

## АДСОРБЦІЯ АЛІФАТИЧНИХ КАРБОНОВИХ КИСЛОТ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ

Л.Р. Азізова, Б.Б. Паляниця, О.О. Казакова, Т.В. Кулик

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ-164*

*Методами ІЧ-спектроскопії, квантово-хімічними та адсорбційними методами аналізу досліджено взаємодію нижчих членів гомологічного ряду аліфатичних карбонових кислот з поверхнею високодисперсного кремнезему. Одержані величини вільних енергій адсорбції Гіббса та констант адсорбційної рівноваги. Встановлено, що не спостерігається закономірної зміни величини  $-ΔG_{адс}$  в залежності від кількості метиленових груп в молекулі кислоти.*

### Вступ

Дослідження взаємодії з поверхнею кремнезему молекул, які містять карбоксильну групу, має фундаментальне значення, пов'язано з тим, що карбоксильна група входить до складу молекул, які беруть участь у різноманітних біохімічних процесах в живих організмах [1, 2]. Встановлення можливих механізмів хімічної трансформації жирних кислот важливо для розробки нових технологій отримання біопалива та замінників нафтопродуктів з рослинної сировини. Крім того, адсорбційні методи можуть бути використані для відбілювання рослинних олій [3]. Раніше методами ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії та методом температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) було досліджено взаємодію з поверхнею кремнезему гліцину [4], хроматографічним методом деяких аліфатичних карбонових кислот [5], методом ТПД МС оцтової кислоти [6]. Адсорбція аргініну, гістидину, орнітину на поверхні високодисперсного кремнезему з водних розчинів в залежності від рН вивчалась з використанням моделі Штерну подвійного електричного шару [7]. Нами була досліджена адсорбція та термічні перетворення біологічно активної коричневої кислоти  $PhCH=CHCOOH$  на поверхні кремнезему [8, 9]. За допомогою методу ТПД МС було зафіксовано утворення продуктів термодеструкції оцтової [6] та коричневої кислот [8, 9], сорбованих на поверхні кремнезему, зокрема відповідних кетенів. Було показано [8, 9], що на поверхні кремнезему коричнева кислота може знаходитися у вигляді димерів та утворювати адсорбційні комплекси декількох типів. Також були проведені аналогічні дослідження взаємодії карбонових кислот з поверхнею кремнезему [10] та було встановлено, що їх десорбція з поверхні кремнезема при нагріванні у вакуумі перебігає в декілька стадій, що свідчить про наявність різних механізмів зв'язування з поверхнею. Тому дана робота присвячується дослідженню взаємодії аліфатичних карбонових кислот з поверхнею кремнезему за допомогою ІЧ-спектроскопії та квантово-хімічних розрахунків.

### Експериментальна частина

В роботі був використаний високодисперсний кремнезем ВДК (питома поверхня  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ ) виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України (ГОСТ 14922-77). Високодисперсний кремнезем був попередньо прогрітий протягом 2 год при температурі 673 К для видалення адсорбованих органічних речовин. Був досліджений такий ряд аліфатичних карбонових кислот: етанова (оцтова), пропанова (пропіонова), бутанова (масляна), 2-метилпропанова

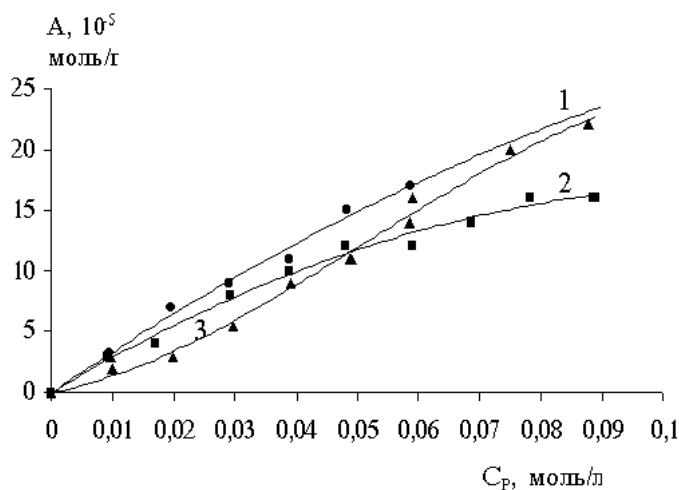
(ізомасляна), пентанова (валеріанова), гексанова (капронова) виробництва Реахім. Зразки з концентрацією 0,6 ммоль/г відповідної кислоти на поверхні кремнезему отримували методом імпрегнування. До наважки 1 г ВДК додавали 25 мл водного розчину кислоти, перемішували і витримували при кімнатній температурі протягом 24 год, відокремлювали і сушили при кімнатній температурі. Зразок капронової кислоти, внаслідок її малої розчинності в воді, отримували з водно-етанольного (3:1) розчину. Отримані зразки були використані для подальших досліджень методом ІЧ-спектроскопії.

Адсорбцію кислот на поверхні кремнезему з водних розчинів досліджували в інтервалі їх концентрацій 0,01-0,1 моль/л при величині рН в межах  $3,2 \pm 0,3$ . Величину адсорбції визначали за різницею концентрацій кислот до та після адсорбції. Концентрацію кислот у розчинах визначали титруванням розчином NaOH з індикатором фенолфталеїном до та після адсорбції.

ІЧ-спектральні дослідження були проведені на спектрофотометрі FT-IR NEXUS (Thermo Nicolet).

### Результати та їх обговорення

Отримані ізотерми адсорбції (рис. 1), були лінеаризовані в координатах ( $1/C$ ,  $1/A$ ) з коефіцієнтами кореляції  $R^2=0,92\dots 0,98$ . Отримані величини граничної адсорбції, величини констант адсорбційної рівноваги та вільних енергій адсорбції Гіббса наведені в табл. 1.



**Рис. 1.** Ізотерма адсорбції пропіонової кислоти (1), масляної кислоти (2), валеріанової кислоти (3) на поверхні кремнезему з водного розчину.

Як видно з табл. 1, розраховані за допомогою лінеаризації ізотерм адсорбції величини вільних енергій Гіббса для пропіонової, масляної та валеріанової кислот мають близькі значення, і свідчать про низьку ступінь спорідненості карбонових кислот до поверхні кремнезему. Проведені квантово-хімічні розрахунки (HF/PM3, програмний пакет GAMESS) [11] показали, що енергія утворення водневозв'язаних комплексів карбонових кислот з силанольною групою поверхні з газової фази без урахування сольватаційної дії розчинника становить  $-\Delta E_t \cong 30$  кДж/моль і не залежить від кількості метиленових груп в молекулі, тобто практично не змінюється в гомологічному ряду. Величини вільних енергій адсорбції Гіббса (табл. 1), отримані квантово-хімічними розрахунками проведеними із урахуванням сольватуючої дії молекул води (SM5.42/PM3, програмний пакет GAMESOL, версія 3.1) [12] також близькі і узгоджуються з експериментальними даними, отриманими лінеаризацією ізотерм адсорбції. Квантово-хімічні розрахунки з урахуванням сольватуючої дії розчинника також не виявили закономірної зміни величини  $-\Delta G_{\text{адс}}$  в залежності від кількості метиленових груп в молекулі кислоти, лише для капронової кислоти отримано більше значення  $-\Delta G_{\text{адс}}$ .

**Таблиця 1.** Фізико-хімічні параметри адсорбції карбонових кислот на поверхні кремнезему, отримані лінеаризацією ізотерм адсорбції та квантово-хімічними розрахунками (SM5.42/PM3)

Кислота	$A_{\infty} \cdot 10^{-4}$ моль/г	K, л/моль	$\Delta G_{\text{адс}}$ , кДж/моль	$\Delta G_{\text{адс}}$ , кДж/моль Базис 6-31G*
Метанова (мурашина)	-	-	-	-4
Етанова (оцтова)	-	-	-	-3
Пропанова (пропіонова)	4,20	9,2	-5,0	-1
Бутанові (масляна)	2,82	6,6	-4,3	-5
2-Метилпропанова (ізомасляна)	-	-	-	1
Пентанова (валеріанова)	3,27	6,9	-4,4	-3
Гексанові (капронова)	-	-	-	-17

В отриманих ІЧ-спектрах чистих кислот частоти коливань C=O спостерігаються в інтервалі 1725 – 1705  $\text{cm}^{-1}$  (табл. 2), як описано в літературі [13, 14]. Частота поглинання мономера в розчинах інертних розчинників має значення близько 1760  $\text{cm}^{-1}$  [13, 14]. В ІЧ-спектрах зразків досліджених кислот на поверхні кремнезему, отриманих методом імпрегнування (0,6 ммоль/г) та методом рівноважної адсорбції ( $7 - 10 \cdot 10^{-5}$  моль/г), відсутні смуги поглинання неасоційованої карбонільної групи, характерні для мономерів кислот (табл. 2).

**Таблиця 2.** Частоти поглинання карбонільної групи  $\nu_{\text{C=O}}$  для зразків карбонових кислот та відповідні величини зміщення  $\Delta\nu_{\text{C=O}}$  положення цієї смуги відносно  $\nu_{\text{C=O}}$  мономера та димера

Зразок кислоти	Розчин в CCl <sub>4</sub> (мономер) [15]	Розчин в CCl <sub>4</sub> (димер) [15]	Адсорбована на поверхні кремнезему з водного розчину ( $7-10$ ) $\cdot 10^{-5}$ моль/г			Нанесена на поверхню кремнезему імпрегнуванням (0,6 ммоль/г).		
	$\nu_{\text{C=O}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C=O}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C=O}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_1$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_2$ , $\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{C=O}}$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_1$ , $\text{cm}^{-1}$	$\Delta\nu_2$ , $\text{cm}^{-1}$
Пропанова (пропіонова)	1758	1716	1716	0	+42	1682	+34	+76
						1697	+19	+61
						1713	+3	+45
						1732	-16	+26
Гексанова* (капронова)	1757	1711	1686	+25	+71	1685	+26	+72
			1703	+8	+54	1705	+6	+52
						1716	-5	+41
						1732	-21	+25

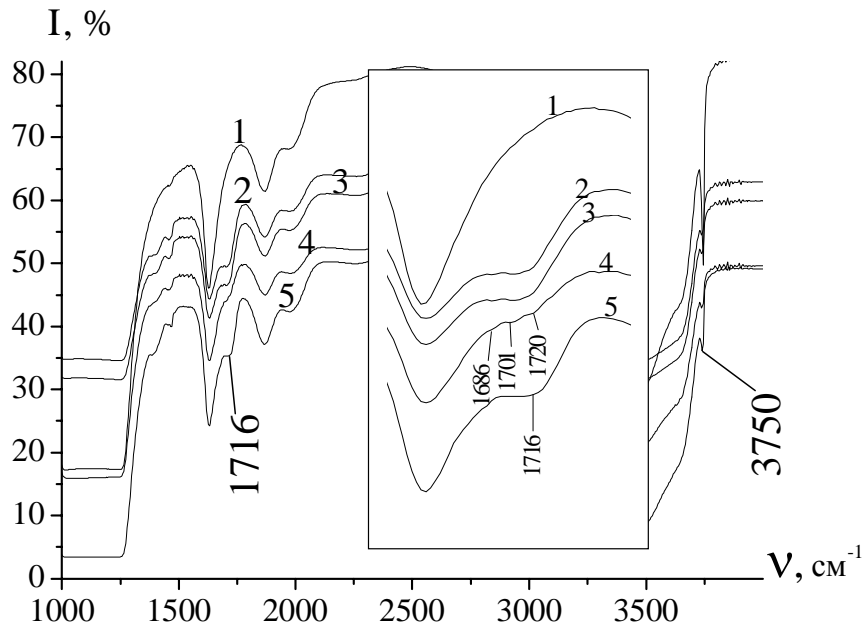
\*Зразок, отриманий методом рівноважної адсорбції ( $C_{\text{вих}}=0,09$  моль/л)

$\Delta\nu_1 = \nu_{\text{димер}} - \nu_{\text{адс.к}}$  - зміщення положення смуги поглинання  $\nu_{\text{C=O}}$  адсорбційного комплексу відносно смуги поглинання димеру

$\Delta\nu_2 = \nu_{\text{мономер}} - \nu_{\text{адс.к}}$  - зміщення положення смуги поглинання  $\nu_{\text{C=O}}$  адсорбційного комплексу відносно смуги поглинання мономеру

Крім того, в ІЧ-спектрах усіх досліджених зразків спостерігається зниження інтенсивності смуги валентних коливань ізольованих силанольних груп 3750  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 2), що є підтвердженням утворення водневозв'язаних адсорбційних комплексів II (схема 1). Можна бачити, що повного зникнення цієї смуги не відбувається, з чого випливає, що не вся кількість силанольних груп бере участь в утворенні адсорбційних комплексів з карбоновими кислотами. На поверхні кремнезему спостерігається розщеплення смуги поглинання карбонільної групи, зокрема, для масляної на три

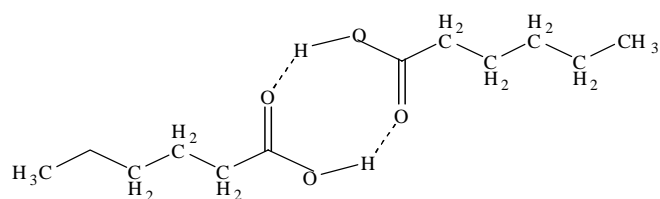
максимуми (рис. 2), а для пропіонової та капронової кислот на чотири максимуми (табл. 2). При цьому спостерігається зміщення  $\nu_{C=O}$  на поверхні ( $\Delta\nu_1 = \nu_{\text{димер}} - \nu_{\text{адс.к.}}$ ), як у високочастотну область відносно смуги поглинання димеру, так і у низькочастотну. Найбільше зміщення у високочастотну область  $\Delta\nu_1 = 21 \text{ см}^{-1}$  спостерігається для капронової, а у низькочастотну область  $\Delta\nu_1 = 34 \text{ см}^{-1}$  для пропіонової кислоти. Високочастотне зміщення відносно  $\nu_{C=O}$  димеру свідчить про утворення водневозв'язаних адсорбційних комплексів II (схема 1) на поверхні кремнезему, оскільки водневий зв'язок з силанольними групами слабший, ніж водневий зв'язок в димерах та асоціатах кислот I (схема 1). А низькочастотне зміщення, очевидно, свідчить про утворення адсорбційних комплексів, зв'язаних більш сильним зв'язком, ніж водневий [15]. Наприклад, як запропоновані адсорбційні комплекси III а, б (схема 1).



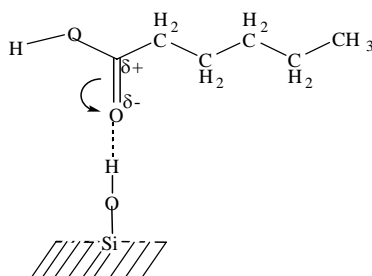
**Рис. 2.** ІЧ-спектри кремнезему (1) та адсорбованих на поверхні кремнезему кислот: капронової ( $C_0=0,09$  моль/л) (2), валеріанової ( $9 \cdot 10^{-5}$  моль/г) (3), масляної ( $7,5 \cdot 10^{-5}$  моль/г) (4) та пропіонової ( $7,5 \cdot 10^{-5}$  моль/г) (5)

Якщо ж розглянути зміщення смуги поглинання  $\nu_{C=O}$  відносно смуги поглинання мономера карбонової кислоти ( $\Delta\nu_2 = \nu_{\text{мономер}} - \nu_{\text{адс.к.}}$ ), то можна зробити такі віднесення максимумів розщепленої смуги поглинання  $\nu_{C=O}$  капронової кислоти:  $\Delta\nu_2 = 1757 - 1686 = 71 \text{ см}^{-1}$  адсорбційний комплекс III а;  $\Delta\nu_2 = 1757 - 1703 = 54 \text{ см}^{-1}$  – адсорбційний комплекс III б;  $\Delta\nu_2 = 1757 - 1716 = 41 \text{ см}^{-1}$  – димер кислоти I;  $\Delta\nu_2 = 1757 - 1732 = 25 \text{ см}^{-1}$  – водневозв'язаний комплекс II. В літературі [15] зустрічається цілий ряд експериментальних даних з адсорбції кетонів, карбонових кислот та складних ефірів карбонових кислот, де спостерігалось розщеплення смуги коливання  $\nu_{C=O}$  на поверхні високодисперсного кремнезему. Автори пояснюють цей факт утворенням на поверхні кремнезему, крім водневозв'язаних комплексів, додаткових адсорбційних комплексів по C=O угрупованню, зв'язаних з поверхнею більш сильним зв'язком ніж водневий.

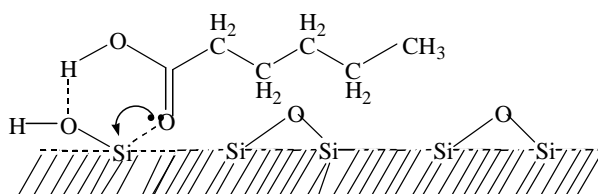
Отже, за даними ІЧ-спектроскопії на поверхні кремнезему карбонові кислоти знаходяться у 3-х формах (схема): у вигляді асоціатів – I; воднево-зв'язаних комплексів – II, та адсорбційних комплексів, зв'язаних з поверхнею більш сильним зв'язком ніж водневий, наприклад, як IIIа,б. Дійсно, при ТПД МС дослідженнях, проведених нами для зразків карбонових кислот в роботі [10], виявлено три стадії десорбції/деструкції кислот на поверхні кремнезему (рис.3), які цілком співвідносяться з даними ІЧ-спектроскопії.



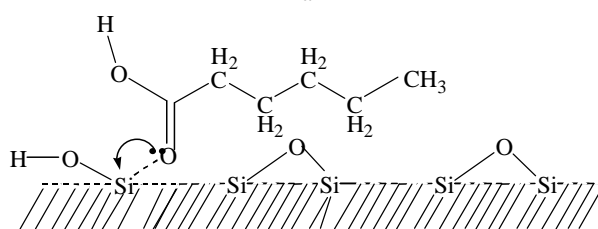
I  
Димер



II



III a



III б

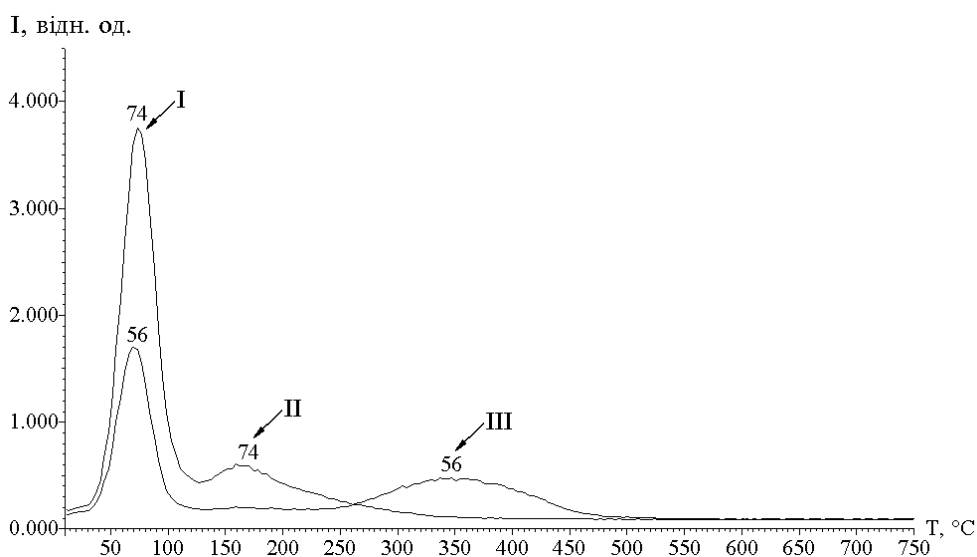
Схема 1

Максимум I на рис. 3 відповідає десорбції кислоти в молекулярній формі ( $m/z$  74), яка знаходиться на поверхні у вигляді асоціатів (температура максимуму швидкості десорбції  $T_{\text{макс}}=70$  °C), максимум II – десорбції кислоти в молекулярній формі, внаслідок руйнування воднево-зв'язаних комплексів ( $T_{\text{макс}}=170$  °C), максимум III – деструкції хемосорбованого фрагмента кислоти  $\equiv\text{Si-O-CO-R}$  (температура максимуму швидкості деструкції  $T_{\text{макс}}=360$  °C) з виділенням в молекулярній формі кетена, для пропіонової кислоти в мас-спектрах йому відповідає іон з  $m/z$  56. Як було встановлено раніше [10], ковалентно зв'язаний фрагмент кислоти на поверхні утворюється в результаті хемосорбції адсорбційного комплексу III при нагріванні в кюветі мас-спектрометра в умовах ТПД МС експерименту.

### Висновки

Отримані лінеаризацією ізотерм величини вільної енергії Гіббса при адсорбції близькі між собою, узгоджуються з величинами, отриманими за допомогою квантово-хімічних розрахунків, та свідчать про низьку ступінь спорідненості карбонових кислот до поверхні кремнезему. Встановлено, що не спостерігається закономірної зміни величини  $-\Delta G_{\text{адс}}$  в залежності від кількості метиленових груп в молекулі кислоти.

Проведений аналіз ІЧ-спектроскопічних даних показав, що вони цілком співставляються з даними ТПД МС, що дозволило запропонувати будову адсорбційних комплексів карбонових кислот на поверхні кремнезему.



**Рис. 3.** Термодесорбційні криві, побудовані по іонам з  $m/z$  56 и 74, які відповідають десорбції фізично сорбованої кислоти (I), розкладу Н-зв'язаного комплексу (II) та утворенню кетену з хемосорбованого фрагменту пропіонової кислоти (III).

### Література

1. Западнюк В.И., Купраш Л.П., Заика М.У., Безверхая И.С. Аминокислоты в медицине. – Киев: Здоровье, 1982.
2. Якубке Х.-Д., Ешкайт Х. Аминокислоты. Пептиды. Белки. – Москва: Мир, 1985.
3. Sari A., Soylak M. Equilibrium and thermodynamic studies of stearic acid adsorption on Celtek clay // J. Serb. Chem. Soc. – 2007. – V. 72, № 5. – P. 485 – 494.
4. 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
5. Basiuk V.A., Gromovoy T.Yu., Khil'chevskaya E.G. Adsorption of small biological molecules on silica from diluted aqueous solutions: quantitative characterization and implications to the bernal's hypothesis // Origin of Life and Evolution of the Biosphere. – 1995. – V. 25. – P. 375 – 393.
6. 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.
7. Власова Н.Н., Головкова Л.П. Адсорбция аминокислот на поверхности высокодисперсного кремнезема / Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66, № 6. – С. 733 – 738.
8. Адсорбція та хімічні перетворення коричної кислоти на поверхні високодисперсного кремнезему / Т.В. Кулик, В.М. Барвінченко, Б.Б. Паляниця, О.В. Смірнова, В.К. Погорельий, О.О. Чуйко // Доповіді НАН України – 2006. – № 6. – С. 138 – 143.
9. Исследование взаимодействия коричной кислоты с поверхностью кремнезема методом десорбционной масс-спектрометрии / Т.В. Кулик, В.Н. Барвинченко, Б.Б. Паляниця, О.В. Смирнова, В.К. Погорельий, А.А. Чуйко // Журн. физ. химии. – 2007. – Т. 81, №1. – С. 88 – 95.

10. Масс-спектрометрическое исследование кинетики и механизмов реакций алифатических карбоновых кислот на поверхности высокодисперсного кремнезема / Т.В. Кулик, Б.Б. Паляница, Л.Р. Азизова, С.С.Тарнавский // Масс-спектрометрия. – Москва. – 2008. – Т. 5, № 2 – С. 125 – 132.
11. The general atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, et. al. // J. Comput. Chem. – 1993. – V. 14. – P. 1347 – 1363.
12. Xidos J.D., Li J., Zhu T., Hawkins G.D., Thompson J.D., Chuang Y.-Y., Fast P.L., Liotard D.A., Rinaldi D., Cramer C.J., Truhlar D.G., GAMESOL-version 3.1, University of Minnesota, Minneapolis, 2002, based on the general atomic and molecular electronic structure system (GAMESS).
13. Беллами Л., Инфракрасные спектры сложных молекул // Издательство иностранной литературы. – М., 1963. – С. 236.
14. Spectral database for organic compounds SDBS National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST) ([http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/direct_frame_top.cgi)).
15. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 227 с.

## **AN ADSORPTION OF ALIPHATIC CARBOXYLIC ACIDS ON THE SILICA SURFACE**

**L.R. Azizova, B. B. Palyanitsa, O.O. Kazakova, T.V. Kulik**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
General Naumov Str. 17, 03164 Kyiv-164*

*A study has been carried out of interaction of the lowest members of homologous series of aliphatic carboxylic acids with the high-dispersed silica surface by IR-spectroscopy, quantum chemical and adsorptive methods. Values of Gibbs free energies and of constants of adsorption equilibrium have been obtained. No regular change has been found of  $-\Delta G_{ads}$  value depending on the number of methylene groups in acid molecule.*