

УДК 744.723:543.51:543.421.424

О.О. Дудік¹, Т.В. Кулик¹, Б.Б. Паляниця¹, С.С. Тарнавський²

Адсорбція та хімічні перетворення дециламіну на поверхні кремнезему

¹*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуїка Національної академії наук України, вул. Генерала Наумова, 17, м. Київ, 03164, Україна*

²*Інститут молекулярної біології і генетики Національної академії наук України, вул. Заболотного, 150, м. Київ, 04163, Україна*

Досліджено адсорбцію та термічні перетворення дециламіну на поверхні високодисперсного кремнезему за допомогою методів ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії. Розраховано константу адсорбційної рівноваги, величину граничної адсорбції аміну на поверхні кремнезему та кінетичні параметри реакцій утворення децену та амонію під час термолізу дециламіну на поверхні кремнезему.

Ключові слова: дециламін, кремнезем, адсорбція, термопрограмована десорбційна мас-спектрометрія, ІЧ-спектроскопія.

O.O. Dudik¹, T.V. Kulyk¹, B.B. Palyanytsya¹, S.S. Tarnavskiy²

Adsorption and Chemical Transformations of Decylamine on Silica Surface

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, 17, General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine*

²*Institute of Molecular Biology and Genetics of National Academy of Sciences of Ukraine, 150, Akademika Zabolotnogo Str., Kyiv, 04163, Ukraine*

Adsorption of decylamine on high-dispersed silica has been investigated. The used methods are IR spectroscopy, thermogravimetry and temperature programmed desorption mass spectrometry. The constant of adsorptional balance, value of amine limiting adsorption and the kinetic parameters of the formation of ammonia and decene on silica surface are calculated.

Key words: decylamine, silica, adsorption, temperature-programmed desorption mass spectrometry, infrared spectroscopy.

Стаття поступила до редакції 28.08.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

Розробка нових гібридних органічно-неорганічних наноматеріалів на основі аліфатичних амінів та кремнезему має практичне значення. Такі матеріали можуть знайти застосування як високо-ефективні адсорбенти, каталізатори, стаціонарні фази для хроматографії тощо. Під час очищення стічних вод від аліфатичних амінів використовують різноманітні методи [1-3]. Збільшенню ефективності використання адсорбентів від небезпеч-

них аміновмісних ксенобіотиків для аналізу та очищення стічних вод багато в чому сприяє з'ясування механізмів взаємодії амінів з поверхнею кремнезему. При $pH > 2$ (поблизу точки нульового заряду кремнезему) аміногрупи знаходяться у протонізованому стані, завдяки чому алкіламіни міцно зв'язуються з поверхнею кремнезему. Адсорбцію аліфатичних амінів на поверхні кремнезему досліджено в роботах [4, 5] методами ІЧ-спектроскопії, Х-променевого аналізу, термогравіметрії. Проте, ці методи не дозволяють встановити детальні

механізми взаємодії амінів з кремнеземом. Тому, в цій роботі була зроблена спроба використати можливості методу термопрограмової десорбційної мас-спектроскопії (ТПД МС) у дослідженні механізмів взаємодії амінів з поверхнею пірогенного кремнезему на прикладі дециламіну.

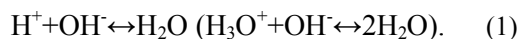
I. Експериментальна частина

1.1. Матеріали для дослідження.

У роботі було використано дециламін (каталог «Fluka»), високодисперсний аморфний кремнезем марки А-300 з питомою поверхнею за методом BET $S = 283 \text{ м}^2/\text{г}$ виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, стандартитри NaOH та HCl класифікації “х.ч.”. Зразок кремнезему був попередньо прогрітий 2 год. за 673 К для видалення адсорбованих органічних домішок.

1.2. Методи дослідження.

1. Адсорбцію дециламіну на поверхні кремнезему з водних розчинів у діапазоні концентрацій $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л вивчали в статичних умовах за температури $(293 \pm 2 \text{ К})$. З цією метою до наважок кремнезему (0,2 г) додавали 20 мл водного розчину аміну та періодично перемішували 1 год. Після цього суспензії 20 хв. центрифугували за 8000 об./хв. Твердий залишок відділяли та сушили за кімнатної температури. Концентрацію дециламіну у вихідних та у рівноважних розчинах визначали методом кислотно-основного титрування [6]. Цей метод заснований на протолітичній реакції:



У конічну колбу, що містила розчин аміну, додавали 2-3 краплі індикатору (0,1% водний розчин метилового помаранчевого), титрували 0,005 моль/л хлоридною кислотою до переходу забарвлення розчину з жовтого в рожеве. Розрахунки концентрації аміну проводили за формулою:

$$C_{\text{аміну}} = V_{\text{HCl}} \cdot C_{\text{HCl}} / V_{\text{аміну}}. \quad (2)$$

Величину адсорбції дециламіну (А) розраховували за стандартною формулою:

$$A = (C_{\text{вих.}} - C_{\text{рівн.}}) \cdot V / m, \quad (3)$$

де $C_{\text{вих.}}$ – концентрація аміну у вихідному розчині (моль/л);

$C_{\text{рівн.}}$ – концентрація аміну у розчині після адсорбції (моль/л);

V – об'єм розчину (мл);

m – маса зразка сорбента (г).

Зразки з концентрацією $0,6 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$ дециламіну на поверхні кремнезему були одержані методом просочування кремнезему розчином аміну у воді та гексані. До 1 г кремнезему додавали 25 мл водного або інертного розчину аміну, перемішували і 24 год. витримували за кімнатної температури та сушили за кімнатної температури. Одержані

зразки використовували для подальших досліджень методом ІЧ-спектроскопії і ТПД МС.

2. ІЧ-спектроскопічні дослідження проведені на спектрофотометрі FT-IR NEXUS (Thermo Nicolet) з використанням приставки дифузного відбиття. Використовувався метод розведення зразка в КВг в масовому співвідношенні 1:5 (загальна маса складала 0,3 г). За ТПД МС дослідження проводилися на монопольному мас-спектрометрі МХ-7304А (Суми, Україна) з йонізацією електронами, переобладнаному для проведення термодесорбційних вимірювань, за методикою, описаною у роботах [7, 8].

II. Результати та обговорення

1. Ізотерма адсорбції дециламіну на поверхні кремнезему відноситься до L-типу за класифікацією Джайлса [9] (рис. 1). Лінеаризацією ізотерми було отримано константи адсорбційної рівноваги та величини граничної адсорбції ($K_p = 2,3 \times 10^2 \text{ л/моль}$, $A_\infty = 0,31 \text{ ммоль/г}$, коефіцієнт апроксимації $R^2 = 0,971$).

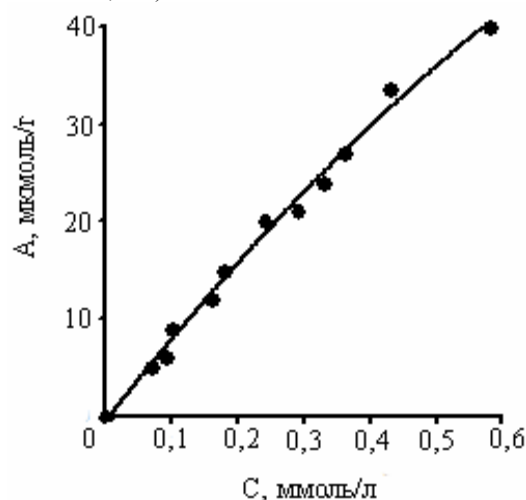


Рис. 1. Ізотерма адсорбції дециламіну з водного розчину на поверхні кремнезему.

2. В ІЧ-спектрах дециламіну на поверхні кремнезему були зафіксовані смуги поглинання 2858, 2928 та 2962 см^{-1} , що відповідають антисиметричним і симетричним валентним коливанням зв'язку C–H для $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ груп та смуга поглинання близько 1470 см^{-1} , що обумовлена деформаційними антисиметричними коливаннями C–H зв'язків метильних груп (рис. 2). Також присутні смуги поглинання, які відповідають симетричним деформаційним коливанням протонів аміногрупи NH_3^+ за 1525 см^{-1} [10], що свідчить про утворення алкіламонієвої солі по силанольній групі поверхні. Смуга поглинання антисиметричних деформаційних коливань $\delta(\text{N-H})$ на поверхні кремнезему не зафіксована, оскільки вона накладається на смугу поглинання адсорбованої води за 1630 см^{-1} .

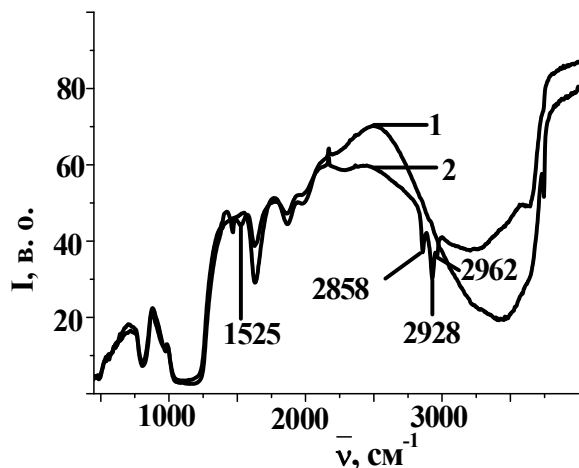


Рис. 2. ІЧ-спектри кремнезему (1) та зразка дециламіну на поверхні кремнезему 0,6 ммоль (2) (зразок отриманий з гексану).

3. Були проведені термодесорбційні дослідження зразків дециламіну, одержаних методом просочування поверхні кремнезему розчином аміну у воді чи гексані (рис. 3, 4), та, відповідно, мас-спектри продуктів термолізу за різних температур у діапазоні 271-1073 К. Як відомо [11], у спектрах аліфатичних амінів найбільш інтенсивним йоном є йон з m/z 30, який утворюється з молекулярного йону аміну в результаті розриву С-С зв'язку в β -положенні до аміногрупи. Крім того, в спектрах спостерігається гомологічна «амінна серія» йонів з m/z 30, 44, 58, 72, 86, 100 тощо. Слід зазначити, що в спектрах не спостерігається йон, який би відповідав йону NH_3^+ . Молекулярний йон при цьому має низьку інтенсивність і вона зменшується в гомологічному ряду зі зростанням кількості метиленових груп у молекулі.

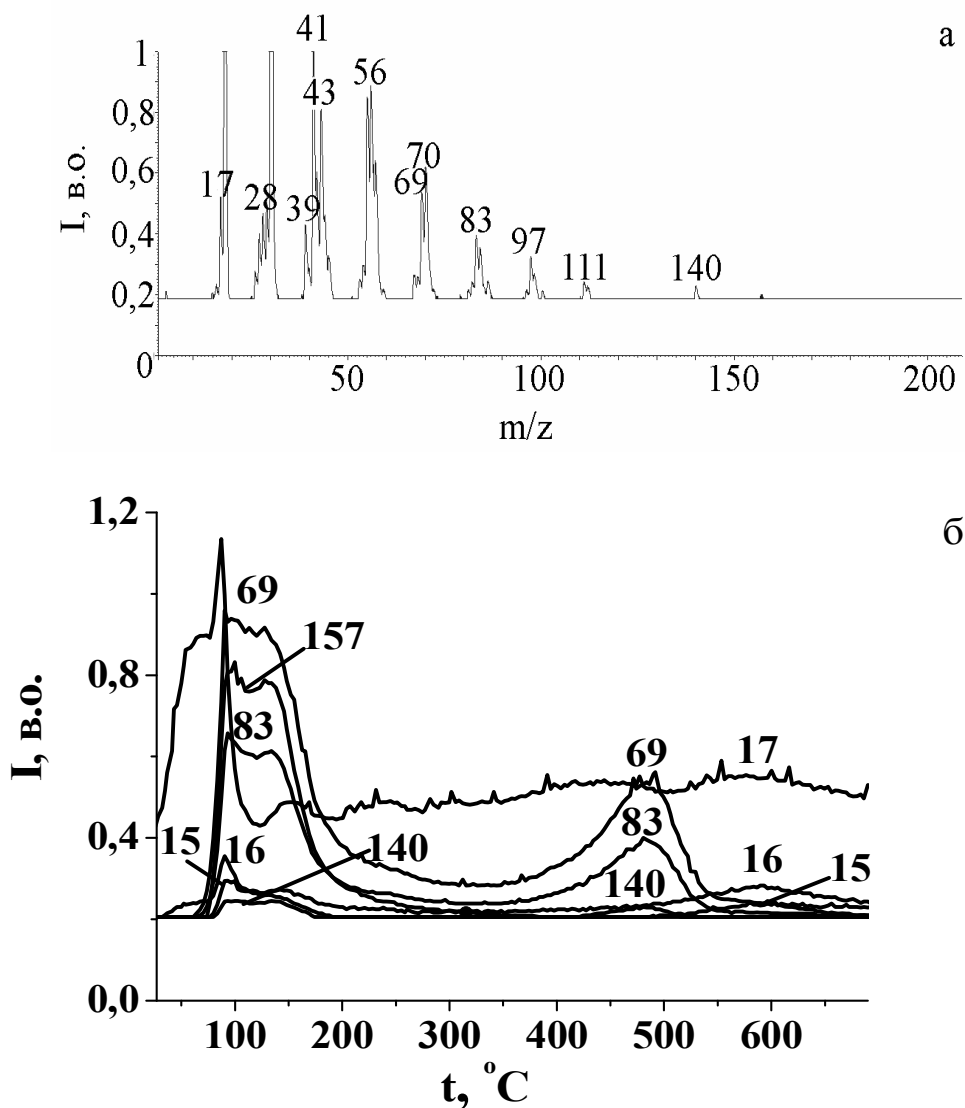


Рис. 3. Мас-спектр продуктів термолізу зразка дециламіну на поверхні кремнезему за 753 К (а) і криві термодесорбції, побудовані за молекулярним йоном дециламіна з $m/z = 157$, молекулярним йоном децена з $m/z = 140$, фрагментним йоном децена з $m/z = 83, 69$ та йонам аміаку з $m/z = 17, 16, 15$ (зразок отриманий з водного розчину) (б).

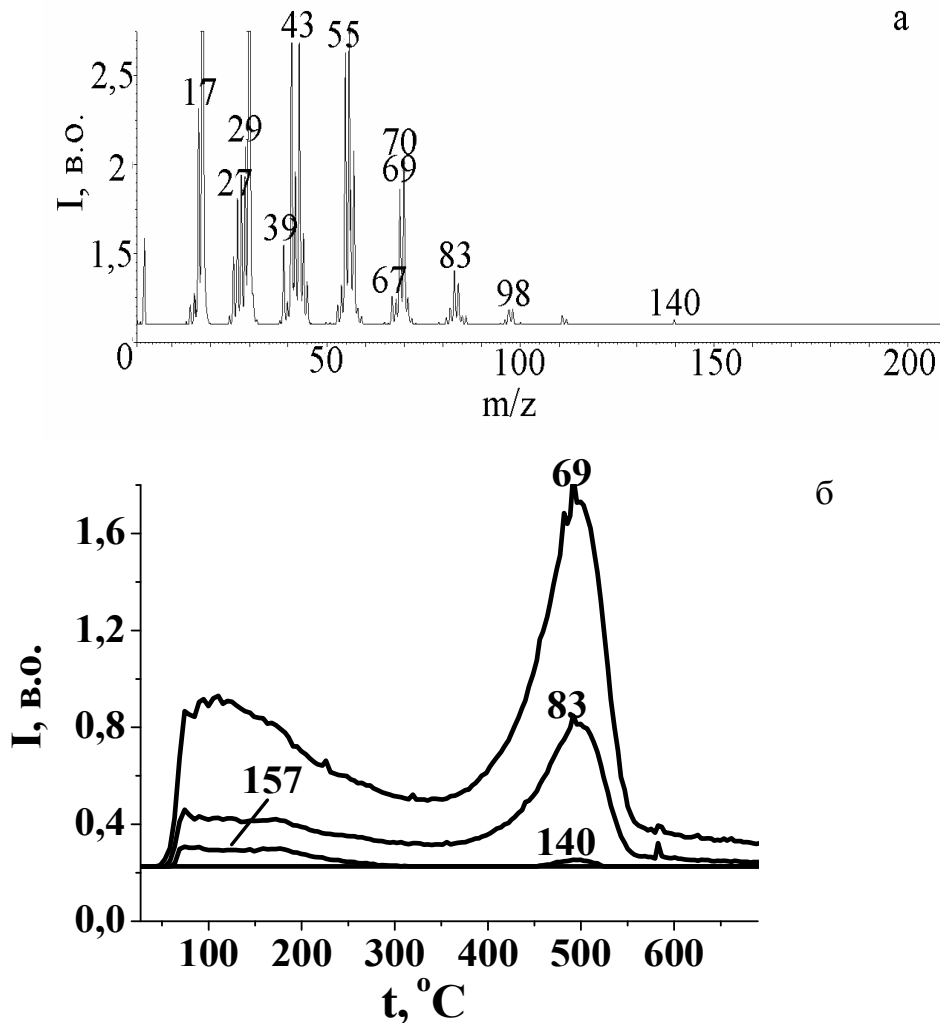
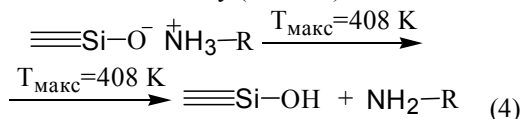
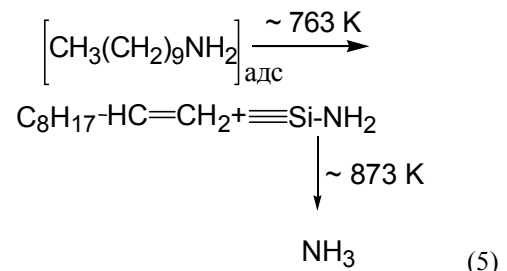


Рис. 4. Мас-спектр продуктів термолізу зразка дециламіну на поверхні кремнезему за 773 К (а) і криві термодесорбції, побудовані за молекулярним іоном дециламіна з $m/z = 157$, молекулярним іоном децена з $m/z = 140$ та фрагментним іоном децена з $m/z = 83, 69$ (зразок отриманий з розчину гексана) (б).

4. Аналіз мас-спектрометричних даних показав (рис. 3, 4), що десорбція дециламіну в молекулярній формі з поверхні кремнезему відбувається в дві стадії (рис. 3, I, II). Очевидно, стадія I обумовлена фізично сорбованою формою аміну, а стадія II обумовлена розкладом алкіламонієвого адсорбційного комплексу (схема 1):



5. Високотемпературна стадія термолізу III обумовлена процесами дезамінування аміну з виділенням у молекулярній формі децену ($M_r = 140$ Да), а стадія IV відбувається з десорбцією аміаку (схема 2). Співставивши літературні мас-спектри з електронних баз даних амоніаку та метану та порівнявши їх з мас-спектрами та ТПД-кривими ліній 17, 16, 15, 14, 13, 12, встановлено, що четверта стадія десорбції амінів обумовлена десорбцією аміаку (схема 2):



6. Були розраховані кінетичні параметри реакції утворення децену з хемосорбованого фрагмента дециламіну на поверхні кремнезему за даними ТПД МС (табл. 1). Як показав розрахунок, дезамінування та десорбція амоніаку на поверхні кремнезему відбуваються за першим порядком.

7. Було виявлено, що третя високотемпературна стадія найбільш виражена під час термолізу зразків, отриманих методом просочування кремнезему розчином відповідного аміну у гексані (рис. 4). Це можна пояснити тим, що в інертному розчиннику амін присутній у молекулярній формі,

Таблиця 1

Кінетичні параметри реакцій утворення децену та амоніяку під час термолізу зразка дециламіну на поверхні кремнезему

Реагент	T_{\max} , К	m/z	n	E^{\ddagger} , кДж/ моль	k_0 , с ⁻¹	$\frac{\Delta S^{\ddagger}}$, Дж/ моль · К	R ²
Дециламін	753	83	1	146	$6,51 \cdot 10^7$	-104,75	0,962
	873	15	1	144	$1,29 \cdot 10^6$	-138,27	0,977
	871	16	1	151	$3,39 \cdot 10^6$	-129,89	0,950

а у водному розчині переважає протонувана форма. Інтенсивність піків на кривих термодесорбції для йонів з масами 83 та 157 до 473 К обумовлена ефективністю процесів десорбції фізично сорбованого аміну та розкладу йонного комплексу (схема 1). Тому інтенсивність піків для йонів з масами 84 та 157 для зразка, отриманого з водного розчину, перевищує інтенсивність цієї лінії для зразка, отриманого з інертного розчину. За температури близько 773 К інтенсивність лінії для йону з масою 83 збільшується в 2 рази для зразка, отриманого з інертного розчину. Тобто ефективність процесу утворення алкену вища для зразків, отриманих з інертного розчинника. Це обумовлено тим, що за формування хемосорбованого аміну відповідальна нейонізована форма аміну.

8. Термогравіметричні дані, одержані для зразків дециламіну на поверхні кремнезему, узгоджуються з даними ТПД МС. На рис. 5 а представлені криві ДТГ для вихідного кремнезему (крива 1), дециламіну, імпрегнованого на поверхні кремнезему з водного розчину (крива 2) та гексану (крива 3), дециламіну, адсорбованого на поверхні кремнезему (крива 4). На рис. 5 б представлені ТГ і ДТГ криві для дециламіну, адсорбованого на поверхні кремнезему. Перший пік має $T_{\max} = 333$ К. Другий пік з $T_{\max} = 619$ К характеризує відповідно десорбцію аміну і також характеризує десорбцію хемосорбованої води за рахунок дегідроксилування. Для зразків дециламіну на поверхні кремнезему (0,6 ммоль/г), отриманих методом просочування з водного розчину та гексану,

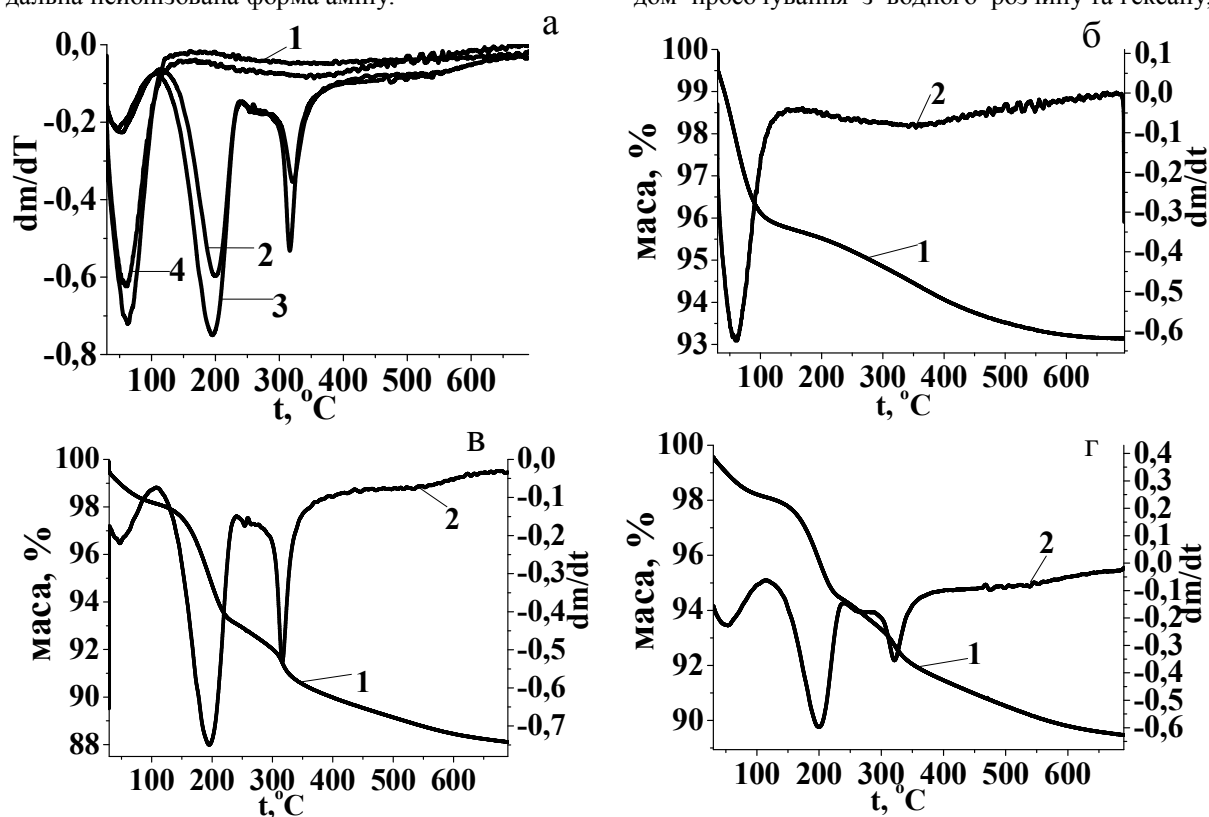


Рис. 5. Криві ДТГ для вихідного кремнезему (1), дециламіну, імпрегнованого на поверхні кремнезему з водного розчину (2) та гексану (3), дециламіну, адсорбованого на поверхні кремнезему (4) (а); ТГ (1) та ДТГ (2) криві для дециламіну, адсорбованого на поверхні кремнезему (40 ммоль/г) (б) та імпрегнованого на поверхні кремнезему з гексану (в) і з водного розчину (г) (0,6 ммоль/г).

розрахована втрата маси складає: $0,6 \text{ ммоль/г} \times 157 \text{ г/моль} = 94,2 \text{ мг/г}$ (9,42 %). За ТГ даними значення втрати маси для зразка дециламіну на поверхні кремнезему (0,6 ммоль/г), отриманого методом просочування з гексану (рис. 5 в), становить 11,34 % та з водного розчину (рис. 5 г) – 10,04 %. Для зразка дециламіну на поверхні кремнезему, отриманого методом просочування з гексану, втрата маси за першим піком менше, ніж для зразка з води і становить 0,994 %. Для зразка з води втрата маси за першим піком – 1,159 %. Для зразка з гексану другий пік з $T_{\text{макс}} = 468 \text{ К}$ характеризує втрату маси в 4,66 %, третій пік з $T_{\text{макс}} = 589 \text{ К}$ – 3,63 %, останній пік з $T_{\text{макс}} = 804 \text{ К}$ – 0,95 % (рис. 5 в). Для зразка з води другий пік з $T_{\text{макс}} = 473 \text{ К}$ характеризує втрату маси в 3,4 %, третій пік з $T_{\text{макс}} = 594 \text{ К}$ – 2,46 %, останній пік з $T_{\text{макс}} = 805 \text{ К}$ – 1,23 % (рис. 5 г).

Висновки

1. Отримано ізотерму адсорбції дециламіну на поверхні кремнезему. Лінеаризацією ізотерми розраховано константу адсорбційної рівноваги та величину граничної адсорбції.

2. Методом ТПД МС встановлено, що процеси десорбції/деструкції дециламіну, адсорбованого на поверхні кремнезему, відбуваються в декілька стадій: перша пов'язана з десорбцією фізично сорбованого аміну; друга – з розкладанням алкіламонієвої солі по силанольній групі і десорбцією аміну в молекулярній формі; третя високотемпературна стадія відбувається з десорбцією в молекулярній формі продукту дезамінування – відповідного алкену; четверта обумовлена десорбцією амоніяка. Розраховано кінетичні параметри реакцій утворення алкену та амоніяку.

Література

1. J. Naumczyk, L. Szpyrkowicz, F. Zilio-Grandi, Toxicol. and Environ. Chem., 34 (2), 113 (1992).
2. С.В. Свергузова, Л.А. Порожнюк, Коммунальное хозяйство, 47, 125 (2003).
3. P. Jandera, K. Ventura, R. Hladnikova, J. Churacek, J. Liq. Chromatogr., 17 (1), 69 (1994).
4. A. Vidyadhar, K.H. Rao, I.V. Chernyshova et al, J. Colloid Interface Sci., 256 (1), 59 (2002).
5. C. H. Rochester, G. H. Yong, J. Chem. Soc. Faraday Trans., Part 1, 76 (5), 1158 (1980).
6. F.E. Critchfield, J.B. Johnson, J. Anal. Chem., 30 (7), 1247 (1958).
7. T.V. Kulik, N.N. Vlasova, B.B. Palyanytsya, O.V. Markitan, L.P., J. Coll. Interface Sci., 351, 515 (2010).
8. K.S. Kulyk, V.V. Ishchenko, B.B. Palyanytsya, V.P. Khylya, M.V. Borysenko, T.V. Kulyk, J. Mass Spectrometry, 45, 750 (2010).
9. Г. Парфит, К. Рочестер, Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел (Мир, Москва, 1986).
10. А. Смит, Прикладная ИК-спектроскопия (Мир, Москва, 1982).
11. А.Т. Лебедев, Масс-спектрометрия в органической химии (БИНОМ, Москва, 2003).

Дудік Олеся Олександрівна – провідний інженер лабораторії кінетики і механізмів хімічних перетворень на поверхні твердих тіл.

Кулик Тетяна Володимирівна – кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник, завідувач лабораторії кінетики і механізмів хімічних перетворень на поверхні твердих тіл.

Паляниця Борис Борисович – молодший науковий співробітник.

Тарнавський Сергій Степанович – молодший науковий співробітник.