

PACS numbers: 68.35.Md, 68.43.-h, 82.30.Rs, 82.56.Dj, 82.65.+r, 82.70.Uv, 82.80.Ms

Исследование адсорбции и десорбции феноксикарбоновых кислот на поверхности кремнезема

О. В. Смирнова

*Институт химии поверхности им. А. А. Чуйко НАН Украины,
ул. Генерала Наумова, 17,
03164 Киев, Украина*

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 в адсорбцию. Методом температурно-программированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПД МС) установлено влияние строения молекул и адсорбции на высокодисперсном кремнеземе (ВДК) на термическую стабильность феноксикарбоновых кислот. Методом ЯМР высокого разрешения в условиях вымораживания жидкой фазы установлена зависимость поверхностной энергии γ_s от pK_a присутствующих молекул феноксикарбоновых кислот. Таким образом изучены два типа взаимодействия фенольных соединений с поверхностью кремнезема: специфическое взаимодействие с силанольными группами поверхности и неспецифическое взаимодействие с углеводородной частью гидрофобизированной поверхности кремнезема.

Досліджено адсорбцію на поверхні кремнезему низки феноксикарбонових кислот з різними функціональними групами. Визначено внесок гідрофобної взаємодії і процесу утворення водневих зв'язків з карбоксильними та гідроксильними протонами у адсорбцію. Методом температурно-программованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) встановлено вплив структури молекул і процесів адсорбції на високодисперсним кремнеземі (ВДК) на термічну стабільність феноксикарбонових кислот. Методом ЯМР високого розрізнення 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 вуглеводневою частиною гідрофобізованої поверхні кремнезему.

Adsorption of a number of phenoxycarbon acids with various functional groups on silica surface is investigated. The contribution of hydrophobic in-

teraction and formation of H bonds with carboxyl and hydroxyl protons into adsorption process is determined. Using temperature-programmed desorption mass spectrometry, an influence of molecules' structure and adsorption on highly dispersed silica on thermal stability of phenoxycarbon acids is ascertained. The method of high-resolution nuclear magnetic resonance under conditions of liquid-phase chilling is used to determine dependence of surface energy γ_s on pK_a of the present molecules of phenoxycarbon acids. Two types of interaction of phenoxycarbon acids with silicon dioxide surface are investigated, namely, specific interaction with surface silanol groups and nonspecific interaction with hydrocarbon component of hydrophobized silica surface.

Ключевые слова: адсорбция, феноксикарбоновые кислоты, ЯМР, ТПД МС, высокодисперсный кремнезем (ВДК).

(Получено 26 июля 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Ранее была исследована адсорбция коричной и кофейной кислот на гидрофильной [1, 2] и гидрофобизированной [3] поверхностях высокодисперсного кремнезема и установлена зависимость ее величины и механизмов взаимодействия 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

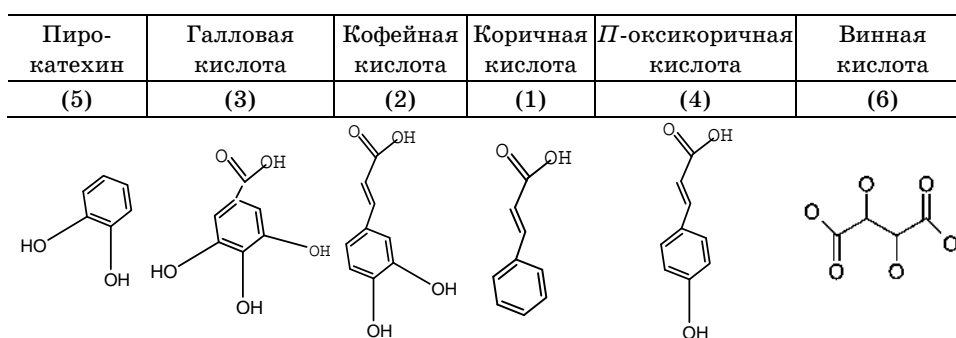


Рис. 1. Структурные формулы адсорбатов при моделировании адсорбции на поверхности ВДК.

(коричневая, параоксикоричневая, кофейная) кислоты (с различным количеством ОН-групп в бензольном кольце); галловую кислоту, а также пирокатехин и винную кислоту (рис. 1).

Для моделирования процессов, зависящих от строения поверхности, были выбраны 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).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Адсорбцию кислот (Sigma) проводили из этанола и водно-этанольного раствора (1:1).

Адсорбентами служили высокодисперсный кремнезем А-300 (удельная поверхность 300 м²/г) производства Калушского опытно-экспериментального завода ИХП 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 был использован гексаметилдисилазан [4]. Степень модифицирования определялась по изменению интенсивности полосы валентных колебаний свободных силанольных групп 3750 см⁻¹.

Спектры поглощения растворов в УФ-области измеряли 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_0 (моль/л) перемешивали с сорбентом ($m = 0,05$ г) на протяжении 2 ч, которых достаточно для достижения равновесия. Равновесную концентрацию в растворе после сорбции определяли спектрофотометрическим методом по градуировочному графику.

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

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

где C_0 — начальная концентрация коричневой кислоты в растворе, моль/л; $[C]_p$ — равновесная концентрация коричневой кислоты в растворе, моль/л; V — объем раствора, мл; m — навеска сорбента, г.

Величину десорбции в воду рассчитывали как количество оставшейся адсорбированной кислоты на поверхности кремнезема по уравнению (1) и процентное отношение к адсорбированному количеству реагента.

Для фенольных соединений $C_0 = 10^{-3}$ моль/л, величина адсорбции на кремнеземе имеет порядок 10^{-7} моль/г [5], что находится за преде-

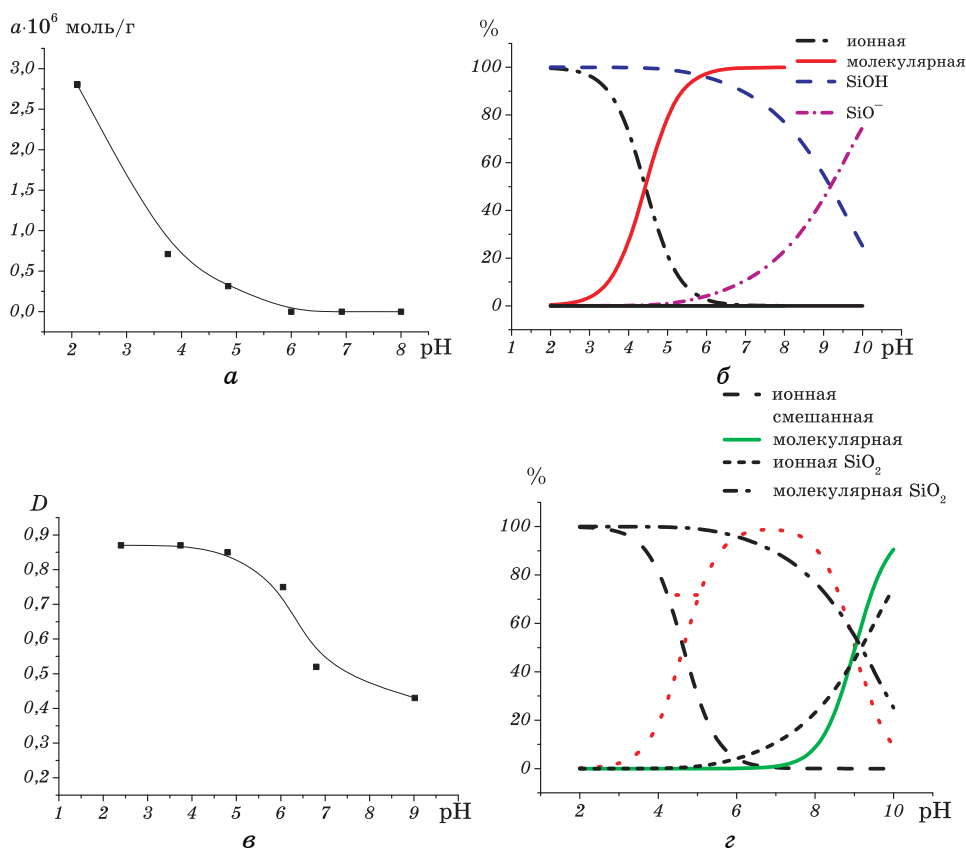


Рис. 2. Зависимость адсорбции a , моль/г коричной (a) и оптической плотности D раствора при адсорбции кофейной ($в$) кислот из водных растворов на ВДК А300 от pH раствора. Распределение ионной и молекулярной форм коричной ($б$), кофейной ($г$) кислот в растворе и нейтральной и диссоциированной форм силанольных групп на поверхности SiO₂ в зависимости от pH.

лом чувствительности прибора (10^{-6}). Поэтому достоверные результаты получали исходя из исходной концентрации $C_0 = 10^{-1}$ моль/л, что удалось благодаря использованию подходящего растворителя. Адсорбцию изучали при pH = 2, при котором кислота представлена в ионной форме (рис. 2).

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

Исследования гидратации поверхности в присутствии различных карбоновых кислот проводили методом ¹H ЯМР-спектроскопии низкого разрешения с вымораживанием жидкой фазы [6].

Спектры ЯМР снимали на приборе Bruker WP-100 SY с рабочей частотой 100 МГц. Температура в датчике регулировалась термоприставкой В-VT-1000 с точностью 1 град. Интенсивность сигналов определялись электронным интегратором с точностью 10%. Измерения концентрации незамерзающей воды осуществляли при нагревании образцов, предварительно охлажденных до температуры 210 К.

Зависимость величины межфазной энергии коллоидных частиц (γ_s) от строения адсорбата определяли по методике [6].

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Винная кислота на поверхности кремнезема не адсорбируется, так как

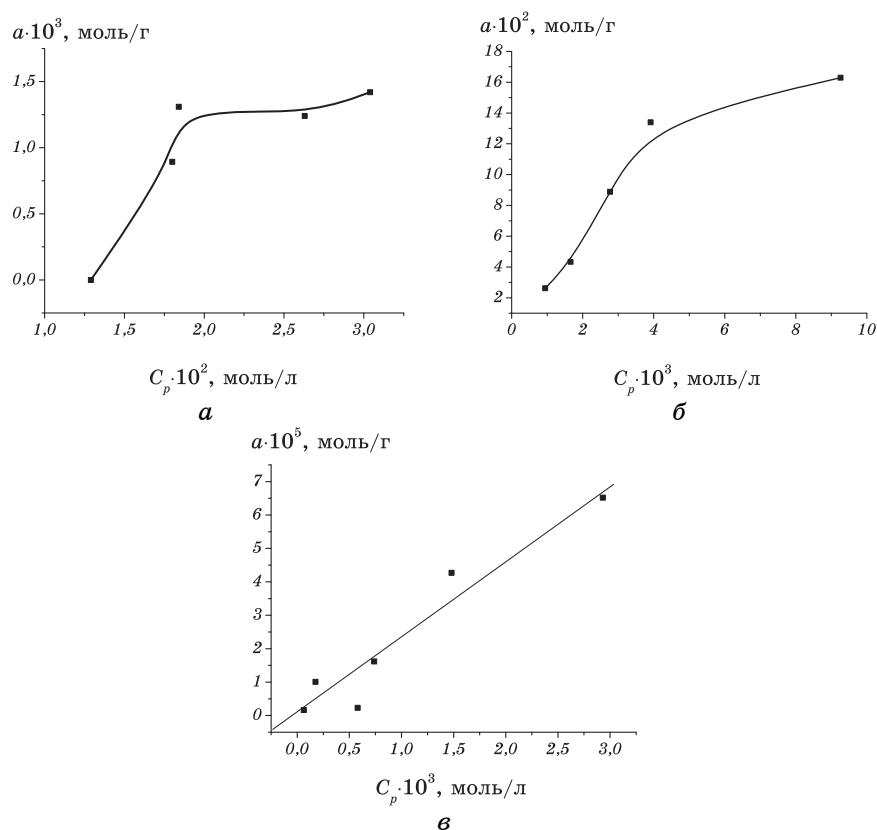


Рис. 3. Зависимость адсорбции пирокатехина (а), галловой (б) и кофейной (в) кислот на гидрофильной поверхности кремнезема А300; рН = 2.

растворяется в протоактивных растворителях (воде и этаноле) практически без ограничений, а в инертных не растворяется вообще.

Адсорбционные кривые феноксикарбоновых кислот и пирокатехина на кремнеземе во всем интервале исследованных концентраций представлены на рис. 3.

Они имеют вид изотермы Ленгмюра за исключением изотермы адсорбции кофейной кислоты (изотерма Генри), так как при такой исходной концентрации не наступает насыщения монослоя.

Для сравнения адсорбции и десорбции галловой, коричных кислот и пирокатехина проводилась серия экспериментов, в которых были выбраны водно-этанольная смесь (1:1) (в качестве растворителя для этих соединений) и гидрофобизированная поверхность ВДК со степенью замещения $\alpha = 41,5\%$ гидроксильных групп на метильные (рис. 4).

Изотерма адсорбции кофейной кислоты относится к изотерме II типа по классификации БДДТ, соответствует полимолекулярной адсорбции и описывается уравнением БЭТ (рис. 4, а). Изотерма адсорбции коричной кислоты имеет вид изотермы Ленгмюра, что свидетельствует о монослойной адсорбции.

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

Эксперимент по адсорбции–десорбции пирокатехина и галловой

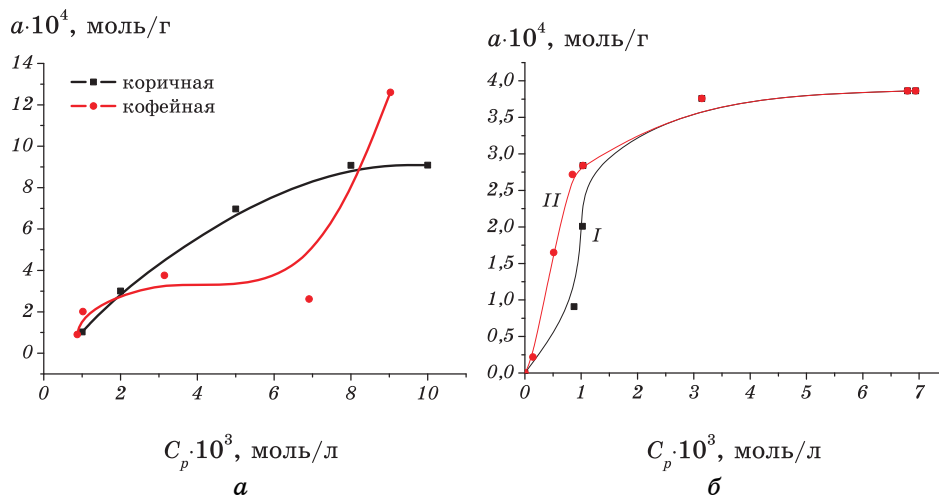


Рис. 4. Изотермы адсорбции коричной и кофейной кислот из водно-этанольного раствора (1:1) на ВДК (а) и зависимость адсорбции (I)–десорбции (II) кофейной кислоты с поверхности кремнезема от равновесной концентрации (б).

кислоты из водно-этанольного раствора в зависимости от времени и степени гидрофобизации поверхности ВДК представлен на рис. 5.

Десорбция коричной, галловой кислот и пирокатехина происходит на протяжении 5 мин. И ее величина равна 98% адсорбированной кислоты.

Зависимости адсорбции пирокатехина, коричной, галловой и кофейной кислот на гидрофобизированной поверхности кремнезема от степени замещения α [%] гидроксильных групп на метильные представлены на рис. 6.

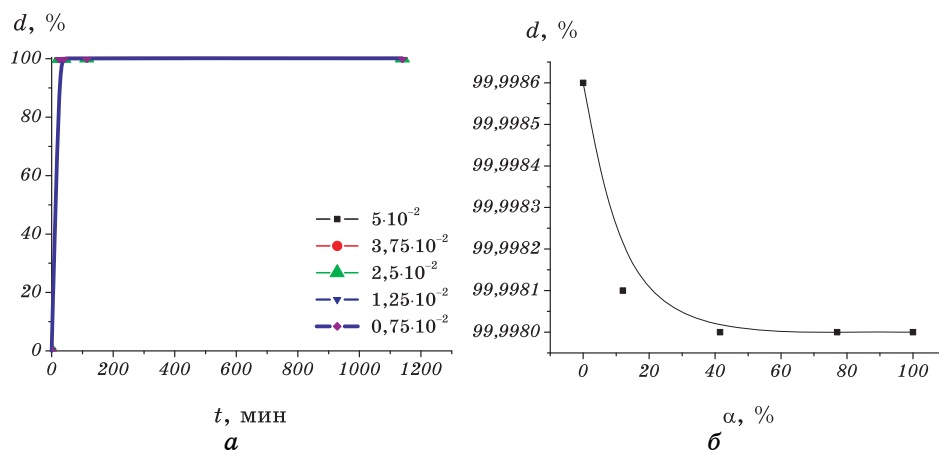


Рис. 5. Зависимость десорбции d , % пирокатехина от времени t (а) с гидрофильной поверхности кремнезема и галловой кислоты (б) от степени гидрофобизации поверхности α ($t = \text{const}$).

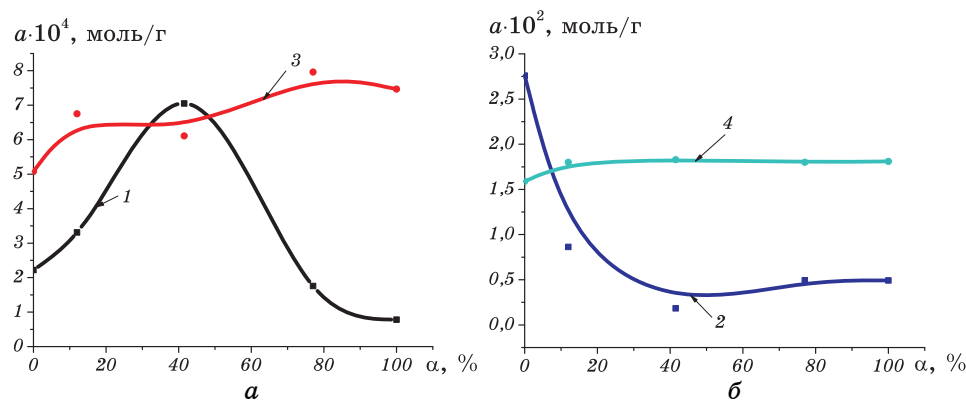


Рис. 6. Зависимости адсорбции коричной (1), кофейной (2), галловой (3) кислот и пирокатехина (4) от степени гидрофобизации α , % модифицированных поверхностей кремнезема.

Изотерма адсорбции коричной 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 поверхность А300 (точку, соответствующую 0% гидрофобизации), то можно сделать вывод, что для кофейной, галловой кислот и пирокатехина адсорбция практически не зависит от степени гидрофобизации поверхности.

Таким образом, можно предположить, что в случае молекулы коричной кислоты (в отличие от молекул пирокатехина, галловой и кофейной кислот), ввиду отсутствия ОН-групп в бензольном кольце, нет препятствий для ее электростатического взаимодействия с метилированной поверхностью кремнезема, что способствует адсорбции на гидрофобизированной поверхности ВДК.

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. 1).

Из приведенных выше зависимостей можно сделать вывод, что в

ТАБЛИЦА 1. Сравнительная адсорбция коричной, галловой, кофейной кислот и пирокатехина на гидрофобизированной поверхности кремнезема.

α , %	Коричная к-та $a \cdot 10^4$, моль/м	Кофейная к-та $a \cdot 10^3$, моль/м	Галловая к-та $a \cdot 10^3$, моль/м	Пирокатехин $a \cdot 10^2$, моль/м
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

ТАБЛИЦА 2. Зависимость адсорбции коричной, пирокатехина, галловой и кофейной кислот на ВДК от pK_{aCOOH} и pK_{aOH} .

Название кислоты	a_{A300}	a_{CH3}	pK_{aOH}	pK_{aCOOH}
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]	—

Примечание: *Данные получены авторами.

адсорбционном процессе берет участие как карбоксильная группа, так и бензольное кольцо, однако в процессе адсорбции на метилированной поверхности решающую роль играет гидрофобные взаимодействия по сравнению с образованием водородных связей.

В случае феноксикарбонных кислот существенный вклад вносят водородные связи с карбоксильными (pK_{aCOOH}) и феноксильными (pK_{aOH}) протонами.

Зависимости величин адсорбции от pK_{aCOOH} и pK_{aOH} представлены в табл. 2.

Сравнительные ТПД МС исследования коричной, параоксикоричной и кофейной кислот, адсорбированных на поверхности ВДК из водно-этанольного раствора ($a = 3,8$ мкмоль/г) подтверждают зависимость адсорбции от строения адсорбата. Термодесорбция коричной кислоты подробно описана в [8]. ТПД МС исследования образцов

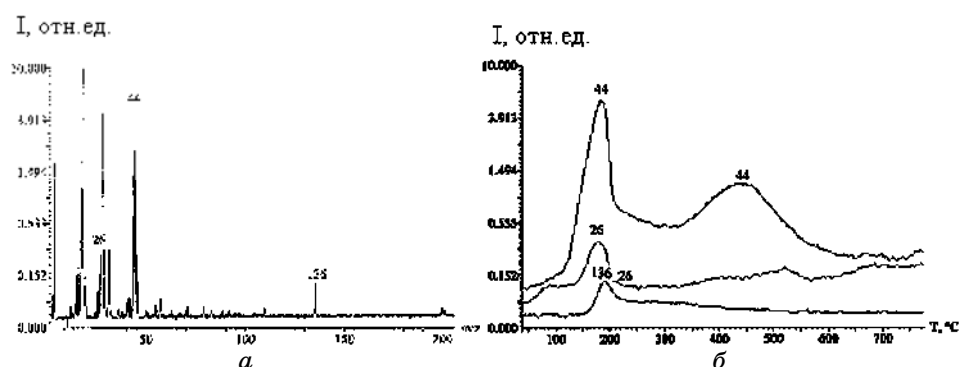


Рис. 7. Масс-спектр термического разложения при температуре (а) 463°C и термодесорбционные кривые (б) для 26, 44, 136 а.е.м. кофейной кислоты.

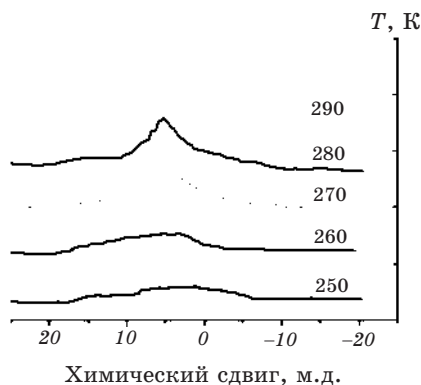
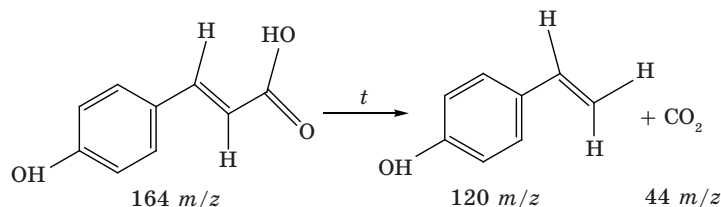


Рис. 8. Температурная зависимость формы спектров ¹H ЯМР воды в «сухих» образцах.

ВДК, модифицированных коричной 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 коричной кислоты, для параоксикоричной и кофейной кислот не наблюдается сигнал молекулярного иона в ТПД МС спектрах (рис. 7).

Параоксикоричная кислота разлагается с образованием гидроксифенилэтилена и CO_2 :



при температуре, более низкой, чем коричная, что обусловлено отличием в строении молекул кислот (наличие OH -группы в бензольном кольце).

ТПД МС спектры кофейной кислоты так же, как и параоксикоричной кислоты, не содержат молекулярного иона.

При этом, так же как и в случае коричной кислоты, выделяется гидроксифенилэтилен — 120 а.е.м. (для параоксикоричной кислоты) и 3,4-дигидроксифенилэтилен — 136 а.е.м. для коричной кислоты [9]. При этом наблюдается сдвиг максимума реакции декарбоксилирования в высокотемпературную область на $40\text{--}50^\circ\text{C}$ 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 γ_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 K , позволяет определить эту свободную энергию воды.

Расчеты γ_s проводили по изменению интенсивности сигнала протонов в зависимости от температуры по уравнению [6].

$$\gamma_s = K_1 \int_0^{C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}} \Delta G d(C_{\text{H}_2\text{O}}) \quad (2)$$

где K_1 — масштабный коэффициент, а $C_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ — толщина слоя незамерзающей воды при $\Delta G \downarrow 0$; $\Delta G = 0,036(273 - T)$ [6].

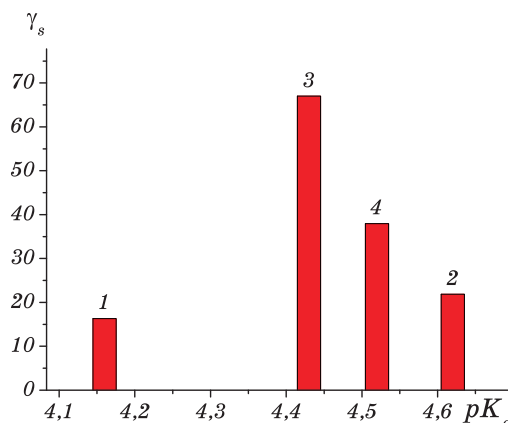


Рис. 9. Зависимость изменения свободной поверхностной энергии (γ_s) от строения адсорбентов (pK_{aOH}) в присутствии адсорбированных на ВДК коричневой, П-оксикоричной и кофейной кислот: 1 — коричневая; 2 — кофейная; 3 — галловая; 4 — П-оксикоричная кислоты.

Пример типичных зависимостей $I = f(T)$ приведен на рис. 8.

Рассчитанные значения γ_s представлены на рис. 9, как функция pK_{aCOOH} изученных кислот ($\gamma_s = 17,8$ для SiO₂ получено из данных [6], γ_s для галловой кислоты — из [10]).

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

3. ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате сравнительных исследований адсорбции соединений с различными функциональными группами (ОН и СООН) на модифицированных кремнеземах, установлено, что гидрофобное взаимодействие является определяющим при адсорбции на метилированных поверхностях. На гидроксильной поверхности адсорбционное взаимодействие осуществляется путем образования водородных связей между карбоксильными и гидроксильными протонами.

Методами ТПД МС по результатам сравнения спектров коричневой, кофейной и П-оксикоричной кислот до адсорбции на ВДК и после определено уменьшение термостабильности оксикоричных кислот при введении ОН-групп в бензольное кольцо молекулы. Напротив, термическая стабильность оксикоричных кислот при адсорбции на ВДК увеличивается.

Методом ЯМР высокого разрешения в условиях вымораживания жидкой фазы в результате сравнения спектров коричневой, кофейной

и *l*-оксикоричной кислот, адсорбированных на ВДК, установлена зависимость поверхностной энергии γ_s , характеризующей взаимодействие твердых тел с жидкостью, от строения присутствующих молекул феноксикарбоновых кислот (pK_a).

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор благодарит доктора В. К. Погорелова за участие в обсуждении.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Погорелый, В. Н. Барвинченко, Е. М. Пахлов, О. В. Смирнова, *Коллоид. журн.*, **67**, № 2: 201 (2004).
2. Т. В. Кулик, В. М. Барвинченко, Б. Б. Паляница, О. В. Смирнова, В. К. Погорелый, О. О. Чуйко, *Журн. физ. хим.*, **81**, № 1: 88 (2007).
3. В. К. Погорелый, О. А. Казакова, В. Н. Барвинченко, О. В. Смирнова, Е. М. Пахлов, В. М. Гунько, *Коллоид. журн.*, **69**, № 2: 226 (2007).
4. *Химия привитых поверхностных соединений* (Ред. Г. В. Лисичкин) (Москва: Физматлит: 2003).
5. А. А. Чуйко, В. К. Погорелый, В. Н. Барвинченко, Н. И. Ковтюхова, Н. А. Липковская, В. В. Туров, *Химия, физика и технология поверхности* (Ред. А. А. Чуйко) (Киев: «КМ Академия»: 2002), вып. 3, с. 3.
6. В. В. Туров, *Химия поверхности кремнезема* (Ред. А. А. Чуйко) (Киев: ИХП НАН Украины: 2001), т. 1, ч. 1, с. 510.
7. С. Грег, К. Синг, *Адсорбция, удельная поверхность, пористость* (Москва: Мир: 1970).
8. А. Альберт, Е. Сергент, *Константы ионизации кислот и оснований* (Москва–Ленинград: Химия: 1964).
9. Т. В. Кулик, В. Н. Барвинченко, Б. Б. Паляница, В. К. Погорелый, О. В. Смирнова, О. О. Чуйко, *Доповіді НАН України*, № 6: 138 (2006).
10. *Каталог сокращенных масс-спектров* (Ред. А. М. Колчин) (Новосибирск: Наука: 1981).
11. О. В. Стебельская, В. Н. Барвинченко, В. В. Туров, А. А. Чуйко, *Доповіді НАН України*, № 5: 126 (2005).