

СРАВНИТЕЛЬНОЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЛИНЕЙНОГО И РАЗВЕТВЛЕННОГО ГОМОЛОГОВ: ВАЛЕРИАНОВОЙ И ПИВАЛИНОВОЙ КИСЛОТ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНЕЗЕМА

Т.В. Кулик, Б.Б. Паляница, Л.Р. Азизова, С.С. Тарнавский

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова, 17, 03164 Киев-164*

Методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии исследовано взаимодействие линейного и разветвленного гомологов валериановой и пивалиновой кислот с поверхностью кремнезема. Предложено строение адсорбционного комплекса, механизм хемосорбции и деструкции хемосорбированных кислот. Рассчитаны кинетические параметры химических превращений исследуемых кислот на поверхности кремнезема.

Interaction of linear and branched molecules of valeric and pivalic acids with the surface of fumed silica has been studied by the temperature-programmed desorption mass spectrometry. Structure of adsorption complex, mechanisms of chemisorptions and destruction of chemisorbed acids have been proposed. Kinetic parameters of chemical transformation of investigated acid on the surface of fumed silica had been calculated.

Введение

Исследование взаимодействия соединений, содержащих карбоксильную группу, с поверхностью минеральных матриц имеет большое фундаментальное и практическое значение, в частности, для твердофазного синтеза пептидов, при создании медицинских имплантатов, биосовместимых материалов и биомедицинских сенсоров. Ранее было изучено взаимодействие с поверхностью кремнезема ряда аминокислот [1, 2], некоторых алифатических карбоновых кислот хроматографическим методом [3], уксусной кислоты методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПД МС) [4]. Исследована адсорбция и термические превращения биологически активной коричной кислоты на поверхности кремнезема [5, 6]. Методом ТПД МС было зафиксировано образование продуктов деструкции уксусной и коричной кислот на поверхности кремнезема, в частности, соответствующих кетенов. Возник вопрос, будут ли наблюдаться закономерности, установленные для коричной и уксусной кислот, и для линейных и разветвленных гомологов алифатических карбоновых кислот. В данной работе была предпринята попытка исследовать взаимодействие валериановой и пивалиновой кислот с поверхностью ВДК методом ТПД МС. Метод ТПД МС позволяет определить термическую стабильность, идентифицировать продукты и рассчитать кинетические параметры термических превращений молекул, иммобилизованных на поверхности неорганических сорбентов [6, 7].

Экспериментальная часть

В работе были использованы высокодисперсный кремнезем (ВДК) (удельная поверхность 300 м²/г, Калушского опытно-экспериментального завода Института химии

поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины), валериановая кислота (“Реахим”), пивалиновая кислота (Fluka). Высокодисперсный кремнезем был предварительно прогрет на воздухе в течение 2 ч при 673 К для удаления адсорбированных органических веществ. Образцы с концентрацией 0,3 ммоль/г валериановой и пивалиновой кислот на поверхности кремнезема получали методом импрегнации. К навеске ВДК 1 г равномерно приливали водный раствор кислот, перемешивали, выдерживали в течение 24 ч и сушили при комнатной температуре.

ИК-спектральные исследования были проведены на спектрофотометре FT-IR NEXUS (Thermo Nicolet). ТПД МС исследование проводилось на монопольном масс-спектрометре МХ-7304А (Сумы, Украина) с ионизацией электронным ударом, переоборудованным для проведения термодесорбционных измерений, по методике, описанной в работах [6, 7]. Расчет неизотермических параметров осуществлялся только для четко разделенных максимумов, форма и положение которых, на температурной шкале хорошо воспроизводились в течение нескольких экспериментов.

Обсуждение результатов

В ИК-спектрах образцов исследуемых кислот на поверхности ВДК присутствуют полосы поглощения в области 2800 - 2900 см^{-1} , которые отвечают валентным колебаниям С – Н связей.

В масс-спектрах летучих продуктов термолитиза образцов валериановой и пивалиновой кислот в исследуемом интервале температур отсутствует линия молекулярного иона кислот m/z 102. Следовательно, с поверхности ВДК не происходит десорбция этих кислот в молекулярной форме, что свидетельствует об их связывании с поверхностью.

При температуре выше 493 К в масс-спектрах образца валериановой кислоты появляется ион с m/z 84. На термодесорбционной кривой для иона с m/z 84 наблюдается максимум при 633 К (рис. 1, 2). Это связано с деструкцией хемосорбированного фрагмента карбоновой кислоты и образованием кетена, что наблюдалось при исследовании термических превращений уксусной и коричной кислот на поверхности кремнезема [4, 6].

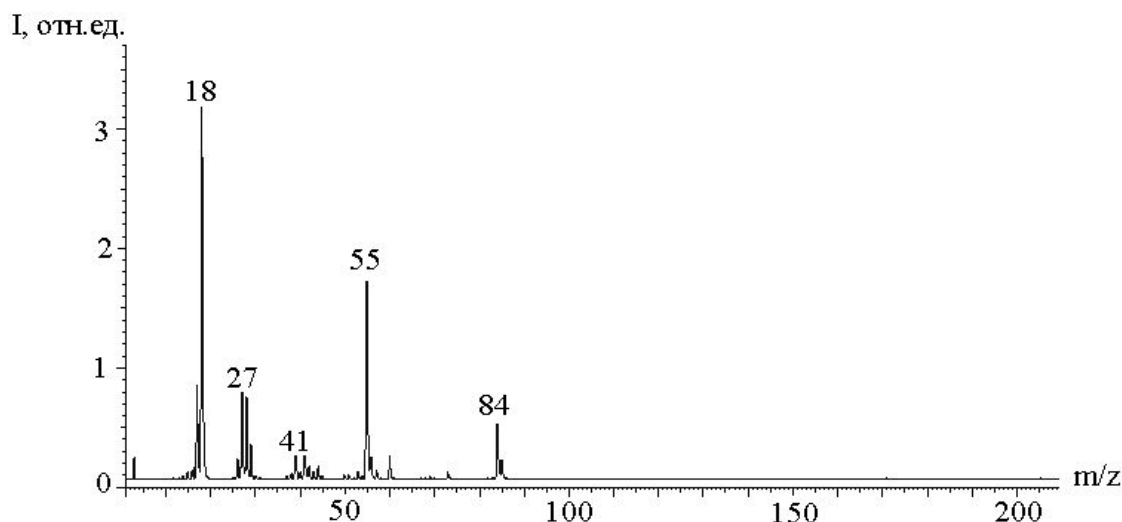


Рис. 1. Масс-спектр термического разложения при 623 К валериановой кислоты, нанесенной на поверхность ВДК методом импрегнации (0,3 ммоль/г).

Вероятно, как и в случае коричной кислоты, хемосорбция может протекать в ампуле масс-спектрометра при нагревании.

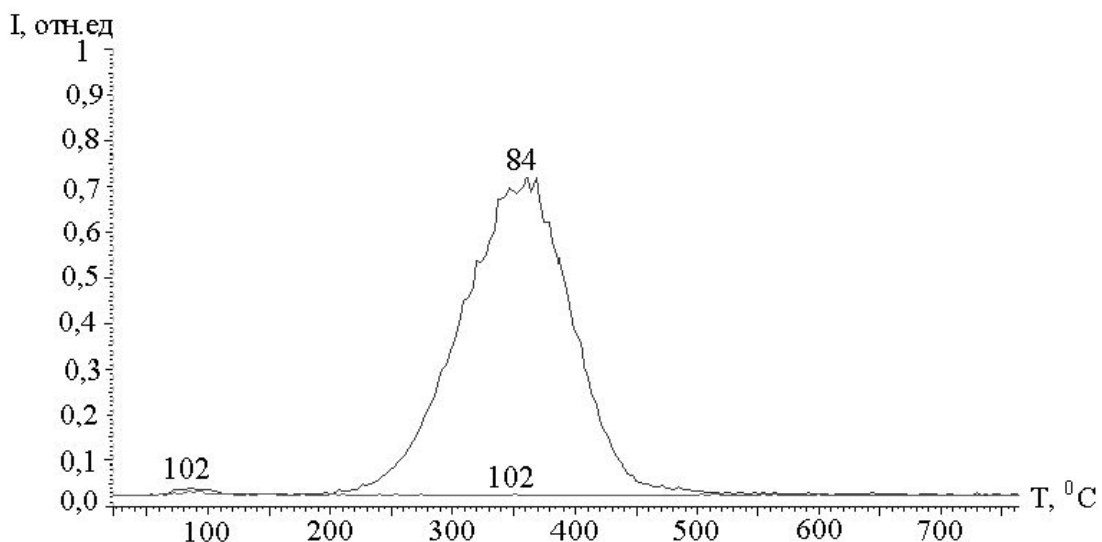


Рис. 2. Термодесорбционные кривые для m/z 102 и 84 при 350 °С термического разложения валериановой кислоты, нанесенной на поверхность ВДК методом импрегнации (0,3 ммоль/г).

При дальнейшем нагревании происходит деструкция хемосорбированного фрагмента карбоновой кислоты через 4-членное переходное состояние с выделением в молекулярной форме кетена с массой m/z 84.

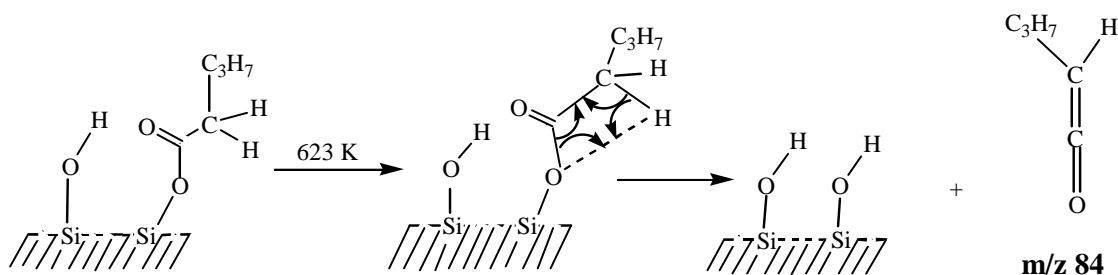


Схема 1

В отличие от своего линейного изомера валериановой кислоты, температура максимума скорости деструкции пивалиновой кислоты на поверхности сдвинута в сторону высоких температур на 393 К. Кроме того, в масс-спектре пивалиновой кислоты также отсутствует молекулярный ион m/z 102 и ион кетена m/z 84. Самой высокой массой в масс-спектре является линия с m/z 56 (рис. 3, 4). Это указывает на иной механизм деструкции хемосорбированной пивалиновой кислоты, требует значительно больших энергетических затрат. Отсутствие у пивалиновой кислоты в α -положении атома водорода приводит к образованию другого продукта деструкции 2-метилпропена-1 с m/z 56.

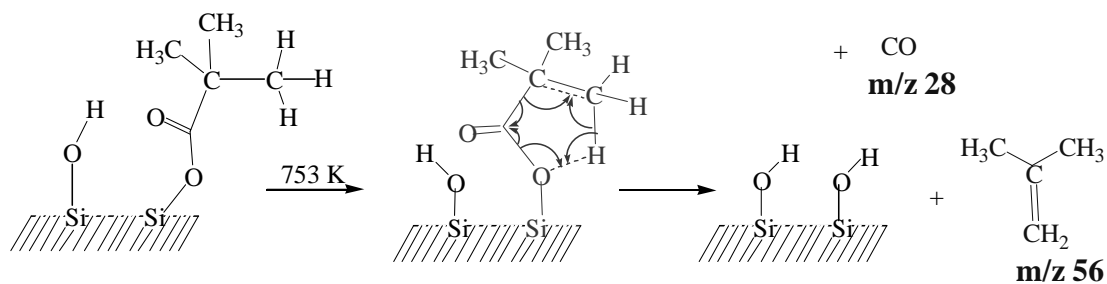


Схема 2

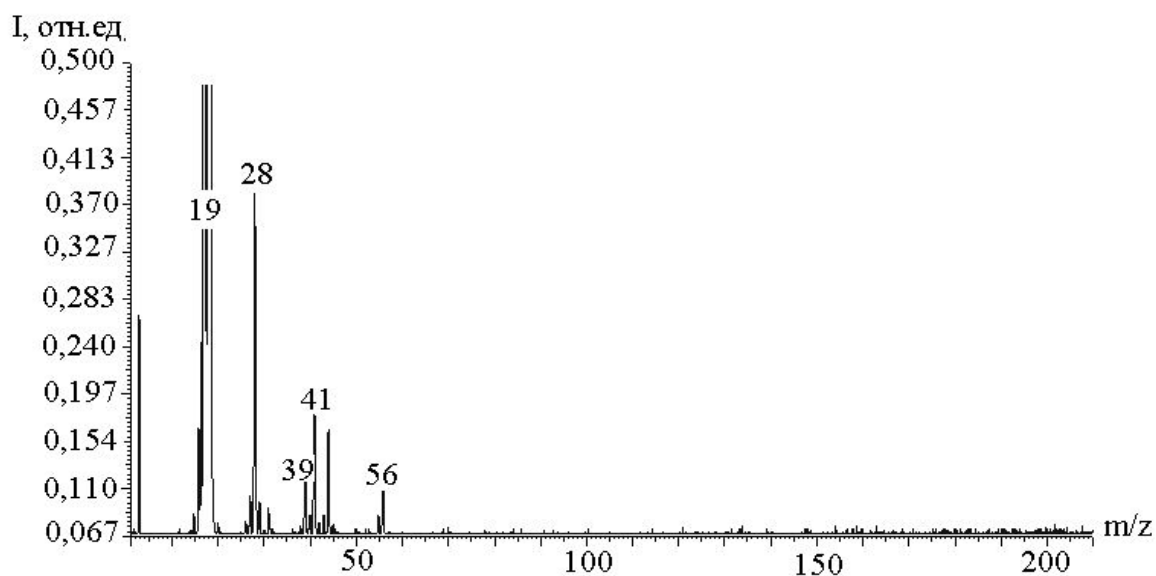


Рис. 3. Масс-спектр термического разложения при 753 К пивалиновой кислоты, нанесенной на поверхность ВДК методом импрегнации (0,3 ммоль/г).

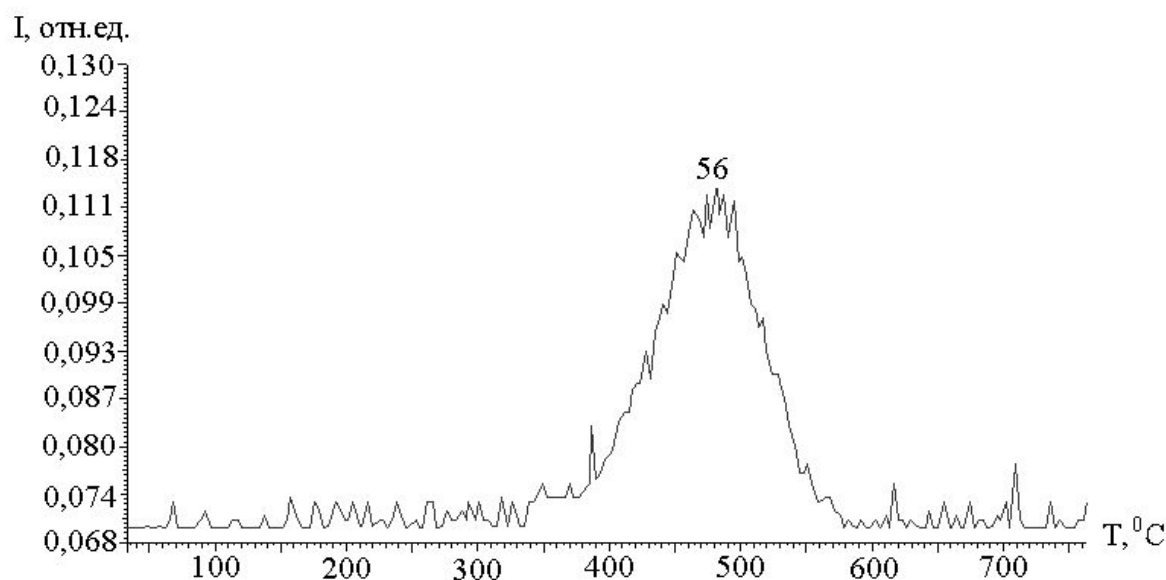


Рис. 4. Термодесорбционная кривая для m/z 56 при 480 °С термического разложения пивалиновой кислоты, нанесенной на поверхность ВДК методом импрегнации (0,3 ммоль/г).

Деструкция хемосорбированной пивалиновой кислоты протекает через 5-членное переходное состояние. Это подтверждает расчет кинетических параметров для реакции деструкции валериановой и пивалиновой кислот на поверхности ВДК (таблица). Известно [8 – 10], что для реакций, которые протекают через высокоупорядоченное состояние, характерны отрицательные значения dS^\ddagger , что и наблюдается при деструкции хемосорбированных кислот. Для пивалиновой кислоты получены меньшие отрицательные значения энтропии активации по сравнению с валериановой кислотой, так как 5-членное переходное состояние менее напряженно, чем 4-членное, как и в случае валериановой кислоты.

Таблица. Кинетические параметры деструкции хемосорбированных карбоновых кислот.

Кислота (импрегнация) 0,3 ммоль/г	Схема реакции	T_{\max} , К	m/z	n , порядок реакции	$E^\#$, кДж· ·моль ⁻¹	k_0 , с ⁻¹	$dS^\#$, Дж·К ⁻¹ · ·моль ⁻¹	R^2
Валериановая	1	635	84	1	111	$6,61 \cdot 10^6$	-506,60	0,968
Пивалиновая	2	756	56	1	158	$3,86 \cdot 10^8$	-368,44	0,956
		751	28	1	151	$1,16 \cdot 10^8$	-410,31	0,962

Выводы

Предложены механизмы деструкции хемосорбированных фрагментов валериановой и пивалиновой кислот на поверхности кремнезема, которые согласуются с рассчитанными кинетическими параметрами. Отсутствие атома водорода в α -положении по отношению к карбоксильной группе, как у пивалиновой кислоты, приводит при термоллизе на поверхности кремнезема к образованию продукта 2-метилпропена-1, а при термоллизе валериановой кислоты к образованию кетена.

Литература

1. Meng M., Stievano L., Lambert J-F. Adsorption and thermal condensation mechanisms of amino acids on oxide supports. 1. glycine on silica // *Langmuir* – 2004. – V. 20. – P. 914 – 923.
2. Власова Н.Н., Головкова Л.П. Адсорбция аминокислот на поверхности высокодисперсного кремнезема // *Коллоид. журн.* – 2004. – Т. 66, № 6. – С. 733 – 738.
3. Basiuk V.A., Gromovoy T.Yu. and Khil'chevskaya E.G. Adsorption of carboxylic acids, nucleosides and nucleotides on silica in neutral aqueous medium: estimation of free energies from dynamic and static measurements // *Polish. J. Chem.* – 1995. – V. 69. – P. 127 – 131.
4. Study of kinetics and mechanisms of some unimolecular reactions on silica surfaces / V.V. Brei, V.M. Gun'ko, V.V. Dudnik, A.A. Chuiko // *Langmuir* – 1992. – V. 8. – P. 1968 – 1973.
5. 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.* – 2005. – Т. 67, № 2. – С. 201 – 205.
6. Исследование взаимодействия коричной кислоты с поверхностью кремнезема методом десорбционной масс-спектрометрии / Т.В. Кулик, В.Н. Барвинченко, Б.Б. Паляница, О.В. Смирнова, В.К. Погорелый, А.А. Чуйко // *Ж. физ. химии.* – 2007. – Т. 81, № 1. – С. 88 – 95.
7. Pokrovskiy V.A., Galagan N.P., Kulik T.V. Non-isothermal decomposition of biomolecules studied by means of temperature-programmed desorption mass spectrometry // *Chemistry, Physics and Technology of Surface* / Ed: A.A. Chuiko. – Kyiv: Institute of Surface Chemistry. – 2001. – V. 4–6. – P. 332 – 347.
8. Мелвин-Хьюз Е.А. Равновесие и кинетика реакций в растворах / Под ред. И.П. Белецкой. – М.: Химия, 1975. – 472 с. – Библиогр.: с. 84 – 99.
9. Кери Ф., Сандберг Р. Углубленный курс органической химии / Под ред. В.М. Потапова. Книга вторая. Реакции и синтезы. – М.: Химия, 1981. – 456 с. – Библиогр.: с. 214 – 218.
10. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии / Под ред. В.Ф. Травеня. – М.: Химия, 1991. – 448 с. – Библиогр.: с. 42 – 70.