

## ДОСЛІДЖЕННЯ ВЗАЄМОДІї ТРИЕТИЛАМІНУ З ПОВЕРХНЕЮ КРЕМНЕЗЕМУ

О.О. Дудік

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України,  
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна., dudik\_olesya@mail.ru*

*Досліджено процеси адсорбції-десорбції третинного аліфатичного аміну триетиламіну на поверхні високодисперсного кремнезему за допомогою методів ІЧ-спектроскопії, термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії та термогравіметрії.*

### Вступ

Проблема визначення на рівні граничної допустимої концентрації (ГДК) небезпечних органічних забруднювачів вод, до яких відносяться й третинні аміни, займає одне із центральних місць в сучасній аналітичній хімії [1]. Більшість методів визначення аліфатичних амінів у рідких середовищах на рівні гранично допустимої концентрації містить стадію попереднього екстракційного або сорбційного концентрування [2]. У роботі [3] описано метод виділення аліфатичних третинних амінів зі стічних вод екстракцією органічним розчинником при високій температурі. Ступінь очищення при цьому становить 87 – 83 %. Збільшенню ефективності використання адсорбентів для аналізу та очищення стічних вод від небезпечних аміновмісних ксенобіотиків багато в чому сприяло б встановлення структури адсорбційних комплексів та механізмів взаємодії третинних амінів з поверхнею кремнеземних матриць. Розробка методів аналізу та очищення стічних вод вимагає спрощення схеми очищення, здешевлення процесу та повноти виділення зі стічних вод третинних амінів.

У літературі є дані по дослідженню адсорбції третинних амінів з газової фази на поверхні кремнезему [4 – 6]. Зроблено висновок, що досліджена адсорбція третинного аміну на кремнеземі веде до утворення як «іон-парних» комплексів, так і до комплексів, утворених водневим зв'язком. У роботі [7] була вивчена адсорбція з газової фази триетиламіну на поверхні цеоліт-поліметилсилоксанів, що містять різні кількості натрієвого і магнієвого цеолітів. Було встановлено, що при збільшенні вмісту в адсорбентах цеолітного компоненту відбувається підвищення їх сорбційної ємності, а при зниженні ступеня гідратації зразків величина адсорбції амінів зменшується. Аналогічна залежність адсорбції триетиламіну від ступеня гідратації поверхні кремнезему встановлена в [8]. Підвищення адсорбції аміну на гідратованій поверхні кремнезему автори пояснили утворенням водневих зв'язків між атомами азоту й протонуваними молекулами води.

В газовій фазі триетиламіни мають значно вищу основність, що пояснює високі величини адсорбції на поверхні кремнезему [4 – 6]. Присутність розчинника може суттєво впливати на адсорбцію та механізм хімічних реакцій [9]. Метою даної роботи було отримання кількісних характеристик процесів адсорбції-десорбції триетиламіну з водного розчину на поверхні кремнезему методами ІЧ-спектроскопії, термогравіметрії та термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС).

### Експериментальна частина

У роботі використано триетиламін (каталог «Fluka»), стандарт-титри NaOH та HCl («х.ч.»), високодисперсний аморфний кремнезем А-300 (ГОСТ 14922-77,  $S_{\text{БЕТ}} = 270$

м<sup>2</sup>/г) виробництва Калуського дослідно-експериментального заводу Інституту хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України. Кремнезем попередньо прогрівали протягом 2 год при 400 °С для видалення адсорбованих органічних домішок.

Адсорбцію аміну на поверхні кремнезему з водних розчинів у діапазоні концентрацій  $10^{-4}$  –  $10^{-3}$  моль/л вивчали в статичних умовах при кімнатній температурі ( $20 \pm 2$  °С). З цією метою до наважок кремнезему (0,2 г) додавали 20 мл водного розчину аміну та періодично перемішували протягом 1 год. Після цього суспензії центрифугували при 8000 об/хв впродовж 20 хв. Твердий залишок відділяли та висушували при кімнатній температурі. Концентрацію аміну у вихідних і рівноважних розчинах визначали методом кислотно-основного титрування [10].

Зразки з концентрацією  $0,1 - 0,6$  ммоль·г<sup>-1</sup> триетиламіну на поверхні кремнезему отримували методом просочування кремнезему розчином аміну у воді й гексані. До 1 г кремнезему додавали 25 мл розчину аміну, перемішували і витримували при кімнатній температурі протягом 24 год, висушували при кімнатній температурі. Отримані зразки використовували для подальших досліджень методом ІЧ-спектроскопії, термопрограмованої десорбційної мас-спектрометрії (ТПД МС) та термогравіметрії.

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). ТПД МС дослідження проводилися на монопольному мас-спектрометрі МХ-7304А (Суми, Україна) з іонізацією електронами, переобладнаному для проведення термодесорбційних вимірювань, за методикою, описаною в роботах [11, 12]. Термогравіметричний аналіз зразків проводили на дериватографі Perkin Elmer TGA-6 в температурному інтервалі 20 – 700 °С та швидкістю нагрівання 0,167 К/с (10°С/хв) в атмосфері кисню.

### Результати та їх обговорення

Ізотерма адсорбції триетиламіну на поверхні кремнезему представлена на рис. 1. Величина максимальної адсорбції ( $A_{\text{макс}}$ ) триетиламіну на поверхні кремнезему, зафіксована в умовах рівноважної адсорбції з водних розчинів з вихідними концентраціями амінів  $C_0 = 10^{-4} - 10^{-3}$  моль/л, становить  $0,167$  мкмоль/м<sup>2</sup> ( $0,045$  ммоль/г).

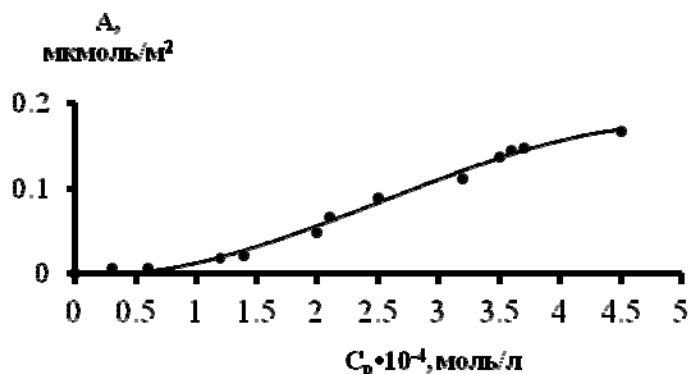


Рис. 1. Ізотерма адсорбції триетиламіну на поверхні кремнезему.

Десорбційні дослідження триетиламіну з поверхні кремнезему у воду та фізіологічний розчин (0,9 г NaCl у 100 г води) були проведені в статичних умовах при кімнатній температурі ( $20 \pm 2$  °С). Десорбція триетиламіну у воду становить близько 37%, а у фізіологічний розчин – 40%.

В ІЧ-спектрах триетиламіну на поверхні кремнезему (таблиця) присутні смуги поглинання, які відповідають валентним коливанням аміногрупи  $\text{NH}^+$ , що свідчить про утворення адсорбційного комплексу по силанольній групі поверхні [13–15].

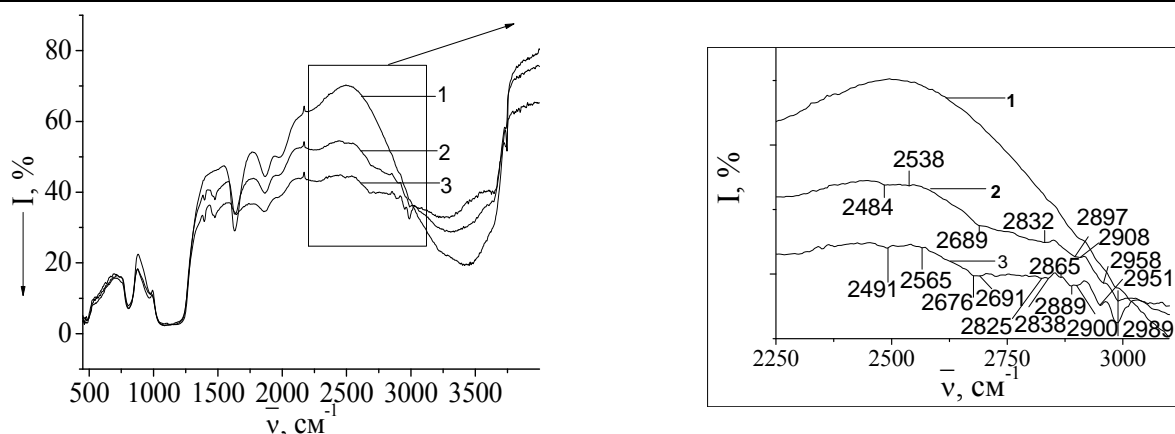
В ІЧ-спектрі індивідуального зразка гідрохлориду триетиламіну спостерігаються смуги поглинання в області  $2400 - 2700 \text{ cm}^{-1}$ , які відповідають валентним коливанням  $\text{NH}^+$  групи [16]. Для зразка триетиламіну на поверхні кремнезему також спостерігаються смуги поглинання в цій області (рис. 2). Були зафіксовані смуги поглинання в області  $2800 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ , що відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням зв'язку  $\text{C}-\text{H}$  у  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{CH}_2$  групах [13, 14] (рис. 2).

Термічний розклад триетиламіну на поверхні кремнезему свідчить про декілька механізмів зв'язування з поверхнею (рис. 3). Аналіз мас-спектрометричних даних показав, що десорбція дослідженого аміну в молекулярній формі з поверхні кремнезему відбувається в дві стадії для зразків, отриманих методом просочування (рис. 3).

Для зразка, отриманого методом просочування з гексану, перша стадія термолізу при  $T_{\text{макс}} = 54 \text{ }^\circ\text{C}$  пов'язана з десорбцією триетиламіну з поверхні кремнезему в молекулярній формі. При цьому в мас-спектрах спостерігаються іони з  $m/z$  101, 86, 72, 58, 30, 27. Для адсорбованого зразка перша низькотемпературна стадія, пов'язана з десорбцією фізично сорбованого аміну, відсутня внаслідок того, що ця кількість аміну залишається в розчині після центрифугування і відділення адсорбенту (рис. 4).

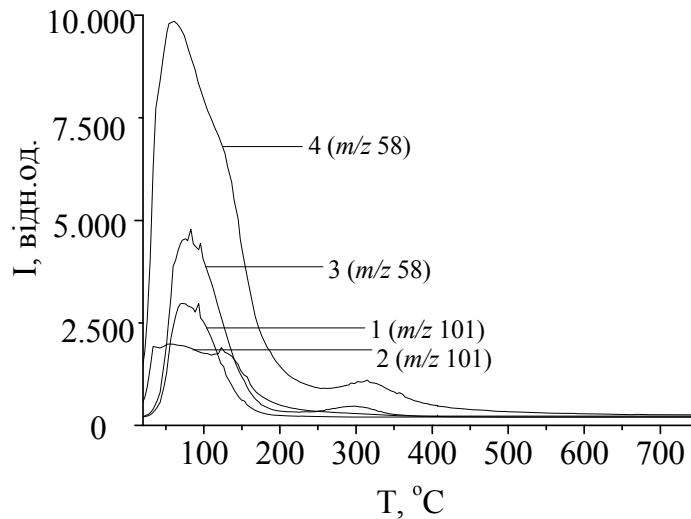
**Таблиця** Смуги поглинання в ІЧ-спектрі зразка триетиламіну на поверхні кремнезему, отриманого методом просочування

Гідрохлорид триетиламіну	Просочування з води	Просочування з гексану
$\nu(\text{NH}^+)$ : 2492, 2529, 2571, 2601, 2678 $\text{cm}^{-1}$ [16, 17]	<u>0,6 ммоль</u> $\nu(\text{NH}^+)=2484$ ; 2538; 2689 $\text{cm}^{-1}$ слабкі	$\nu(\text{NH}^+)$ : <u>0,6 ммоль</u> 2491; 2565; 2676, 2691 $\text{cm}^{-1}$ слабкі

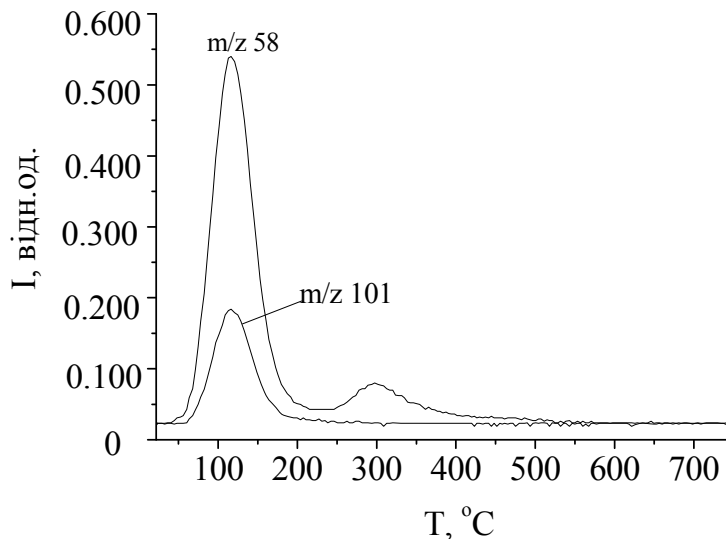


**Рис. 2.** ІЧ-спектри кремнезему (1) та зразків триетиламіну на поверхні кремнезему (0,6 ммоль), отриманих методом просочування з води (2) та гексану (3).

Друга стадія (рис. 3, крива 2) перебігає при більш високій температурі  $T_{\text{макс}} = 125 \text{ }^\circ\text{C}$ . При цьому на термодесорбційних кривих для іонів з  $m/z$  101, 86, 72, 58, 30, 27 спостерігаються максимуми. Друга стадія термолізу пов'язана з деструкцією «іон-парних» комплексів за участю третинної аміногрупи та силанольної групи.



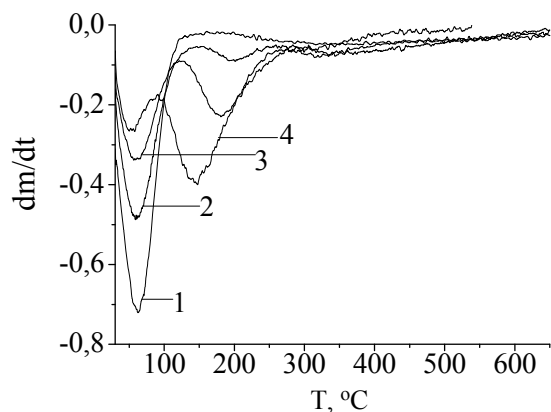
**Рис. 3.** Криві термодесорбції, побудовані для молекулярного іона з  $m/z$  101 і фрагментного іона з  $m/z$  58 (зразки триетиламіну отримані на поверхні кремнезему з водного розчину (криві – 1, 3) та гексану (криві – 2, 4).



**Рис. 4.** Криві термодесорбції, побудовані для молекулярного іона з  $m/z$  101 і фрагментного іона з  $m/z$  58 (зразок триетиламіну на поверхні кремнезему (0,039 ммоль/г), отриманий з водного розчину).

Високотемпературна стадія термолізу перебігає при  $T_{\text{макс}} \sim 300$  °С. Вона спостерігається для всіх трьох досліджених зразків (рис. 3, 4). На термодесорбційних кривих для іонів з  $m/z$  58, 27 спостерігаються максимуми, які обумовлені процесом деструкції поверхневого комплексу триетиламіну з виділенням низькомолекулярних фрагментів.

Дані ДТГ для зразків аміну на поверхні кремнезему узгоджуються з даними ТПД МС (рис.5). На рис. 5 представлені криві ДТГ для вихідного кремнезему (крива 1), триетиламіну, адсорбованого на поверхні кремнезему (крива 2), імпрегнованого на поверхні кремнезему з водного розчину (крива 3) та гексану (крива 4). Аналіз даних ДТГ показав, що десорбція дослідженого третинного аміну з поверхні кремнезему відбувається в три стадії для всіх досліджених зразків.



**Рис. 5.** Криві ДТГ для зразків вихідного кремнезему (1), триетиламіну, адсорбованого на поверхні кремнезему (2), триетиламіну, отриманого просочуванням кремнезему водним розчином (3) та розчином в гексані (4) (0,6 ммоль).

## Висновки

Отримано ізотерму адсорбції триетиламіну на поверхні кремнезему. Визначена величина максимальної адсорбції ( $A_{\text{макс}}=0,045$  ммоль/г) алифатичного аміну на поверхні кремнезему, зафіксована в умовах рівноважної адсорбції з водних розчинів з вихідними концентраціями аміну  $C_0 = 10^{-4} \dots 10^{-3}$  моль/л.

ІЧ-спектроскопічні дослідження свідчать про утворення алкіламонієвої солі по силанольній групі поверхні.

Методами ТПД МС та термогравіметрії встановлено, що процеси десорбції/деструкції аміну на поверхні кремнезему відбуваються в декілька стадій. Це вказує на утворення декількох типів комплексів триетиламіну на поверхні кремнезему, та на більш складний механізм взаємодії, який не описується лише утворенням алкіламонієвої солі по силанольній групі.

Робота виконана при підтримці гранту М/299-2013 від Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України та проекту CRDF Global № UKC-2-7072-KV-12.

## Література

1. Gong W.L., Sears K.J., Blatchley E.R. Toxicity of model aliphatic amines and their chlorinated forms // *Environ.Toxicol. Chem.* - 2004. - V.23.- №2. - P.239-244.
2. Методическое пособие по дисциплине «Экологический мониторинг»: Учебное пособие / Под ред. Г.И. Хараева.-Улан-Удэ: Изд-во ВСГТУ, 2004. 77с
3. Авторское свидетельство СССР, № 660943, кл. С 02 С 5/02. – Гущина Л.И., Романова Г.Д., Грищенко А.С. Способ выделения алифатических третичных аминов из сточных вод. – 1979. – Бюл. №17.
4. Воронин Е.Ф., Гунько В.М., Пахлов Е.М., Чуйко А.А. Каталитические реакции электрофильного замещения на поверхности кремнезема // *Химия, физика и технология поверхности.* – 1993. – Вып. 1. – С. 105-117.
5. Киселев А.В. Влияние размеров пор и химической природы поверхности силикагелей на их адсорбционные свойства // *Труды комиссии по аналитической химии.* – 1955. – Т.6, № 9. – С. 46-76.
6. Rochester C. H., Yong G. H. Infrared study of the adsorption of amines on silica immersed in carbon tetrachloride // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* – 1980. – Part 1. – V. 76, № 5. – P. 1158-1165.
7. Самодумова И.М., Слиякова И.Б. Адсорбция паров аминов на цеолит-полиметилсилоксанах // *Адсорбция и адсорбенты.* – 1975. – В. 3. – С. 61-63.

8. Давыдов В.Я., Киселев А.В., Кузнецов Б.В. Спектральные и энергетические проявления взаимодействия гидроксильной группы с молекулами различной электронной структуры // Ж. физ. химии. – 1965. – Т. 39. – С. 2058-2063.
9. Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А. Адсорбция растворенных веществ. – Киев: Наук, думка, 1977. - 223 с.
10. Critchfield F.E., Johnson J.B. Titration of weak bases in strong salt solutions // J. Anal. Chem. – 1958. – V. 30, № 7. – P. 1247-1249.
11. Kulik T.V., Vlasova N.N., Palyanytsya B.B., Markitan O.V., Golovkova L.P. Spectroscopic study of biogenic amine complexes formed at fumed silica surface // J. Coll. Interface Sci. – 2010. – V. 351. – P. 515–522.
12. Kulyk K.S., Ishchenko V.V., Palyanytsya B.B., Khylya V.P., Borysenko M.V., Kulyk T.V. A TPD-MS study of the interaction of coumarins and their heterocyclic derivatives with a surface of fumed silica and nanosized oxides CeO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> // J. Mass Spectrometry. – 2010. – V. 45. – P. 750–761.
13. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. – Москва: Мир, 1982. – 328 с.
14. Socrates G. Infrared characteristic group frequencies. – New York: Wiley-Interscience, 1980. – 153 p.
15. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. – Москва: Наука, 1972. — 459 с.
16. SDBSWeb: <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, date of access).

## INVESTIGATION OF INTERACTION OF TRIETHYLAMINE WITH SILICA SURFACE

**O.O. Dudik**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine,  
17 General Naumov Str. Kyiv, 03164, Ukraine, dudik\_olesya@mail.ru*

*Adsorption/desorption processes of tertiary amine such as triethylamine on high-dispersed silica surface have been investigated. The used methods are IR spectroscopy, temperature programmed desorption mass spectrometry and thermogravimetric analysis.*

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТРИЭТИЛАМИНА С ПОВЕРХНОСТЬЮ КРЕМНЕЗЕМА

**О.А. Дудик**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины,  
ул. Генерала Наумова, 17, Киев, 03164, Украина, dudik\_olesya@mail.ru*

*Исследованы процессы адсорбции-десорбции третичного алифатического амина триэтиламина на поверхности высокодисперсного кремнезема методами ИК-спектроскопии, термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии и термогравиметрии.*