

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](mailto:olsmirnova2001@yahoo.com)*

Досліджено адсорбцію на поверхні високодисперсного кремнезему (ВДК) ряду 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  $\gamma_s$ , від рКа 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 07.02.2007; прийнята до друку 15.06.2007.*

### Вступ

Раніше була досліджена адсорбція коричневої та кавової кислот на гідрофільній [1, 2] та гідрофобізованій [3] поверхнях високодисперсного кремнезему (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 цього

завдання були обрані об'єкти адсорбції: адсорбати та поверхня, що дозволяють змодельовати процеси, що відбуваються при адсорбції на поверхні ВДК.

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

Для моделювання процесів, що залежать від 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

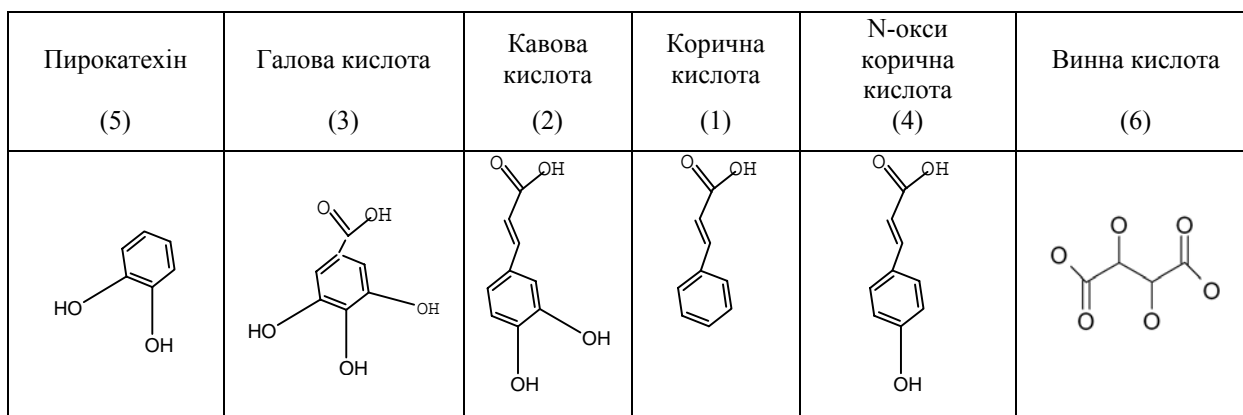


Рис. 1. Структурні формули адсорбатів при моделюванні адсорбції на поверхні ВДК.

ВДК з полярних розчинників: води, етанолу та водно-етанольної суміші (1:1).

## I. Експериментальна частина

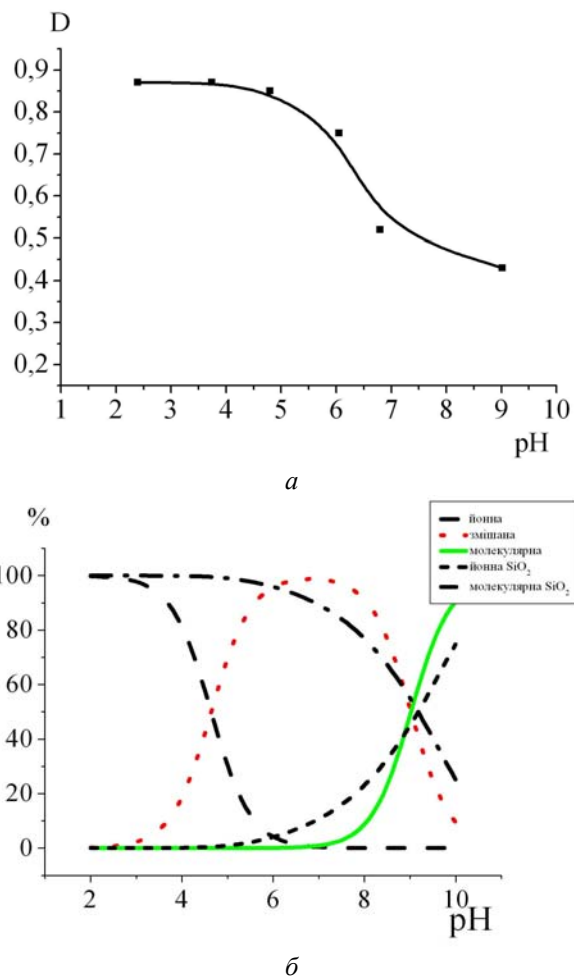
Адсорбцію кислот (Sigma) проводили з етанолу та водно-етанольного розчину (1:1). Адсорбентами був ВДК А-300 (питома поверхня  $\sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) виробництва Калушського дослідно-експериментального заводу ІХП НАН України (ДСТ 14922-77). Цей адсорбент є субстанцією для виробництва Сілікса,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

Спектри поглинання розчинів в ультрафіолетовій (УФ) ділянці вимірювали на спектрофотометрі Specord M-40 (Karl Zeiss Jena, Німеччина). Методика проведення експерименту детально описана в [1]. Величину десорбції у воду розраховували як кількість залишкової адсорбованої кислоти на поверхні кремнезему за рівнянням (10) та відсоткове відношення до адсорбованої кількості реагенту. Для фенольних сполук з вихідною концентрацією  $C_0 = 10^{-3}$  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  $\text{pH}$  кислота знаходиться у іонній формі (рис. 2).

Для температурно-програмованої десорбційної 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  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопії високої роздільної здатності з виморожуванням рідкої фази [6]. Спектри ЯМР знімалися на Bruker WP-100 SY з робочою частотою  $100 \text{ МГц}$ . Температура в датчику регулювалася термоприставкою В-VT-1000 (з точністю  $1 \text{ град}$ ). 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 ( $\gamma_s$ ) від будови адсорбату визначали згідно з методикою [6].



**Рис. 2.** Залежність оптичної густини  $D$  розчину при адсорбції кавової кислоти з води на ВДК А300 від (а) та розподіл йонної та молекулярної форм кавової кислоти у розчині та нейтральної й дисоційованій форм силанольних груп на поверхні  $\text{SiO}_2$  від  $\text{pH}$  розчину (б).

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

## II. Результати та обговорення

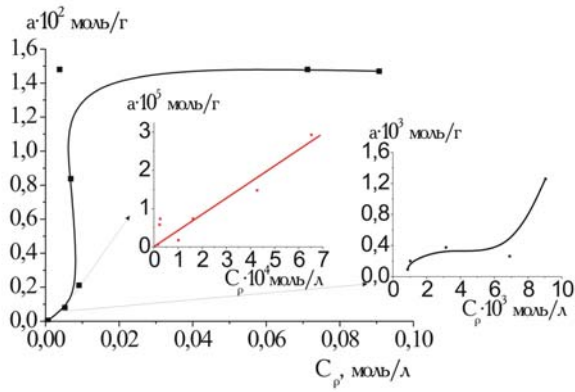
Винна кислота на поверхні ВДК не адсорбується, тому що розчинюється у протоактивних розчинниках (воді та етанолі) практично без обмежень, а у інертних – не розчинюється зовсім.

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 вихідній концентрації не відбувається насичення моношару.

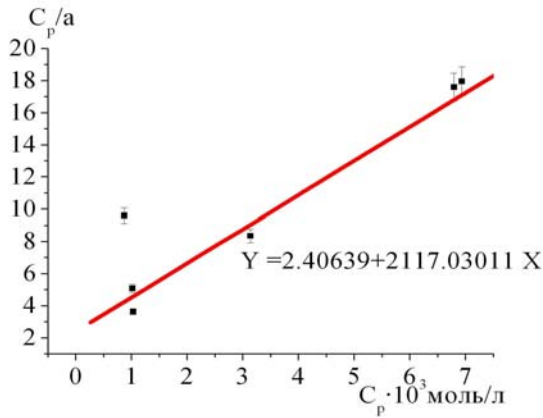
Для порівняння адсорбції та десорбції галової, коричневих кислот та пірокатехіну проводився ряд експериментів, у яких були вибрані водно-етанольна суміш (1:1) (у якості розчинника для цих сполук) та гідрофобізована поверхня ВДК зі ступенем заміщення  $\alpha = 41,5\%$  гідроксильних груп на метильні.

Ізотерма адсорбції кавової кислоти відноситься

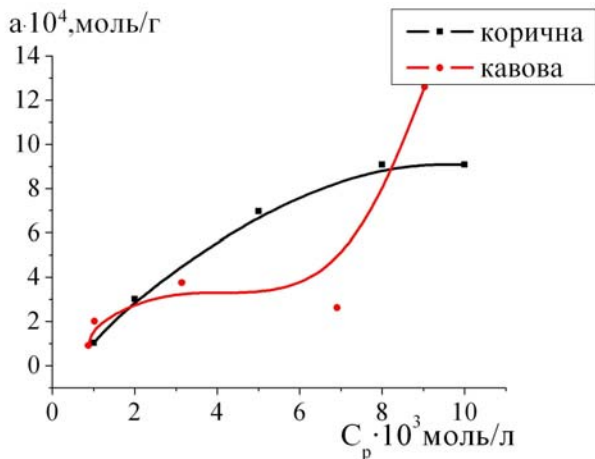
до ізотерми II типу по класифікації БДТ, що відповідає полімолекулярній адсорбції та описується рівнянням БЕТ (рис. 3 а,б). Ізотерма адсорбції коричної кислоти має вид ізотерми Ленгмюра (рис. 3, в), що свідчить про моношарову адсорбцію.



а



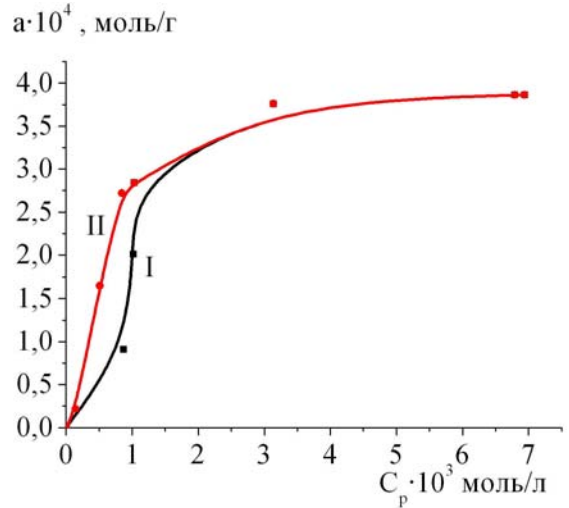
б



в

**Рис. 3.** Ізотерми адсорбції кавової кислоти з водно-етанольного розчину на гідрофобізованій поверхні (41,5% заміщення) кремнезему (а), та лінеаризація за рівнянням БЕТ (б) та порівняльна адсорбція коричної та кавової кислот з водно-етанольного розчину (1:1) на ВДК (в).

Крива, яка відповідає процесам адсорбції та десорбції кавової кислоти на протязі 2 год. (рис. 4) утворює петлю гістерезису, що підтверджує



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

полімолекулярну адсорбцію кавової кислоти на ВДК [7].

Десорбція коричної, галлової кислот та пірокатехіну відбувається на протязі 5 хв. та її величина дорівнює 98% адсорбованої кислоти.

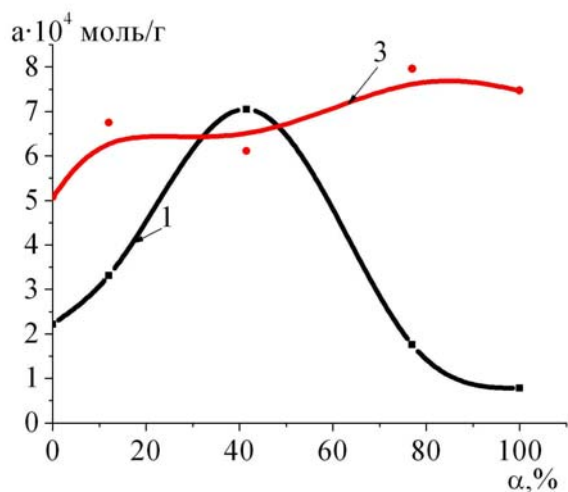
Залежність адсорбції коричної кислоти від ступеня заміщення  $\alpha$  (%) гідроксильних груп на метильні (рис. 5) має дзвоноподібний вигляд з максимумом у точці  $\alpha = 41,5\%$  та суттєво відрізняється від ізотерм адсорбції пірокатехіну, галлової та кавової кислот. Якщо виключити з розгляду гідрофільну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

Таким чином, можна передбачити, що у разі молекули коричної кислоти (на відміну від молекул пірокатехіну, галлової та кавової кислот), з-за відсутності ОН-груп у бензольному кільці, не існує перешкод для електростатичної взаємодії її з метильованою поверхнею кремнезему. Це й сприяє адсорбції на гідрофобізованій поверхні ВДК.

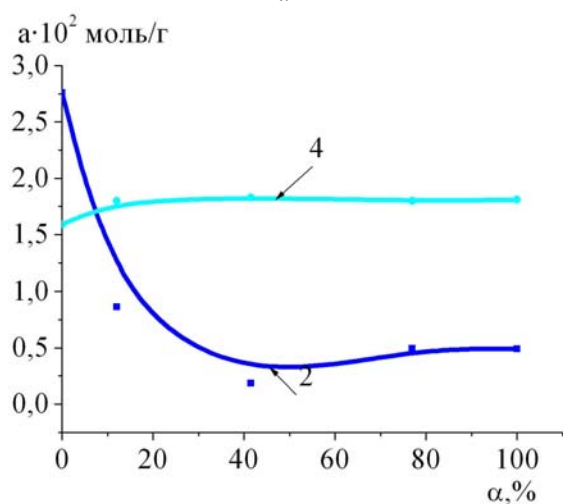
У молекулі пірокатехіну відсутня карбоксильна група, яка «відповідає» за утворення водневих зв'язків з поверхнею та не екранує частину молекули для електростатичних взаємодій, що пояснює найбільшу величину адсорбції пірокатехіну на гідрофобізованій поверхні.

З приведених 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 ( $pK_{a, COOH}$ ) та феноксильними ( $pK_{a, OH}$ ) протонами. Залежності величин адсорбції від  $pK_{aCOOH}$  та  $pK_{aOH}$  відображені на рис. 5.

Порівняльні ТПД МС дослідження коричної, n-



a

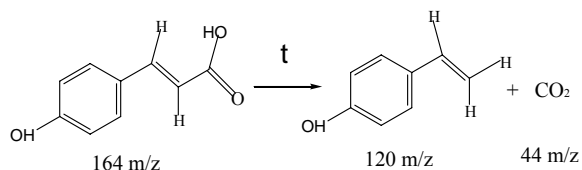


б

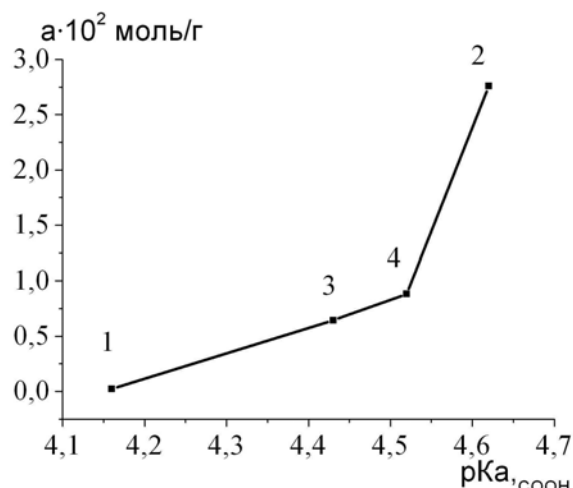
**Рис. 5.** Залежність адсорбції коричневої(1), кавової(2), галлової (3) кислот та пірокатехіну (4) на модифікованих поверхнях кремнезему від ступеня гідрофобізації  $\alpha$  %.

оксикоричної та кавової кислот, адсорбованих на поверхні ВДК з водно-етанольного розчину ( $A = 3,8$  мкмоль/г) підтвержують залежність адсорбції від будови адсорбату. Термодесорбція коричневої кислоти детально описана у [8, 9]. На відміну від коричневої кислоти, для *n*-оксикоричної та кавової кислот не спостерігається сигнал молекулярного йону у ТПД МС спектрах (рис. 6).

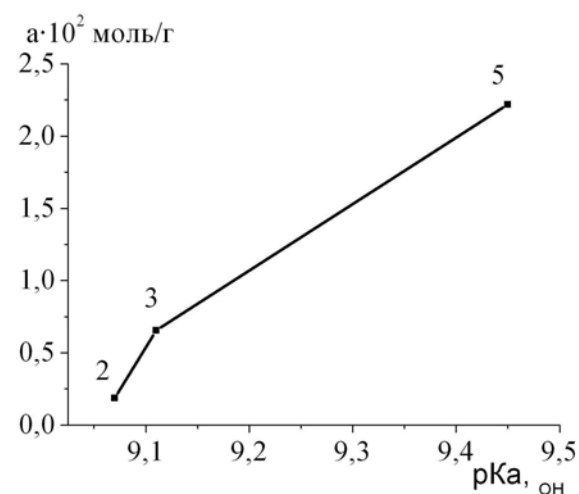
*N*-оксикорична кислота розкладається з утворенням гідроксифенілетилену та  $\text{CO}_2$ :



за температури, більш низької (на 40-50<sup>0</sup>С в порівнянні з конденсованим станом), ніж коричнева, що обумовлено відмінностями у будові молекул кислот (наявність ОН-групи у бензольному кільці). Це свідчить про підвищення термічної стабільності цих



a



б

**Рис. 6.** Залежність величин адсорбції оксикоричних кислот та пірокатехіну від  $\text{pK}_{a\text{COOH}}$  (а) та  $\text{pK}_{a\text{OH}}$  (б): 1 – коричнева, 2 – кавова, 3 – галлова кислоти, 4 – пірокатехін.

кислот при адсорбції на поверхні ВДК.

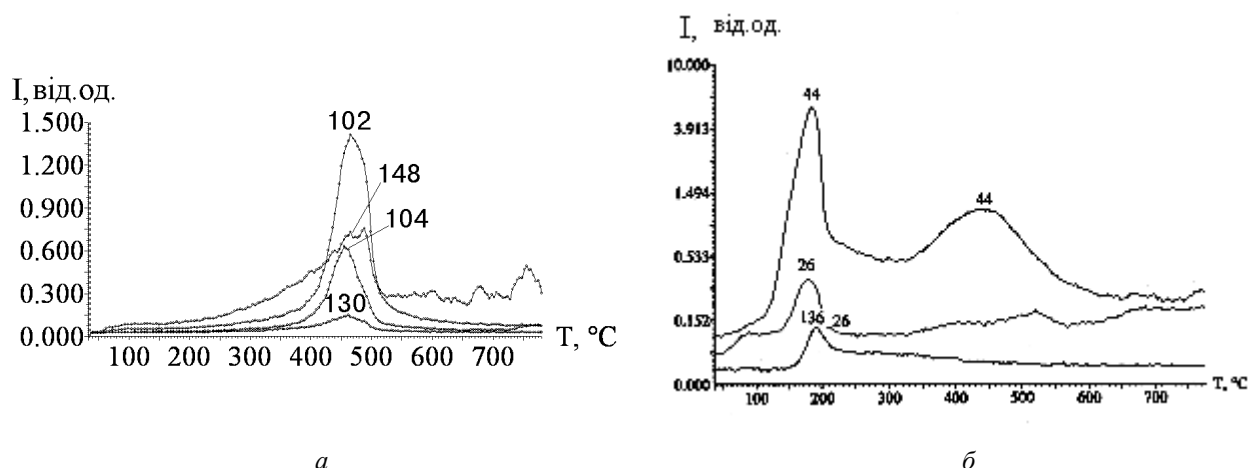
Методом ЯМР високої роздільної здатності в умовах виморожування рідкої фази було досліджено характер гідратації поверхні кремнезему в присутності карбонових кислот.

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

Розрахунки  $\gamma_s$  проводили за зміною інтенсивності сигналу протонів у залежності від температури за рівнянням [6].

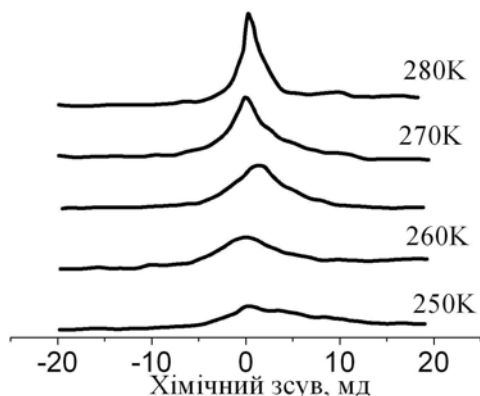
$$\gamma_s = K_1 \cdot \int_0^{C_{\text{H}_2\text{Omax}}} \Delta G d(C_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (13)$$

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  $I = f(T)$  приведено на рис. 7.



**Рис. 7.** Термодесорбційні криві для сигналів фрагментів коричної (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.

Розраховані значення  $\gamma_s$  представлені на рис. 8, як функція  $pK_{aCOOH}$  досліджених кислот ( $\gamma_s = 17,8$  для  $SiO_2$  отримано з даних [6],  $\gamma_s$  для галлової кислоти – з [10]).



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

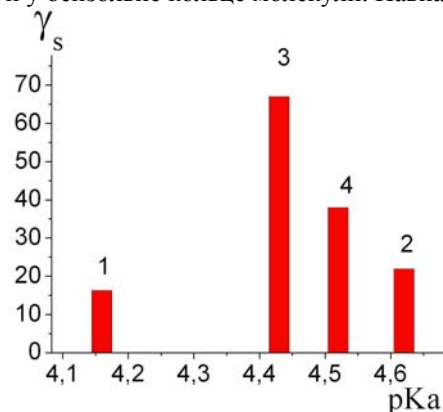
Нелінійний характер залежності дає можливість зробити висновок про те, що на гідратацію кремнезему впливають водневі зв'язки, що утворюються у результаті адсорбції фенольних сполук.

## Висновки

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

Методами ТПД МС за результатами порівняння

спектрів коричної, кавової та *n*-оксикоричної кислот до і після адсорбції на ВДК визначено зменшення термостабільності оксикоричних кислот при введенні ОН-груп у бензольне кільце молекули. Навпаки,



**Рис. 9.** Залежність зміни вільної поверхневої енергії ( $\gamma_s$ ) від будови адсорбентів ( $pK_{aOH}$ ) у привуності адсорбованих на: 1-коричної, 2 – кавової, 3 – галлової, 4 – *n*-оксикоричної кислот.

термічна стабільність оксикоричних кислот при адсорбції на ВДК збільшується.

Методом ЯМР високої роздільності в умовах виморожування рідкої фази за результатами порівняння спектрів коричної, кавової та *n*-оксикоричної кислот, адсорбованих на ВДК, встановлена залежність поверхневої енергії  $\gamma_s$ , що характеризує взаємодію твердих тіл з рідиною, від структури присутніх молекул феноксикарбонових кислот ( $pK_a$ ).

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

[1] .К.В. Погорельй, 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. Погорельый, 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. Погорельый, 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. Погорельый, В.Н. Барвинченко, Н.И. Ковтюхова, Н.А. Липковская, В.В. Туров. Физико-химическое и клиническое обоснование эффективности лекарственных 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**(1), сс. 510-607, (2001).
- [7] С. Грег, К. Синг. *Адсорбция, удельная поверхность, пористость*. Мир, 407с., (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. Погорельый, О.В. Смирнова, О.О. Чуйко. // *Адсорбція та хімічні перетворення коричної кислоти на поверхні високодисперсного кремнезему*. Доповіді Національної академії наук України. №6. с. 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).

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](mailto: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 determines 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  $\gamma_s$ , 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.