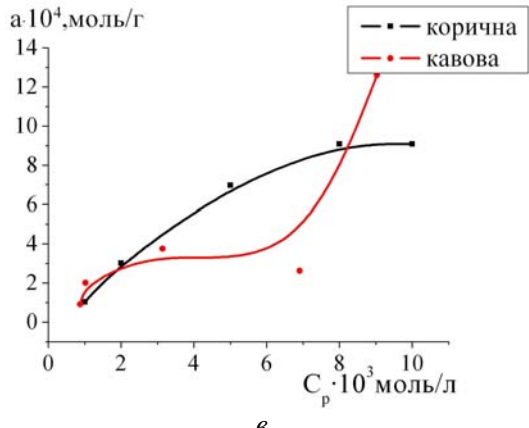
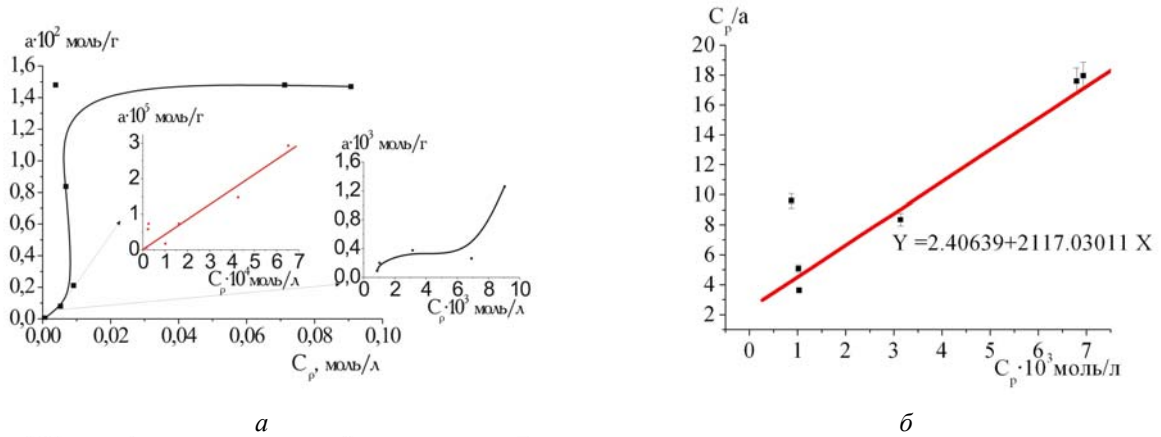


Рис. 3. Ізотерми адсорбції кавової кислоти з водно-етанольного розчину на гідрофобізованій поверхні (41,5% заміщення) кремнезему (а) та лінеаризація по рівнянню БЕГ (б) та порівняльна адсорбція коричневої та кавової кислот з водно-етанольного розчину (1:1) на ВДК (в).

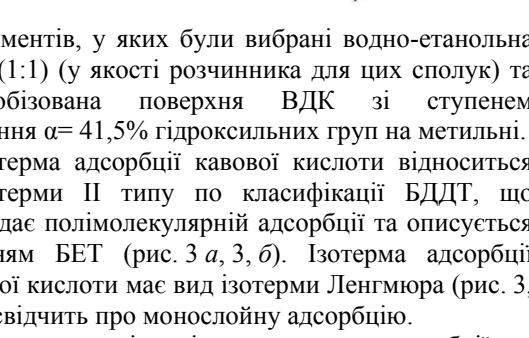


Рис. 4. Залежність адсорбції (I) – десорбції (II) кавової кислоти з поверхні А300 від рівноважної концентрації.

експериментів, у яких були вибрані водно-етанольна суміш (1:1) (у якості розчинника для цих сполук) та гідрофобізована поверхня ВДК зі ступенем заміщення $\alpha = 41,5\%$ гідроксильних груп на метильні.

Ізотерма адсорбції кавової кислоти відноситься до ізотерми II типу по класифікації БДДТ, що відповідає полімолекулярній адсорбції та описується рівнянням БЕГ (рис. 3 а, 3, б). Ізотерма адсорбції коричневої кислоти має вид ізотерми Ленгмюра (рис. 3, в), що свідчить про монослоєну адсорбцію.

Крива, яка відповідає процесам адсорбції та десорбції кавової кислоти на протязі 2 годин (рис. 4) утворює петлю гістерезису, що підтверджує полімолекулярну адсорбцію кавової кислоти на ВДК [7].

Десорбція коричневої, галової кислот та пірокатехіну відбувається на протязі 5 хвилин та її

величина дорівнює 98 % адсорбованої кислоти.

Залежність адсорбції коричневої кислоти від ступеня заміщення $\alpha\%$ гідроксильних груп на метильні (рис. 5) має дзвоноподібний вигляд з максимумом у точці $\alpha = 41,5\%$ та суттєво відрізняється від ізотерм адсорбції пірокатехіну, галової та кавової кислот. Якщо виключити з розгляду гідрофільну поверхню ВДК (точку, що відповідає 0 % гідрофобізації) то можливо зробити висновок, що для кавової, галової кислот та пірокатехіну адсорбція практично не залежить від ступеня гідрофобізації поверхні.

Таким чином, можна передбачити, що у разі молекули коричневої кислоти (на відміну від молекул пірокатехіну, галової та кавової кислот), по причині відсутності ОН-груп у бензольному колі, не існує перешкод для електростатичної взаємодії її з

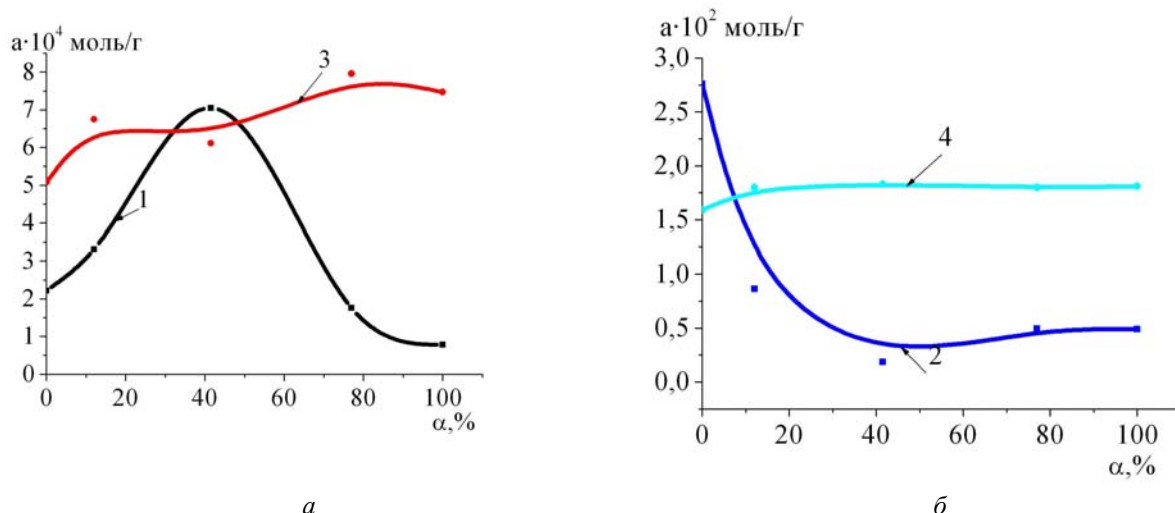


Рис. 5. Залежність адсорбції коричної(1), кавової(2), галової (3) кислот та пірокатехіну (4) на модифікованих поверхнях кремнезему від ступеня гідрофобізації α %.

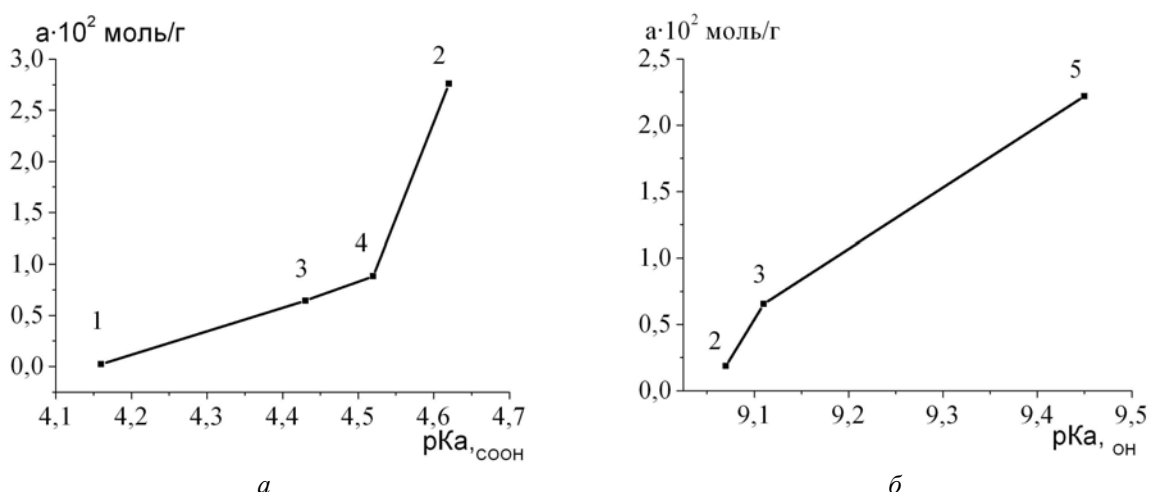


Рис. 6. Залежність величин адсорбції оксикоричних кислот та пірокатехіну від рK_{аСООН} (а) та рK_{аОН}(б): 1 – корична, 2 – кавова, 3- галова кислоти, 4 – пірокатехін.

метильованою поверхнею кремнезему. Це і що сприяє адсорбції на гідрофобізованій поверхні ВДК.

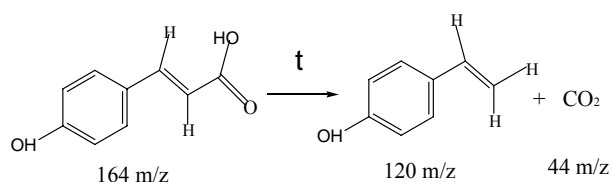
У молекулі пірокатехіну відсутня карбоксильна група, яка «відповідає» за утворення водневих зв'язків з поверхнею та не екранує частину молекули для електростатичних взаємодій, що пояснює найбільшу величину адсорбції пірокатехіну на гідрофобізованій поверхні.

З наведених вище залежностей можна зробити висновок, що у розглянутих адсорбційних процесах активну участь бере як карбоксильна група, так і бензольне кільце, але у процесі адсорбції на метильованій поверхні вирішальну роль відіграють гідрофобні взаємодії в порівнянні з утворенням водневих зв'язків. У разі феноксикарбонових кислот суттєвий вклад вносять водневі зв'язки з карбоксильними (рK_{а, СООН}) та феноксильними (рK_{а, ОН}) протонами. Залежності величин адсорбції від рK_{аСООН} та рK_{аОН} відображені на рис. 5.

Порівняльні ТПД МС дослідження коричної, п-оксикоричної та кавової кислот, адсорбованих на поверхні ВДК з водно-етанольного розчину

(A = 3,8 мкмоль/г) підтвержують залежність адсорбції від будови адсорбату. Термодесорбція коричної кислоти детально описана у [8,9]. На відміну від коричної кислоти, для п-оксикоричної та кавової кислот не спостерігається сигнал молекулярного йону у ТПД МС спектрах (рис. 6).

П-оксикорична кислота розкладається з утворенням гідроксифенілетилену та CO₂:



при температурі, більш низької (на 40-50⁰С в порівнянні з конденсованим станом), ніж корична, що обумовлено відмінами у будові молекул кислот (наявність ОН-групи у бензольному колі). Це свідчить про підвищення термічної стабільності цих кислот при адсорбції на поверхні ВДК.

Методом ЯМР високої роздільної здатності в

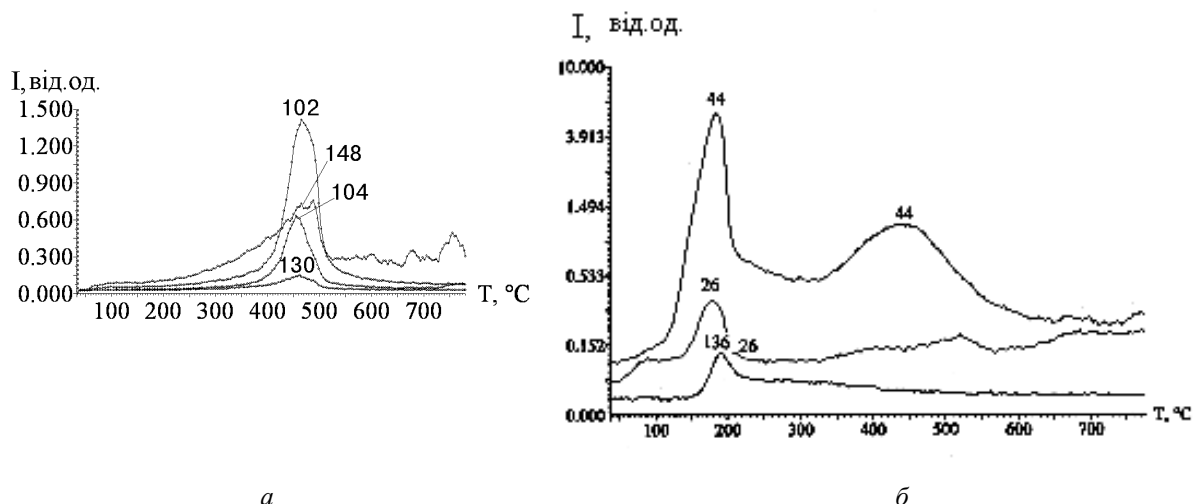


Рис. 7. Термодесорбційні криві для сигналів фрагментів коричневої (а) та кавової кислот (б), адсорбованих на поверхні ВДК методом імпрегнації її етанольним розчином з подальшим висушуванням. Співвідношення кислоти до адсорбенту становило 0,6 ммоль на 1 г. кремнезему.

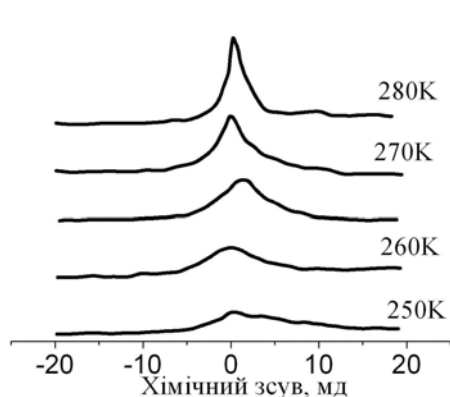


Рис. 8. Температурна залежність форми спектрів ^1H ЯМР у «сухих» зразках.

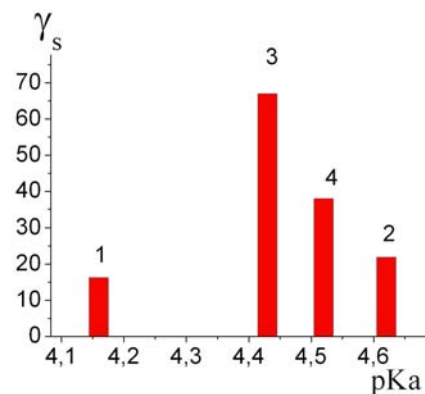


Рис. 9. Залежність зміни вільної поверхневої енергії (γ_s) від будови адсорбентів ($\text{pK}_{\text{a}}(\text{OH})$) у привнутності адсорбованих на: 1 – коричневої, 2 – кавової, 3 – галової, 4 – *n*-оксикоричної кислот.

умовах виморожування рідкої фази було досліджено характер гідратації поверхні кремнезему в присутності карбонових кислот.

Поверхнева енергія γ_s , що характеризує взаємодію твердих тіл з рідиною, дорівнює зміні вільної енергії при збільшенні площі поверхні на одиницю. По залежності інтенсивності сигналу протонів адсорбованої води від об'єму доданої дозатором води (при температурах, нижчих 273 К) можна визначити вільну енергію води [6].

Розрахунки γ_s проводили по зміні інтенсивності сигналу протонів в залежності від температури по рівнянню [6].

$$\gamma_s = K_1 \cdot \int_0^{C_{\text{H}_2\text{Omax}}} \Delta G d(C_{\text{H}_2\text{O}}),$$

де K_1 – масштабний коефіцієнт, а $C_{\text{H}_2\text{Omax}}$ – товщина шару незамерзаючої води при $\Delta G \rightarrow 0$; $\Delta G = 0,036(273 - T)$ [6]. Приклад типових залежностей $I = f(T)$ наведений на рис. 7.

Розраховані значення γ_s представлені на рис. 8, як функція pK_{aCOOH} досліджених кислот ($\gamma_s = 17,8$ для SiO_2 отримано з даних [6], γ_s для галової кислоти – з

[10]).

Нелінійний характер залежності дає можливість зробити висновок про те, що на гідратацію кремнезему впливають водневі зв'язки, що утворюються у результаті адсорбції фенольних сполук.

Висновки

Таким чином, у результаті порівняльних досліджень адсорбції сполук з різними функціональними групами (ОН та СООН) на модифікованих кремнеземах, встановлено, що гідрофобна взаємодія є визначальним при адсорбції на метильованих поверхнях. На гідроксильованій поверхні адсорбційна взаємодія відбувається шляхом утворення водневих зв'язків між карбоксильними та гідроксильними протонами.

Методами ТПД МС по результатам порівняння спектрів коричневої, кавової та *n*-оксикоричної кислот до адсорбції на ВДК і після, визначено зменшення термостабільності оксикоричних кислот при введенні

ОН-груп у бензольне коло молекули. Навпаки, термічна стабільність оксикоричних кислот при адсорбції на ВДК збільшується.

Методом ЯМР високої роздільності в умовах виморожування рідкої фази по результатам порівняння спектрів коричневої, кавової та *n*-оксикоричної кислот, адсорбованих на ВДК, встановлена залежність поверхневої енергії γ_s , що характеризує взаємодію твердих тіл з рідиною, від

структури присутніх молекул феноксикарбонових кислот (рКа).

Автор висловлює подяку д.х.н. Погорелому Валерію Костянтиновичу за участь в обговоренні результатів.

Смірнова О.В. – мол. науковий співробітник.

- [1] К.В. Погорель, В.Н. Барвинченко, Е.М. Пахлов, О.В. Смирнова. Влияние природы растворителя на адсорбционное взаимодействие коричной кислоты с диоксидом кремния // *Коллоид. Журн.*, **67**(2), сс. 201-205 (2004).
- [2] Т.В. Кулик, В.М. Барвинченко, Б.Б. Паляница, О.В. Смирнова, В.К. Погорель, О.О. Чуйко. Исследование взаимодействия коричной кислоты с поверхностью кремнезема методом десорбционной масс-спектрометрии // *Журн. Физической Химии*, **81**(1), сс. 88-95 (2007).
- [3] В.К. Погорель, О.А. Казакова, В.Н. Барвинченко, О.В. Смирнова, Е.М. Пахлов, В.М. Гунько. Адсорбция коричной и кофейной кислоты на поверхности высокодисперсного кремнезема из разных растворителей // *Коллоид. Журн.*, **69**(2), сс. 226-234 (2007).
- [4] *Химия привитых поверхностных соединений* / Под ред. Г.В.Лисичкина. М. ФИЗМАТЛИТ, 592 с. (2003).
- [5] А.А. Чуйко, В.К. Погорель, В.Н. Барвинченко, Н.И. Ковтюхова, Н.А. Липковская, В.В. Туров. Физико-химическое и клиническое обоснование эффективности препаратов семейства фитосил // *Химия, физика и технология поверхности*. К. «КМ Академия», Вып. 3, сс. 3-9 (2002).
- [6] В.В. Туров. Слои связанной воды и поверхностные силы в водных суспензиях высокодисперсных оксидов // *Химия поверхности кремнезема*. К. ИХП НАН Украины, **1**, Ч. 1. сс. 510-607 (2001).
- [7] С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. Мир, 407 с. (1970).
- [8] А. Альберт, Е. Сергент. *Константы ионизации кислот и оснований*. Химия, М. Л., (1964).
- [9] Т.В. Кулик, В.Н. Барвинченко, Б.Б. Паляница, В.К. Погорель, О.В. Смирнова, О.О. Чуйко. Адсорбція та хімічні перетворення коричневої кислоти на поверхні високодисперсного кремнезему // *Доповіді Національної академії наук України*, (6), сс. 138-143 (2006).
- [10] *Каталог сокращенных масс-спектров* / Отв. ред. А. М. Колчин. Новосибирск: Наука, 187 с. (1981).
- [11] О.В. Стебельская, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров, А.А. Чуйко. Влияние галловой кислоты, импрегнированной на поверхности высокодисперсного кремнезема, на связанную воду в водных суспензиях // *Доповіді Академії Наук України*, (5), сс. 126-131 (2005).

O.V. Smirnova

Adsorption Phenoxycarboxylic Acids on the Silica Surface

National academy of sciences of Ukraine Institute of Surface Chemistry

17, General Naumov str., 03164 Kyiv, Ukraine

Tel.-Fax: 38 (044) 422-96-30 olsmirnova2001@yahoo.com

Adsorption of lines phenolic connections with various functional groups on a silica surface is investigated. The contribution of waterproof interaction and formation of hydrogen bonds with carboxyl and hydroxyl protons in adsorption's process is determined. By temperature-programmed desorption mass spectrometry was determined dependence of thermal stability phenolic connections from a structure of molecules and adsorption on silica.

The method of a nuclear magnetic resonance of the high sanction in conditions frosting a liquid phase establishes dependence of superficial energy γ_s , on a structure of the present molecules phenolic connections.

Therefore, one can distinguish two types of interaction of phenolic connections with silicon dioxide surface: specific interaction with surface silanol groups and nonspecific interaction with carbohydrate component of methyl-silica surfaces.