

концентрации гидроксида натрия в реакционной среде (при pH намного выше 11) приводит к увеличению порядков реакции по иону меди (II) и гидроксильному иону. Однако в данном случае наблюдается образование дисперсии оксида меди (II) в значительных количествах уже при очень низких начальных концентрациях иона меди (II) в смеси.

РЕЗЮМЕ. Досліджено взаємодію йонів міді (II) з поліакриловою кислотою у водному розчині. Показано, що в'язкість водних розчинів поліакрилової кислоти зменшується із збільшенням концентрації йонів міді (II), що обумовлено комплексоутворенням між ними. Досліджено кінетику реакції дегідратації комплексів міді (II) з поліакриловою кислотою. Порядки реакції за реагентами залежать від концентрації гідроксиду натрію в розчині і змінюються від 1.4 до 2.6 по йону міді (II) і від 0.9 до 2.4 — по гідроксильному йону. Порядок реакції по мономерній ланці поліакрилової кислоти дорівнює 1.2, а ефективна енергія активації складає 39 кДж/моль. Запропоновано механізм процесу, який описує одержані експериментально порядки реакції.

SUMMARY Interaction of copper (II) ions with polyacrylic acid in the water solution showed that the viscosity of water solutions of polyacrylic acid decreases with the increase of the copper (II) ion concentration that is result of complex formation. Kinetics of dehydration of the complexes of copper (II) ion was investigated. The reaction orders depend on the concentrations of sodium hydroxide in the solution and changes from 1.4 to 2.6 on the copper (II) ion and from 0.9 to 2.4 on the hydroxyl

Национальный университет "Львовская политехника"

Поступила 12.09.2005

УДК 541.183

В.К. Погорельый, О.А. Казакова, В.М. Гунько, В.Н. Барвинченко, Е.М. Пахлов, О.В. Смирнова

ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТАЦИИ И ПРИРОДЫ ПОВЕРХНОСТИ НА АДсорбЦИЮ КОРИЧНОЙ И КОФЕЙНОЙ КИСЛОТ

По результатам квантово-химических расчетов свободной энергии адсорбции коричной кислоты на аэросиле установлено, что ее изменение монотонно уменьшается с ростом полярности и протоноакцепторной способности растворителя, предложена структура адсорбционных комплексов с участием линейных димеров кислоты, согласующаяся с экспериментальными и расчетными данными. На примере коричной и кофейной кислот показано существенное влияние свойств молекул адсорбата на закономерности адсорбции на гидрофобизированных поверхностях, связанное с введением ОН-заместителей в фенильное кольцо.

Процессы сольватации, характерные для всех без исключения растворов, играют существенную

ion. The reaction order on the monomer link of polyacrylic acid is 1.2, and effective activation energy is 39 kJ/mol. The mechanism of the process describing experimental results is proposed.

1. *Esumi K., Ogihara K., Meguro K.* // Bull. Chem. Soc. Japan. -1984. -**57**, № 3. -P. 1202.
2. *Olinikova M., Muraviev D., Valiente M.* // Anal. Chem. -1999. -**71**. -P. 4866—4872.
3. *Duteil A., Queau R.* // Chem. Matter. -1993. -**5**. -P. 341—342.
4. *Toshima N., Wang Y.* // Langmuir. -1994. -**10**, № 8. -P. 4574—4581.
5. *Fujimoto T., Terauchi S., Umehara H, et al.* // Chem. Matter. -2001. -**13**. -P. 1057—1060.
6. *Kolawole E.G., Mathieson S.M.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. -1979. -**17**, № 9. -P. 573—578.
7. *Marinski J.A., Ansapach W.M.* // J. Phys. Chem. -1975. -№ 5. -P. 439—443.
8. *Kolawole E.G., Mathieson S.M.* // J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. -1977. -**15**, № 10. -P. 2291—2295.
9. *David C., Panw A.D., Geuskens G.* // J. Polym. Sci. Pt. C-1. -1968. -№ 22. -P. 319—323.
10. *Mandel M., Leyete J.C.* // J. Polym. Sci. Pt. A. -1964. -**2**, № 6. -P. 2883—2887.
11. *Kolawole E.G., Bello M.A.* // Eur. Polym. J. -1980. -**16**, № 4. -P. 325—329.
12. *Кисленко В.Н., Олійник Л.П.* // Журн. прикл. химии. -2002. -**75**, № 9. -С. 1529—1532.
13. *Коттон Ф., Уилкинсон Дж.* Современная неорганическая химия. -М.: Мир, 1969. -Т. 3.
14. *Crooks R.C., Zhao M., Sun L., et al.* // Accounts of Chem. Res. -2001. -**34**, № 3. -P. 181.
15. *Floriano P.N.* // J. Amer. Chem. Soc. -2001. -**123**, № 43. -P. 10545—10549.

роль в изменении физико-химических свойств как растворенного вещества, так и растворителя. Наи-

© В.К. Погорельый, О.А. Казакова, В.М. Гунько, В.Н. Барвинченко, Е.М. Пахлов, О.В. Смирнова, 2007

более важным эффектом сольватации является поляризация химических связей, вплоть до диссоциации, изменение соотношения молекулярных и ионных форм, и, как следствие, изменение самой реакционной способности адсорбата. Для большинства химических и биохимических превращений свойства растворителя определяют не только возможность реакции, но ее механизм и кинетику [1].

Естественно, не менее важны сольватационные эффекты и в гетерогенных системах, например, при адсорбции из растворов на поверхности твердых тел. Диффузия молекулы адсорбата к границе раздела фаз сопровождается частичной или полной десольватацией как молекулы, так и самой поверхности. Взаимодействие с реакционными центрами поверхности может проходить либо в результате непосредственного контакта, либо с участием промежуточных молекул растворителя. И в том, и в другом случаях результат будет определяться соотношением вкладов собственно адсорбционного взаимодействия и десольватационных эффектов [2]. Следует добавить, что если взаимодействие с поверхностью не сопровождается образованием новых химических связей и в нем участвуют только межмолекулярные силы, то процесс адсорбции можно рассматривать как сольватацию реакционных центров поверхности молекулами адсорбата со всеми вытекающими отсюда последствиями.

В настоящей работе приведены результаты исследования закономерностей адсорбции биоактивных молекул на поверхности высокодисперсного непористого кремнезема в зависимости от природы растворителя. В качестве биоактивных молекул выбраны коричневая и кофейная (3,4-дигидроксикоричневая) кислоты, которые обладают двойственной реакционной способностью (гидрофобные арильные Н-радикалы, гидрофильные карбоксильные группы и фенильные гидроксилы) по отношению к активным центрам (силанольные группы $\geq\text{SiO-H}$) поверхности, что предполагает многообразие адсорбционных комплексов. Это представляется тем более интересным, что названные кислоты характеризуются повышенной физиологической активностью, содержатся в ценных лекарственных растениях и их использование эффективно в комбинации с различными энтеросорбентами [3].

Свободная энергия сольватации (ΔG_s), структурные и электронные параметры кластеров кремнезема, их адсорбционных комплексов с мономерами и димерами коричневой кислоты были рас-

считаны полуэмпирическим методом РМЗ (пакет GAMESOL, версия 3.1) с использованием модели сольватации SM5.42 [4].

Свободную энергию сольватации молекул можно определить, используя их геометрию в газовой фазе:

$$\Delta G_s(R) = \Delta G_{EP} + G_{CDS},$$

где $\Delta G_{EP} = \Delta E_E + G_P$ — электростатическая компонента ΔG_s (рассчитывается методом самосогласованного поля), ΔE_E — энергия деформации плотности заряда молекулы, вызванная поляризацией растворителем; G_P — энергия взаимодействия молекулы с растворителем с учетом реорганизации последнего; $G_{CDS} = \sum A_k \sigma_k$, где A_k — доступная поверхность атома k , σ_k — атомарное поверхностное натяжение атома k (функция пространственной геометрии раствора и набора параметров растворителя).

ΔG_s рассчитывали с учетом релаксации геометрии при сольватации:

$$\Delta G_s = G(l, R_e(l)) - G(g, R_e(g)) = E(l, R_e(l)) + G_P(R_e(l)) + G_{CDS}(R_e(l)) - E(g, R_e(g)),$$

где индексы l и g соответствуют жидкой и газовой фазе, а R — равновесная геометрия системы. Сольватационная модель SM5.42 детально описана в работах [4, 5].

Для расчета распределения свободной энергии адсорбции $f(\Delta G)$ в качестве уравнения изотермы адсорбции было использовано интегральное уравнение Фредгольма первого рода с изотермой Ленгмюра в качестве ядра [6]:

$$\theta = \int \frac{C_{eq} \exp(-\Delta G / R_g T)}{1 + C_{eq} \exp(-\Delta G / R_g T)} f(\Delta G) d(\Delta G),$$

где $\theta = \Gamma / \Gamma_m$ — относительная адсорбция; Γ_m — монослойное покрытие. Это уравнение решали, используя модифицированный метод регуляризации CONTIN [7].

Адсорбцию коричневой кислоты из инертных растворителей проводили из гексана, четырехлористого углерода, хлороформа, дихлорэтана [8]; сравнительную адсорбцию коричневой и кофейной кислот — из этанола и водно-этанольных растворов (1:1) при pH 2 на протяжении 2 ч при температуре 20 °C; pH растворов изменяли, добавляя HCl (ч.д.а.). Кислотность водно-спиртовых растворов контролировали pH-метром 5170. Адсорбентом служил пирогенный высокодисперсный кремнезем А-300 (удельная поверхность 300 м²/г, производства Калушского опытно-экспериментального завода ИХП НАН Украины, ГОСТ 4922-

Т а б л и ц а 1

Энергетические параметры коричной кислоты в различных средах и заряды на атомах карбоксильной группы (–COOH)

Растворитель	$Y = (\epsilon - 1) / (2\epsilon + 1)$	μ	$-\Delta G_s$, кДж/моль	$-\Delta G_{ads}$, кДж/моль		$-q_O$	$-q_{O(H)}$	q_H
				расчет	эксперимент			
Гексан	0.19	3.19	34	27	26.3	0.551	0.509	0.394
CCl ₄	0.23	3.29	38	26	22.9	0.559	0.509	0.396
Хлороформ	0.36	3.63	46	19	21.7	0.584	0.507	0.403
Дихлорэтан	0.43	3.84	47	16	21.4	0.598	0.505	0.407
Этанол	0.47	3.96	53	8		0.605	0.505	0.409
Вода + этанол (1:1)					6.72			
Вода	0.49	4.03	35	6		0.604	0.510	0.408
Газовая фаза			—	37		0.405	0.305	0.225

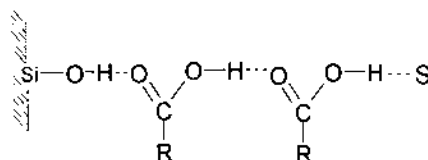
Примечание. Y — полярность растворителя, μ — дипольный момент, ΔG_s — энергия сольватации, ΔG_{ads} — энергия взаимодействия молекулы коричной кислоты с кластером кремнезема.

77) и метилированный кремнезем с различной степенью замещения гидроксильных групп на триметилсилильные — M261 (100 %), M269 (77 %), M267 (41.5 %), M270 (12.6 %).

Адсорбционный эксперимент (приготовление растворов, определение концентраций адсорбированных кислот) проводили, как описано в работе [8].

Ранее [8] нами изучена адсорбция коричной кислоты на поверхности кремнезема из растворителей различной природы — инертных и протонноактивных, то есть способных образовывать водородные связи. Было установлено, что полученные из эксперимента параметры адсорбции (a_{max} , K_{ads} и ΔG_{ads}) монотонно уменьшаются с ростом полярности и протонноакцепторной (электронодонорной) способности растворителя. Следовательно, основной вклад в сольватацию молекул адсорбата вносят электростатическое взаимодействие и водородные связи. Анализ ИК-спектров в области валентных колебаний свободных силанольных групп поверхности и карбонильных групп кислот показал, что в образовании адсорбционных комплексов основную роль играют водородные связи $\geq Si-OH \dots O=C <$.

Поскольку карбоновые кислоты в растворе сильно самоассоциированы и образуют относительно прочные циклические димеры, возникает вопрос, сопровождается ли адсорбция кислоты диссоциацией димеров? Мы предположили, что полной диссоциации как таковой не происходит, адсорбции предшествует разрыв одной водородной связи и на поверхности адсорбируется линейный димер кислоты, который может быть частично сольватирован:



Предложенная схема предусматривает минимизацию энергетических затрат за счет частичной десольватации и разрыва лишь одной водородной связи $>C-O-H \dots O=C <$ при переходе циклического димера в линейный.

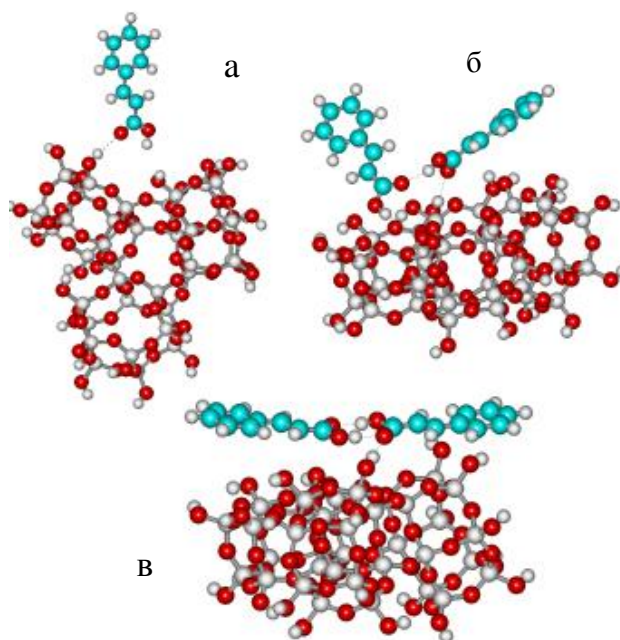


Рис. 1. Кластер кремнезема с адсорбированной коричной кислотой: а — молекулой; б — линейным; в — циклическим димером.

Для проверки высказанных предположений, с целью разделения сольватационных и адсорбционных вкладов и для выяснения механизма адсорбции коричной кислоты на поверхности высокодисперсного кремнезема из разных растворителей мы провели квантово-химические расчеты параметров адсорбции молекулы коричной кислоты в различных средах — гексане, четыреххлористом углероде, хлороформе, дихлорэтане, этаноле и воде (табл. 1), ее димеров и адсорбционных комплексов с поверхностью кремнезема, моделируемой кластерами из 36 тетраэдров $\text{SiO}_{4/2}$ (рис. 1). Оказалось, что увеличение полярности растворителей приводит к усилению поляризующего действия растворителя на молекулу коричной кислоты и, тем самым, к перераспределению электронной плотности на атомах карбоксильной группы. Повышается протонодонорная способность (увеличивается заряд q_{H}) молекулы адсорбата и электронодонорная способность атома кислорода карбонильной группы (табл. 1), вследствие чего, по-видимому, увеличивается энергия взаимодействия молекул коричной кислоты в димере, что затрудняет образование адсорбционных комплексов с поверхностью кремнезема.

Результаты расчетов адсорбционных комплексов димеров коричной кислоты с кластером кремнезема в водной среде подтверждают возможность их преобладания над комплексами моно-

Т а б л и ц а 2

Параметры димеров коричной кислоты и их адсорбционных комплексов с кластером кремнезема

Димер	Растворитель	μ	$-q_{\text{O}}$	$-q_{\text{O(H)}}$	q_{H}	$-\Delta G_s$	$-\Delta G_{\text{ads}}$
						кДж/моль	
Линейный	Вода	3.68	0.607	0.501	0.411	26	21
	Гексан	1.90	0.566	0.501	0.396	28	31
	Газовая фаза		0.438	0.296	0.229	–	38
Циклический	Вода	1.14	0.599	0.529	0.404	19	15
	Гексан	0.82	0.577	0.515	0.407	28	6
	Газовая фаза		0.462	0.324	0.274		3

меров (рис. 1, б, в). Взаимодействие с поверхностью кремнезема может приводить к разрыву одной водородной связи в димере и образованию адсорбционного комплекса с силанольной группой поверхности (рис. 1, б). При этом снижается свободная энергия сольватации димера и стабилизируется адсорбционный комплекс (табл. 2).

Распределение свободной энергии адсорбции $f(\Delta G)$ (рис. 2) было рассчитано методом регуляризации по изотермам адсорбции коричной кислоты из разных растворителей на поверхности кремнезема (рис. 3). Изменение $|\Delta G_{\text{ads}}|$ уменьшается с увеличением полярности растворителя, что объясняется ростом ΔG_s (по данным квантово-химических расчетов). Кроме того, повышение прочности комплексов димеров коричной кислоты снижает вероятность разрыва водородных связей в димере и образования водородных связей с силаноль-

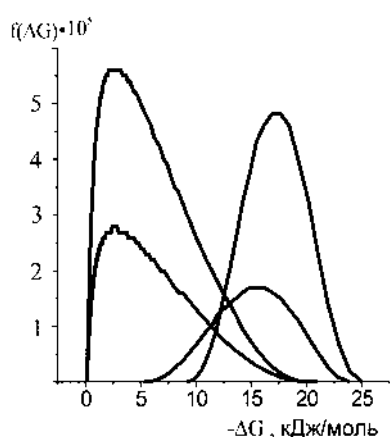


Рис. 2. Расчет свободной энергии адсорбции коричной кислоты на поверхности кремнезема из разных растворителей, проведенный по изотермам адсорбции: 1 — C_6H_{14} ; 2 — CCl_4 ; 3 — CHCl_3 ; 4 — $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$.

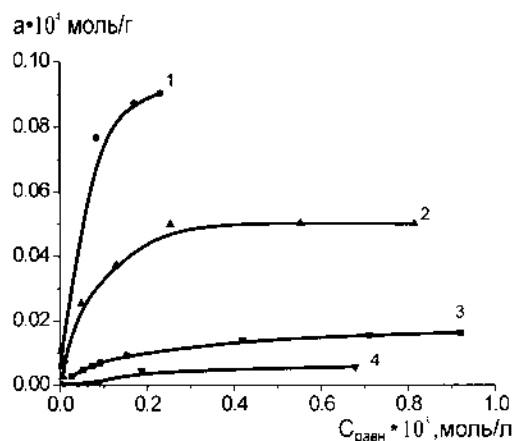


Рис. 3. Изотермы адсорбции коричной кислоты на поверхности кремнезема из растворителей: 1 — гексан; 2 — CCl_4 ; 3 — хлороформ; 4 — дихлорэтан.

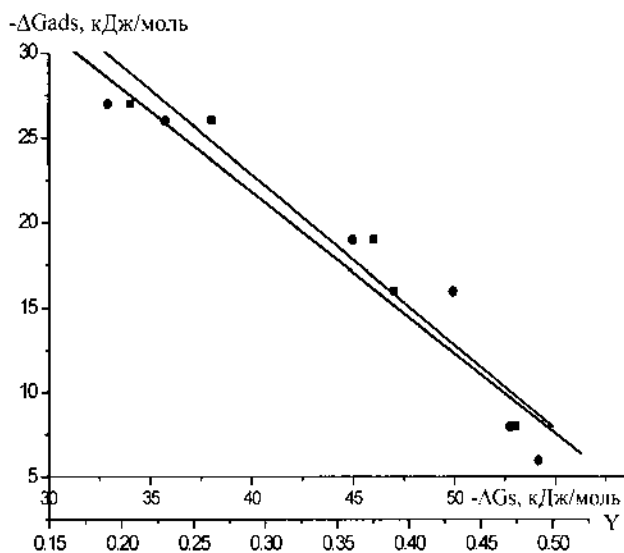


Рис. 4. Зависимость энергии адсорбции коричной кислоты из разных растворителей на поверхности кремнезема от энергии сольватации (Π) и полярности растворителя (O).

ными группами поверхности кремнезема.

В табл. 1 приведено сопоставление экспериментальных величин адсорбции [8] с рассчитанными теоретически, а на рис. 4 — зависимости этих характеристик от полярности растворителя и изменения свободной энергии сольватации. Их качественное и практически количественное согласие свидетельствует о правильности выводов о структуре адсорбционных комплексов, сделанных в результате совместного анализа адсорбционных данных, сдвигов частот валентных колебаний в ИК-спектрах и квантово-химических расчетов.

Так как кофейная кислота, в соответствии со строением, не растворяется в инертных растворителях, была проведена сравнительная адсорбция коричной и кофейной кислот из водно-этанольного раствора (1:1) на различных адсорбентах.

Ранее мы отмечали, что адсорбция определяется, помимо сольватационных эффектов, химической природой поверхности и структурой молекул адсорбата. Поскольку молекулы коричной и кофейной кислот обладают двойственной реакционной способностью (гидрофобные арильные Н-радикалы, гидрофильные карбоксильные группы и фенильные гидроксилы), можно было ожидать нетривиальных зависимостей адсорбции этих кислот от степени гидрофобизации поверхности, то есть от степени замещения силанольных групп метильными (α). Соответствующие экспериментальные результаты представлены на рис. 5.

Как и следовало ожидать, гидрофобизация поверхности существенно влияет на адсорбционный процесс, но зависимости имеют резко отличающийся характер. Так, для коричной кислоты кривая $a = f(\alpha)$ имеет максимум при $\alpha=45\%$, тогда как для кофейной — это монотонно ниспадающая кривая. Это означает, что процесс адсорбции карбоновых кислот на гидрофобизированной поверхности диоксида кремния нельзя описать только одним типом взаимодействия. Экспериментальные данные указывают на то, что с поверхностными центрами кислоты реагируют как по гидрофильному, так и по гидрофобному механизмам. Однако соотношение вкладов этих механизмов диктуется химическим строением адсорбата. Так, адсорбция коричной кислоты обусловлена электростатическими и водородными связями между группами Si-OH и -COOH (гидрофильный вклад), а также поляризационными и дисперсионными силами взаимодействия между алкильными и арильными фрагментами (гидрофобный вклад). Поскольку специфические взаимодействия с водородной связью характеризуются большей силой, чем неспецифические, то с ростом степени гидрофобности поверхности величина адсорбции после $\alpha > 50\%$ начинает снижаться.

Иная картина наблюдается для кофейной кислоты. В ее молекулу введены две гидроксильные группы фенольного типа, что исключает проявление гидрофобных свойств арильным кольцом. Именно поэтому функция $a = f(\alpha)$ монотонно па-

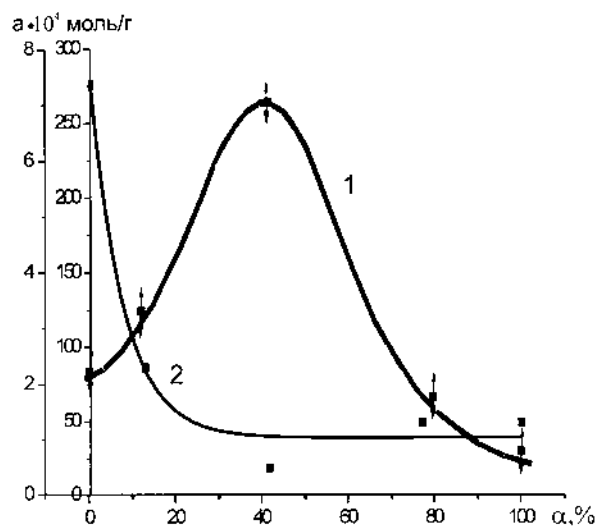


Рис. 5. Зависимость величины адсорбции коричной (1) и кофейной (2) кислот из водно-этанольных растворов (1:1, pH 2) от степени замещения гидроксильных групп поверхности кремнезема метильными группами.

дает с ростом гидрофобности поверхности.

Установлено, что изменение свободной энергии адсорбции монотонно уменьшается с ростом энергии сольватации, которая в основном определяется полярностью и протонакцепторной способностью растворителя.

Характер зависимости адсорбции от степени гидрофобизации поверхности кремнезема резко меняется при переходе от коричной кислоты к кофейной. Для коричной кислоты, обладающей гидрофильными и гидрофобными центрами взаимодействия с поверхностью, зависимость имеет колоколообразный характер с максимумом при 45.5 % степени метилирования поверхности. Напротив, для кофейной кислоты подобная зависимость монотонно убывает, поскольку введение в ароматическое ядро двух гидроксильных групп лишает молекулу способности к гидрофобному взаимодействию.

Совместный анализ адсорбционных данных, изменения частотных колебаний групп Si-OH и O=C в ИК-спектрах и квантово-химических расчетов позволили предложить структуру адсорбционных комплексов с участием линейных димеров кислоты.

РЕЗЮМЕ. На прикладі коричної і кавової кислот показано, що зміна вільної енергії адсорбції монотонно зменшується з ростом полярності і протонакцепторної здатності розчинника, запропоновано структуру адсорбційних комплексів за участю лінійних димерів кислоти. Встановлено істотний вплив властивостей молекул ад-

сорбата на закономірності адсорбції на гідрофобізованих поверхнях, пов'язаний із введенням OH-заступників у фенільне кільце. Використані в квантово-хімічних розрахунках наближення дали результати, що кількісно і якісно погоджуються з експериментом.

SUMMARY. On an example of cinnamic and caffeic acids it is established, that change of free energy of adsorption monotonously decreases with growth of polarity and ability of solvent, the structure of adsorption complexes with participation of linear dimers of acids is offered. Essential influence on laws of adsorption on hydrophobised surfaces of properties of adsorbate molecules, connected with introduction of OH-groups in phenyl ring is established. Used in theoretical calculations of approximation results, quantitatively and qualitatively agreed with experiment yielded.

1. Чувєв Г.Н., Базилевский М.В. // Успехи химии. -2003. -72, № 9. -С. 827—847.
2. Reichardt C. Solvents and Solvent Effect in Organic Chemistry. -VCH: Weinbeirn, 1988.
3. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.
4. Xidos J.D., Li J., Zhu T., Hawkins G.D. et al. // Comp. Chem. -1993. -14. -P. 1347.
5. Cramer C.J., Truhlar D.G. // Chem. Rev. -1999. -99. -P. 2161.
6. Adamson A.W., Gast A.P. // Phys. Chem. Surface. -New York: Wiley, 1997.
7. Provencher S.W. // Comput. Phys. Commun. -1982. -27. -P. 213.
8. Погорельий В.К., Барвинченко В.Н., Пахлов Е.М., Смирнова О. В. // Коллоид. журн. -2005. -67, № 2. -С. 1—5.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 17.02.2005

УДК 544.723.21

Е.Д. Першина, О.В. Вяткина, К.А. Каздобин

МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ФЕНОЛОВ И ПРОДУКТОВ ИХ ОКИСЛЕНИЯ В СЛАБОМИНЕРАЛИЗОВАННЫХ ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

На примере кинетики превращения фенолов в слабоминерализованных природных водах предложена схема расчетов массопереноса лимитирующих стадий химических процессов в гомогенной среде с учетом границ раздела фаз, объединяющая принцип квазистационарности с кинетическими параметрами сорбционно-десорбционных переходов. Модель может быть использована как для расчета эффективности природоохранных мероприятий, так и в ряде производственно-технологических схем.

Фенолы являются сырьем для производства синтетических смол и пластиков, синтеза азокра-

сителей, гербицидов и гермицидов [1]. Это и обуславливает присутствие фенолов и продуктов их

© Е.Д. Першина, О.В. Вяткина, К.А. Каздобин, 2007