

## ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

УДК 541.183

### АДСОРБЦИЯ И ДЕСОРБЦИЯ ФЕНОКСИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА

**О.В. Смирнова**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, 03164 Киев-164, E-mail: olsmirnova2001@yahoo.com*

*Исследована адсорбция на поверхности кремнезема ряда феноксикарбоновых кислот с различными функциональными группами. Определен вклад гидрофобного взаимодействия и процесса образования водородных связей с карбоксильными и гидроксильными протонами на адсорбцию. Методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии установлено влияние строения молекул и адсорбции на высокодисперсном кремнеземе на термическую стабильность феноксикарбоновых кислот.*

*Методом ЯМР высокого разрешения в условиях вымораживания жидкой фазы выявлена зависимость поверхностной энергии  $\gamma_s$ , от  $pK_a$  присутствующих молекул феноксикарбоновых кислот.*

*Таким образом, изучено два типа взаимодействия фенольных соединений с поверхностью кремнезема: специфическое взаимодействие с силанольными группами поверхности и неспецифическое взаимодействие с углеводородной частью гидрофобизированной поверхности кремнезема.*

*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.*

#### **Введение**

Ранее была исследована адсорбция коричной и кофейной кислот на гидрофильной [1, 2] и гидрофобизированной [3] поверхностях высокодисперсного кремнезема (ВДК) и установлена зависимость ее величины и механизмов взаимодействия их молекул от типа поверхности и строения адсорбата [3].

Для понимания природы взаимодействия поверхности ВДК с биологически активными веществами необходимо установить зависимость адсорбции от строения молекулы адсорбата, типа поверхности кремнезема и свойств растворителя. Для решения этой задачи были смоделированы объекты адсорбции: адсорбаты и поверхность.

В настоящей работе представлены результаты исследований, в которых был расширен набор адсорбатов, включающий коричные (коричная, параоксикоричная, кофейная) кислоты (с различным количеством OH-групп в бензольном кольце); галловую кислоту, а также пирокатехин и винную кислоту (табл. 1).

**Таблица 1.** Структурные формулы адсорбатов при моделировании адсорбции на поверхности ВДК.

Пирокатехин (5)	Галловая кислота (3)	Кофейная кислота (2)	Коричная кислота (1)	<i>n</i> -Окси-коричная кислота (4)	Винная кислота (6)

Для исследования процессов, зависящих от строения поверхности, рассмотрены кремнеземы с различной степенью гидрофобности. Было продолжено изучение влияния природы растворителя на адсорбцию путем проведения адсорбции на ВДК из полярных растворителей: воды, этанола и водно-этанольной смеси (1:1).

### Экспериментальная часть

Адсорбентами служили высокодисперсный кремнезем А-300 (удельная поверхность 300 м<sup>2</sup>/г) производства Калушского опытно-экспериментального завода ИХП им. А.А. Чуйко НАН Украины (ГОСТ 14922-77), который является субстанцией для производства Силикса, и модифицированные кремнеземы с различной степенью замещения силанольных групп на метильные. Для модифицирования поверхности высокодисперсного кремнезема использовался гексаметилдисилазан [4]. Степень модифицирования определялась по изменению интенсивности полосы валентных колебаний изолированных силанольных групп 3750 см<sup>-1</sup>.

Спектры поглощения растворов в УФ области измерялись на спектрофотометре Specord M-40 (Karl Zeiss Jena, Германия). Методика проведения эксперимента подробно описана в [1].

Адсорбцию изучали в статических условиях при температуре 293 К. Раствор адсорбата (*V* = 10 мл) с различной начальной концентрацией *C*<sub>0</sub> (моль/л) перемешивали с сорбентом (*m* = 0,05 г) в течении 2 ч, что достаточно для достижения равновесия. Равновесную концентрацию в растворе после сорбции определяли спектрофотометрическим методом по градуировочному графику [5].

Величину адсорбции *a* (моль/г), рассчитывали по уравнению (1):

$$a = (C_0 - [C]_p)V/1000m, \quad (1)$$

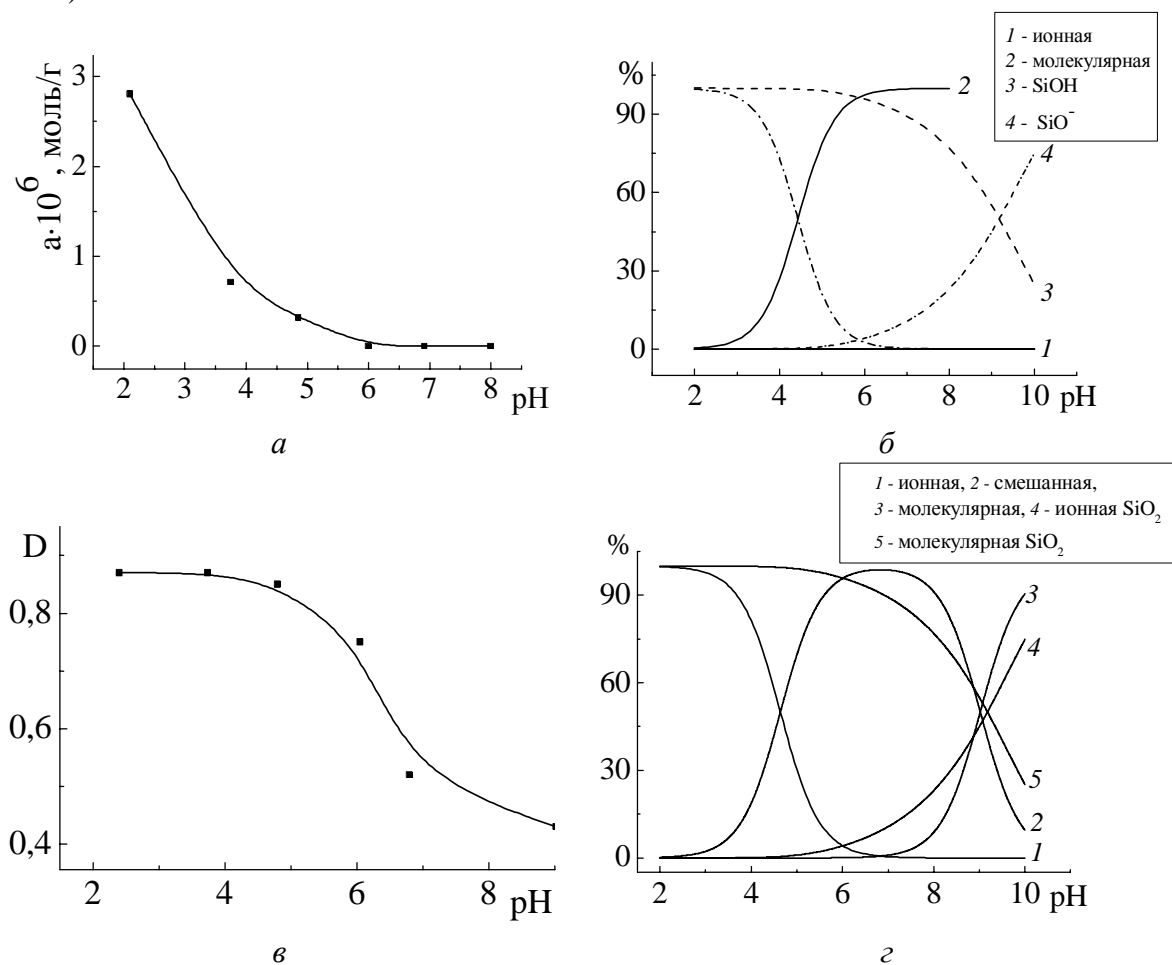
где *C*<sub>0</sub> – начальная концентрация коричной кислоты в растворе, моль/л;

[*C*]<sub>р</sub> – равновесная концентрация коричной кислоты в растворе, моль/л;

$V$  – объем раствора, мл;  
 $m$  – навеска сорбента, г.

Величину десорбции в воду определяли по количеству оставшейся адсорбированной кислоты на поверхности кремнезема (уравнению (1)) и по процентному отношению к адсорбированному количеству реагента.

Для фенольных соединений  $C_0 = 10^{-3}$  моль/л, величина адсорбции на кремнеземе имеет порядок  $10^{-7}$  моль/г [6], что находится за пределом чувствительности прибора ( $10^{-6}$ ). Поэтому достоверные результаты получали исходя из исходной концентрации  $C_0 = 10^{-1}$  моль/л, что удалось при использовании подходящего растворителя. Адсорбцию изучали при значении  $pH = 2$ , при котором кислота существует в ионной форме [7] (рис. 1).



**Рис. 1.** Зависимость адсорбции коричной кислоты (а) и оптической плотности  $D$  раствора при адсорбции кофейной (в) кислоты из водных растворов на ВДК А-300 от  $pH$  раствора. Распределение ионной и молекулярной форм коричной (б), кофейной (г) кислот в растворе и нейтральной и диссоциированной форм силанольных групп на поверхности SiO<sub>2</sub> от  $pH$ .

Для температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПД МС) и ЯМР-исследований использовались образцы коричной, параоксикоричной и кофейной кислот, адсорбированных на поверхности высокодисперсного кремнезема методом импрегнирования с последующим высушиванием. Соотношение кислоты к адсорбенту составляет 0,6 ммоль на 1 г кремнезема. Методика получения масс-спектров ТПД МС описана в [8, 9].

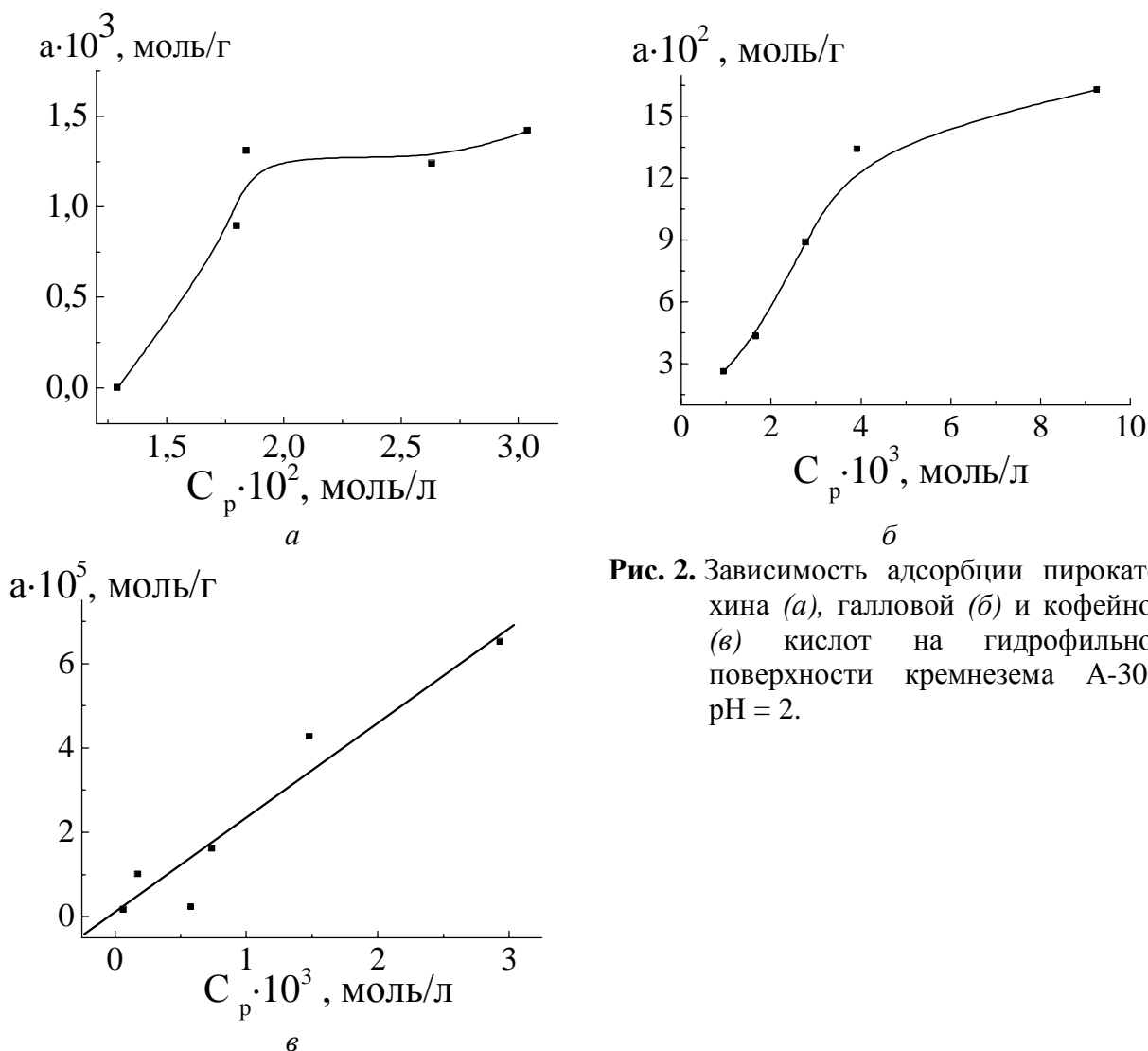
Исследования гидратации поверхности в присутствии различных карбоновых кислот проводили методом  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии низкого разрешения с вымораживанием жидкой фазы [10].

Спектры ЯМР снимали на приборе Bruker WP-100 SY с рабочей частотой 100 МГц. Температуру в датчике регулировали термоприставкой В-VT-1000 с точностью 1 град. Интенсивность сигналов определяли с помощью электронного интегратора с точностью 10 %. Концентрацию незамерзающей воды измеряли при нагревании образцов, предварительно охлажденных до температуры 210 К.

Зависимость величины межфазной энергии коллоидных частиц ( $\gamma_s$ ) от строения адсорбата определяли по методике [10].

### Результаты и обсуждение

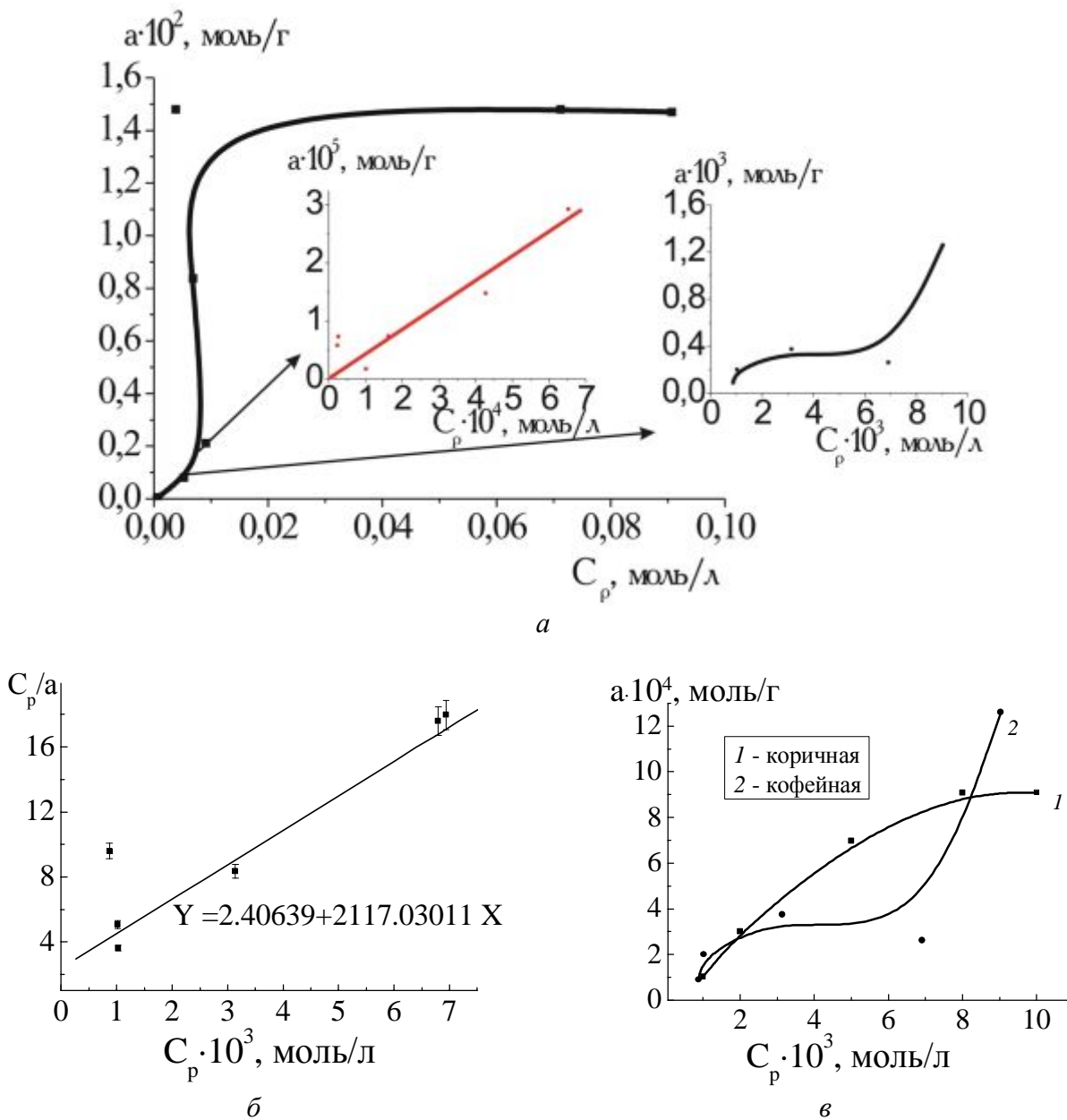
Адсорбционные кривые феноксикарбоновых кислот и пирокатехина на кремнеземе во всем интервале исследованных концентраций представлены на рис. 2. Они имеют вид изотермы Ленгмюра за исключением изотермы адсорбции кофейной кислоты (изотерма Генри), так как при такой исходной концентрации не происходит насыщение монослоя.



**Рис. 2.** Зависимость адсорбции пирокатехина (а), галловой (б) и кофейной (в) кислот на гидрофильной поверхности кремнезема А-300, рН = 2.

Для сравнения адсорбции и десорбции галловой, коричневых кислот и пирокатехина проведена серия экспериментов, в которых в качестве растворителя выбрана водно-

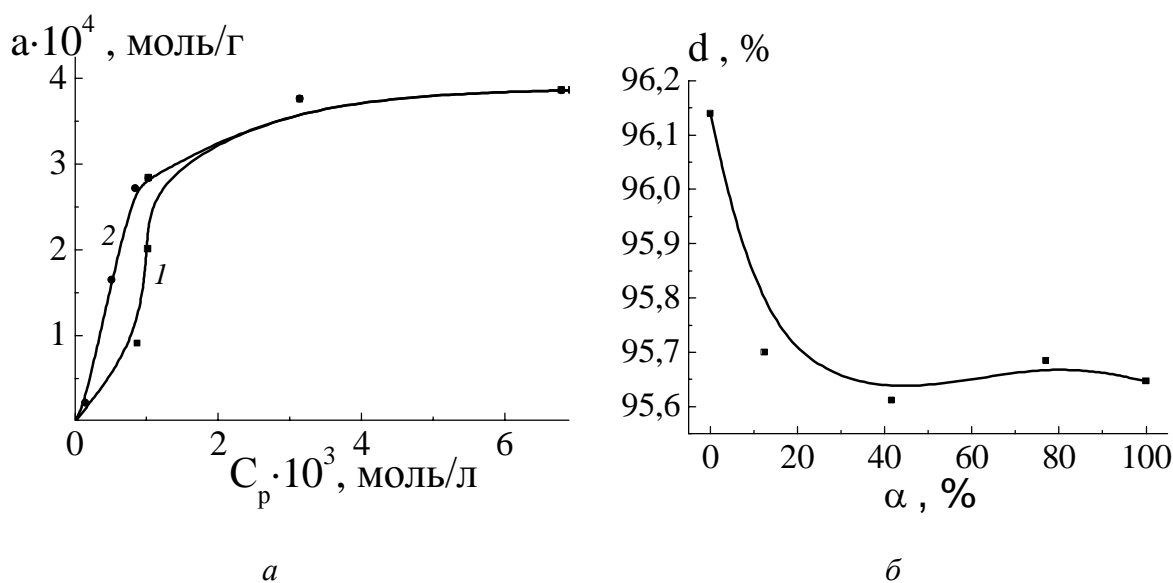
этанольная смесь (1:1), а гидрофобизированная поверхность ВДК имела степень замещения гидроксильных групп на метильные  $\alpha=41,5\%$ . Результаты представлены на рис. 3.



**Рис. 3.** Изотерма адсорбции кофейной кислоты из водно-этанольного раствора на гидрофобизированной поверхности (41,5 % замещения) кремнезема (а) и ее линейризация по уравнению БЭТ (б), изотермы адсорбции коричной и кофейной кислот из водно-этанольного раствора (1:1) на ВДК (в).

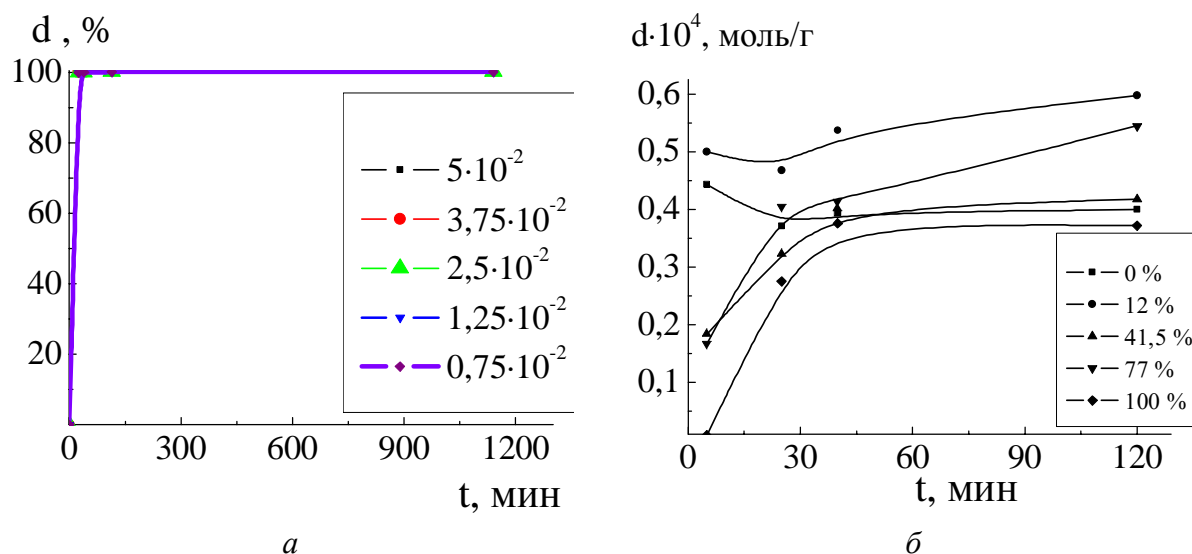
Изотерма адсорбции кофейной кислоты относится к изотерме II типа по классификации БДДГ. Она соответствует полимолекулярной адсорбции и описывается уравнением БЭТ (рис. 3, а и б). Изотерма адсорбции коричной кислоты имеет вид изотермы Ленгмюра (рис. 3, в), что свидетельствует о монослойной адсорбции.

Кривая, соответствующая адсорбции и десорбции кофейной кислоты в течение 2 ч (рис. 4, а), образует петлю гистерезиса, что подтверждает полимолекулярную адсорбцию кофейной кислоты на ВДК [6].



**Рис. 4.** Зависимость адсорбции (1) – десорбции (2) кофейной кислоты с поверхности А-300 от равновесной концентрации (*a*); зависимость десорбции пирокатехина от степени гидрофобизации поверхности  $\alpha$  (*б*).

Результаты экспериментов по адсорбции-десорбции пирокатехина и галловой кислоты из водно-этанольного раствора в зависимости от времени и степени гидрофобизации поверхности ВДК представлены на рис. 5 – 7).



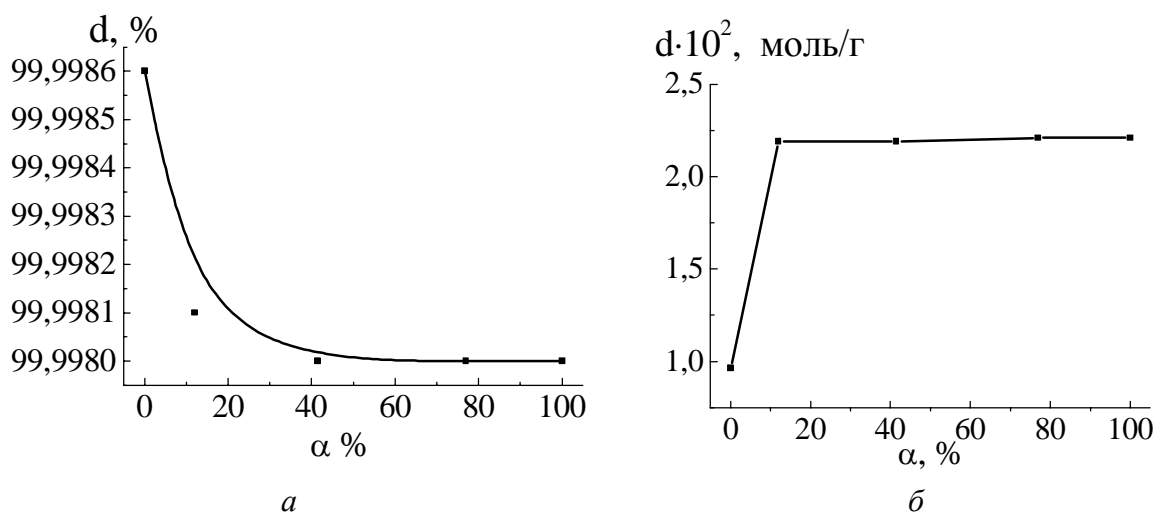
**Рис. 5.** Зависимость десорбции  $d$  пирокатехина с гидрофильной поверхности кремнезема А-300 (*a*) и десорбции пирокатехина с поверхности кремнезема с различной степенью гидрофобности (*б*) от времени.

Десорбция коричневой, галловой кислот и пирокатехина происходит в течение 5 мин, и ее величина равна 98% адсорбированной кислоты.

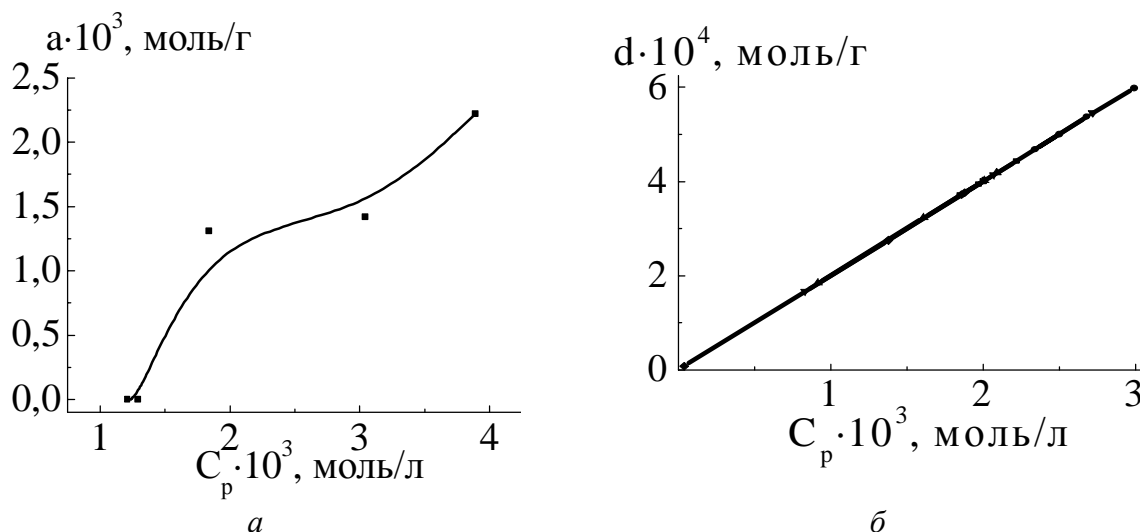
Зависимости адсорбции пирокатехина, коричневой, галловой и кофейной кислот на гидрофобизированной поверхности кремнезема от степени замещения гидроксильных групп на метильные  $\alpha$  представлены на рис. 8.

Изотерма адсорбции коричневой кислоты имеет колоколообразный вид с максимумом в точке  $\alpha = 41,5\%$  и существенно отличается от изотерм адсорбции пирокатехина, галловой и кофейной кислот. Если исключить из рассмотрения гидрофильную поверх-

ность А-300 (точку, соответствующую 0 % гидрофобизации), можно сделать вывод, что для кофейной, галловой кислот и пирокатехина адсорбция практически не зависит от степени гидрофобизации поверхности.



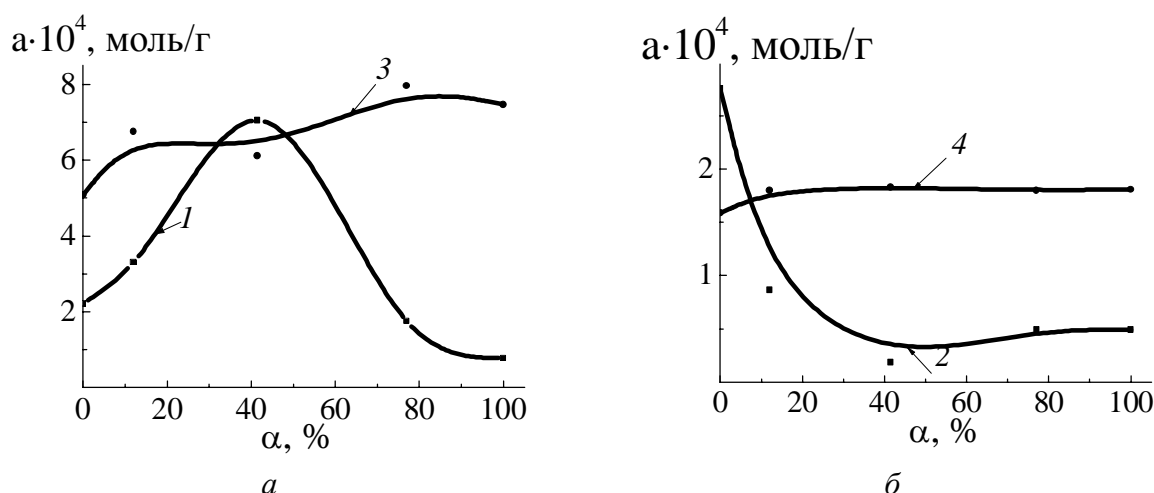
**Рис. 6.** Зависимость десорбции  $d$  галловой кислоты от степени гидрофобизации поверхности  $\alpha$  ( $t = \text{const}$ ).



**Рис.7.** Зависимость адсорбции пирокатехина на гидрофильной поверхности кремнезема А-300 (а) и десорбции с различных поверхностей кремнезема ( $t = \text{const}$ ) (б) от равновесной концентрации.

Винная кислота на поверхности кремнезема не адсорбируется, так как растворяется в протоактивных растворителях (воде и этаноле) практически без ограничений, а в инертных – не растворяется вообще.

Полученные результаты дают основание предположить, что в случае коричной кислоты (в отличие от пирокатехина, галловой и кофейной кислот) ввиду отсутствия в ее молекуле ОН-групп в бензольном кольце нет препятствий для ее электростатического взаимодействия с метилированной поверхностью кремнезема. Это способствует адсорбции коричной кислоты на гидрофобизированной поверхности ВДК.



**Рис. 8.** Зависимости адсорбции коричной (1), кофейной (2), галловой(3) кислот и пирокатехина (4) на модифицированных поверхностях кремнезема от степени гидрофобизации  $\alpha$ .

В молекуле пирокатехина отсутствует карбоксильная группа, которая «отвечает» за образование водородных связей с поверхностью и не экранирует часть молекулы для электростатических взаимодействий, что объясняет наибольшую величину адсорбции пирокатехина на гидрофобизированной поверхности (табл. 2).

**Таблица 2.** Сравнительная адсорбция коричной, галловой, кофейной кислот и пирокатехина на гидрофобизированной поверхности кремнезема.

$\alpha$ , %	Коричная к-та $a \cdot 10^4$ , моль/г	Кофейная к-та $a \cdot 10^3$ , моль/г	Галловая к-та $a \cdot 10^3$ , моль/г	Пирокатехин $a \cdot 10^2$ , моль/г
0	2,71	27,6	6,44	1,93
12,6	3,09	8,64	6,61	2,18
41,5	10,2	1,85	6,55	2,22
77	1,57	4,94	6,73	2,19
100	2,43	4,92	6,68	2,20

Из приведенных зависимостей можно сделать вывод, что в адсорбционном процессе участвует как карбоксильная группа, так и бензольное кольцо, однако при адсорбции на метилированной поверхности решающую роль, по сравнению с образованием водородных связей, играют гидрофобные взаимодействия.

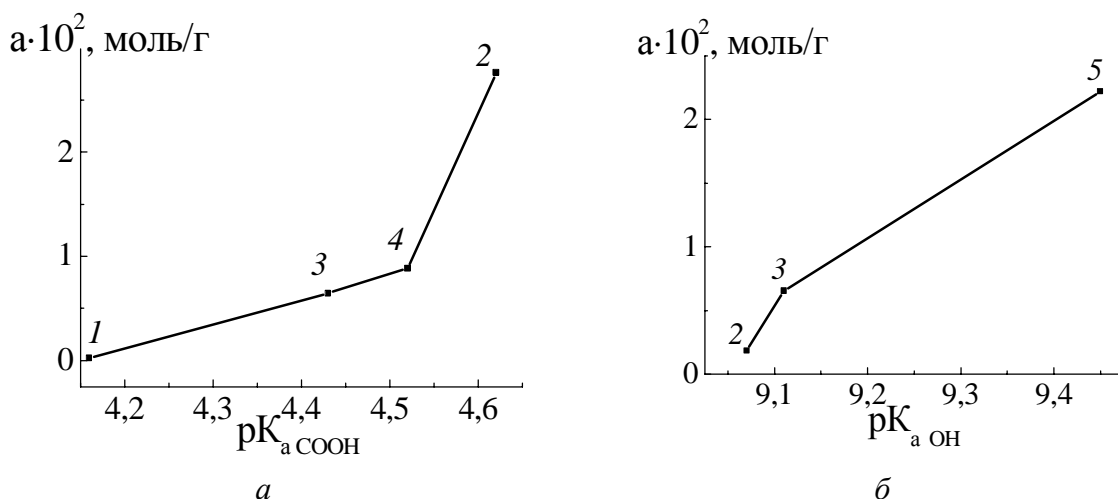
В случае феноксикарбоновых кислот существенный вклад вносят водородные связи с карбоксильными ( $pK_{a, COOH}$ ) и феноксильными ( $pK_{a, OH}$ ) протонами. Зависимости величин адсорбции от  $pK_{a, COOH}$  и  $pK_{a, OH}$  представлены в табл. 3 и на рис. 9.

**Таблица 3.** Зависимость адсорбции коричной, пирокатехина, галловой и кофейной кислот на ВДК от  $pK_{a, COOH}$  и  $pK_{a, OH}$ .

Кислота	$A_{A-300}$	$A_{CH_3}$	$pK_{a, OH}$	$pK_{a, COOH}$
Коричная	0,000271	0,00102	-	4,16* , 4,44 [8]
Галловая	0,00644	0,00655	9,11[9]	4,43
Параоксикоричная	0,00883	0,00884		4,52 [8]
Кофейная	0,0276	0,00185	9,07[9]	4,62
Пирокатехин	0,0193	0,0222	9,45 [8]	-

\* Данные получены авторами.

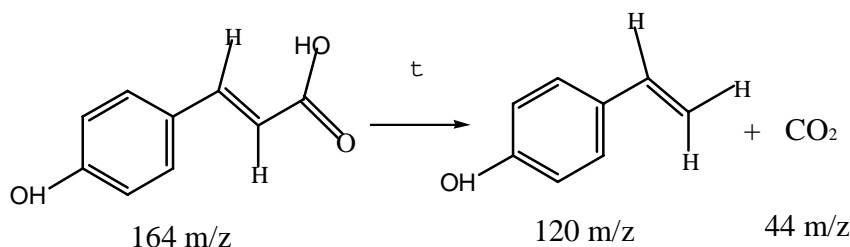




**Рис. 9.** Зависимость величин адсорбции оксикоричных кислот и пирокатехина от  $pK_{aCOOH}$  (а) и  $pK_{aOH}$  (б): 1 – коричневая, 2 – кофейная, 3 – галловая кислоты, 4 – пирокатехин.

Сравнительные исследования методом ТПД МС коричневой, параоксикоричной и кофейной кислот, адсорбированных на поверхности ВДК из водно-этанольного раствора ( $A = 3,8$  мкмоль/г), подтверждают зависимость адсорбции от строения молекулы адсорбата. Термодесорбция коричневой кислоты подробно описана в [8]. ТПД МС исследования образцов ВДК, модифицированных коричневой кислотой, показывают, что термодесорбция происходит с выделением фенилэтилена – 104 а.е.м., фенилвинилкетена – 130 а.е.м., фенилацетилена – 102 а.е.м. [9].

В отличие от коричневой кислоты для параоксикоричной и кофейной кислот не наблюдается сигнал молекулярного иона в ТПД МС спектрах. Параоксикоричная кислота разлагается с образованием гидроксифенилэтилена и  $CO_2$ :



при температуре, более низкой, чем коричневая, что обусловлено наличием  $OH$ -группы в бензольном кольце.

Как и в случае коричневой кислоты, выделяется гидроксифенилэтилен – 120 а.е.м. (для параоксикоричной кислоты) и 3,4-дигидроксифенилэтилен – 136 а.е.м. для коричневой кислоты [8, 9]. При этом наблюдается сдвиг максимума реакции декарбоксилирования в высокотемпературную область на 40 – 50 К по сравнению с конденсированным состоянием, что свидетельствует о повышении термической стабильности этих кислот при адсорбции на поверхности ВДК.

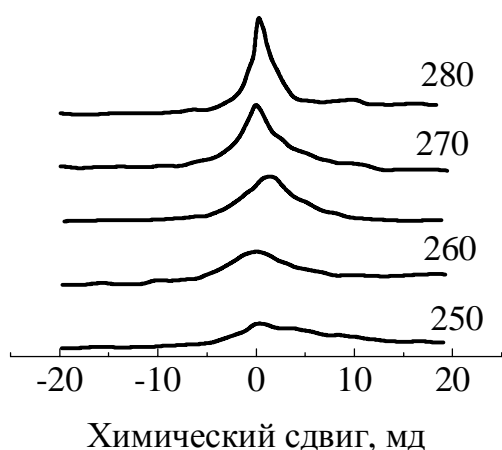
Методом ЯМР высокого разрешения в условиях вымораживания жидкой фазы был исследован характер гидратации поверхности кремнезема в присутствии карбоновых кислот. Поверхностная энергия  $\gamma_s$ , характеризующая взаимодействие твердых тел с жидкостью, равна изменению свободной энергии при увеличении площади поверхности на единицу. Зависимость интенсивности сигнала протонов адсорбированной воды от

объема добавляемой дозатором воды при температурах, ниже 273 К, позволяет определить эту свободную энергию воды.

Расчеты  $\gamma_s$  проводили по изменению интенсивности сигнала протонов в зависимости от температуры по уравнению [10]:

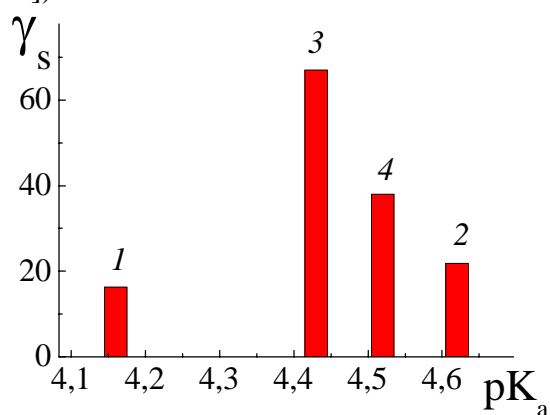
$$\gamma_s = K_1 \cdot \int_0^{C_{H_2O_{max}}} \Delta G d(C_{H_2O}), \quad (2)$$

где  $K_1$  – масштабный коэффициент, а  $C_{H_2O_{max}}$  – толщина слоя незамерзающей воды при  $\Delta G \rightarrow 0$ ;  $\Delta G = 0,036(273 - T)$  [10]. Пример типичных зависимостей  $I = f(T)$  приведен на рис. 10.



**Рис. 10.** Температурная зависимость формы спектров  $^1H$  ЯМР воды в «сухих» образцах. Температура дана в К.

Рассчитанные значения  $\gamma_s$  представлены на рис. 11 как функция  $pK_{a_{COOH}}$  изученных кислот ( $\gamma_s = 17,8$  для  $SiO_2$  получено из данных [10],  $\gamma_s$  для галловой кислоты – из [11]).



**Рис. 11.** Зависимость изменения свободной поверхностной энергии ( $\gamma_s$ ) от строения адсорбентов ( $pK_{a_{OH}}$ ) в присутствии адсорбированных на ВДК коричневой, *n*-оксикоричной и кофейной кислот:  
1 – коричневая, 2 – кофейная,  
3 – галловая, 4 – *n*-оксикоричная кислоты.

Нелинейный характер зависимости дает возможность сделать вывод о том, что на гидратацию кремнезема влияют водородные связи, образующиеся в результате адсорбции коричневых кислот.

## Выводы

Проведенные сравнительные исследования адсорбции соединений с различными функциональными группами (ОН и СООН) на модифицированных кремнеземах, позволяют установить следующие закономерности:

1. Гидрофобное взаимодействие является определяющим при адсорбции на метилированных поверхностях.

2. На гидроксильной поверхности адсорбционное взаимодействие осуществляется путем образования водородных связей между карбоксильными и гидроксильными протонами.

3. Методами ТПД МС установлено уменьшение термостабильности оксикоричных кислот при введении ОН-групп в бензольное кольцо молекулы; напротив, термическая стабильность оксикоричных кислот при адсорбции на ВДК увеличивается.

4. Методом ЯМР высокого разрешения в условиях вымораживания жидкой фазы установлена зависимость поверхностной энергии  $\gamma_s$ , характеризующей взаимодействие твердых тел с жидкостью, от строения адсорбированных молекул феноксикарбоновых кислот ( $pK_a$ ).

Автор выражает благодарность с.н.с. к.х.н. Власовой Н.Н. за выполнение расчета с помощью программы GRFIT.

### Литература

1. Влияние природы растворителя на адсорбционное взаимодействие коричной кислоты с диоксидом кремния / В.К. Погорелый, В.Н. Барвинченко, Е.М. Пахлов, О.В. Смирнова // Коллоид. журн. – 2004 – Т. 67, № 2. – С. 201 – 205.
2. Исследование взаимодействия коричной кислоты с поверхностью кремнезема методом десорбционной масс-спектрометрии / Т.В. Кулик, В.М. Барвинченко, Б.Б. Паляница, О.В. Смирнова, В.К. Погорелый, О.О. Чуйко // Журн. физ. химии – 2007 – Т. 81, № 1.–С. 88 – 95.
3. Адсорбция коричной и кофейной кислоты на поверхности высокодисперсного кремнезема из разных растворителей / В.К. Погорелый, О.А. Казакова, В.Н. Барвинченко, О.В. Смирнова, Е.М. Пахлов, В.М. Гунько. // Коллоид. журн. – 2007 – Т. 69, № 2. – С. 226 – 234.
4. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Физматгиз, 2003. – 592 с.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1970. – 407 с.
6. Физико-химическое и клиническое обоснование эффективности лекарственных препаратов семейства фитосил / А.А. Чуйко, В.К. Погорелый, В.Н. Барвинченко, Н.И. Ковтюхова, Н.А. Липковская, В.В. Туров // Химия, физика и технология поверхности. / Под ред. А.А.Чуйко. – К.: «КМ Академия», 2002. – Вып. 3. – С. 3 – 9.
7. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Пер. з англ. Б. Порай-Кошиц. – М., Л., Химия, 1964. – 180 с.
8. Адсорбція та хімічні перетворення коричної кислоти на поверхні високодисперсного кремнезему / Т.В. Кулик, В.Н. Барвінченко, Б.Б. Паляница, В.К. Погорелый, О.В. Смірнова О.О. Чуйко // Доп. НАН України. – 2006. – № 6. – С. 138 – 143.
9. Каталог сокращенных масс-спектров / Ред. А. М. Колчин. – Новосибирск: Наука, 1981. – 187 с.
10. Туров В.В. Слои связанной воды и поверхностные силы в водных суспензиях высокодисперсных оксидов. Химия поверхности кремнезема. / Под ред. А.А.Чуйко. – К.: 2001. – Т. 1, Ч. 1. – С. 510 – 607.
11. Влияние галловой кислоты, импрегнированной на поверхности высокодисперсного кремнезема, на связанную воду в водных суспензиях / О.В. Стебельская, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров, А.А. Чуйко // Доп. НАН України. – 2005. – № 5. – С. 126 – 131.