

УДК 544.72

АДСОРБЦИЯ ДИАМИНОПРОИЗВОДНЫХ АКРИДИНА НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЕМА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6

Власова Н.Н. *, Головкова Л.П., Маркитан О.В.

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

Исследована адсорбция из водных растворов акридина и его диаминопроизводных на поверхности высокодисперсного кремнезема, модифицированного макроциклическим полиэфиром дибензо-18-краун-6. Из кислых растворов практически все исследованные соединения сорбируются на поверхности модифицированного кремнезема в большей степени, чем на поверхности исходного кремнезема. Показано, что константы адсорбции изученных соединений зависят от их гидрофобности. Этому способствует закрепление гидрофобных молекул макроциклического полиэфира на поверхности кремнезема.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что красители, в том числе и производные акридина, являются наиболее распространенными загрязнителями окружающей среды. Ранее нами была исследована адсорбция акридина и его диаминопроизводных на поверхности кремнезема из водных растворов [1, 2]. Было установлено, что адсорбция этих соединений существенно зависит от pH. В области pH от 2 до 4 величины адсорбции незначительны и определяются взаимодействием катионов акридинов с недиссоциированными силанольными группами поверхности. При повышении pH от 5 до 8 величины адсорбции возрастают вплоть до 100 %-ного извлечения адсорбатов из исходных растворов. В этой области pH образование поверхностных комплексов обусловлено электростатическими взаимодействиями катионов акридинов с ионизированными силанольными группами. Было предположено, что модифицирование поверхности кремнезема макроциклическим полиэфиром дибензо-18-краун-6 (ДБ18К6) может быть перспективно при создании сорбента для удаления красителей при низких значениях pH.

Целью настоящего исследования было изучение адсорбции акридина и его диаминопроизводных на поверхности кремнезема, модифицированного ДБ18К6, из кислых растворов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали высокодисперсный аморфный кремнезем А-300 (аэросил Degussa, Германия), дибензо-18-краун-6 («чда», Новосибирский институт органической химии, Россия), акридин, профлавин (3,6-диаминоакридин гемисульфат гидрат), риванол (3,9-диамино-7-этоксикакридин лактат гидрат), акридиновый оранжевый (3,6-бис-(диметиламино)-акридин гидрохлорид гидрат) – все «чда» Fluka, Швейцария, акридиновый желтый (3,6-диамино-2,7-диметилакридин гидрохлорид, «хч», Реахим, Россия), хлороформ («чда» Химреактив, Россия).

Модифицирование кремнезема ДБ18К6 проводили следующим образом: 4,5 г макроциклического полиэфира растворяли в 700 мл хлороформа, добавляли 15 г кремнезема и тщательно перемешивали. Полученную суспензию сушили сначала на воздухе в течение 4–5 дней, а потом в сушильном шкафу при 80 °С до постоянной массы адсорбента.

Поскольку ДБ18К6 хорошо растворяется в хлороформе, содержание краун-эфира на поверхности кремнезема определяли смыванием модификатора с поверхности сорбента; для этого к навеске сорбента (0,01 г) добавляли 50 мл хлороформа. Концентрацию ДБ18К6 в растворе определяли спектрофотометрически по полосе поглощения в УФ-спектре ($\lambda = 274$ нм, $\epsilon = 5600$; спектрофотометр Specord M-40, Carl Zeiss, Германия). Содержание краун-

* контактный автор natalie.vlasova@gmail.com
ХФТП 2013. Т. 4. № 3

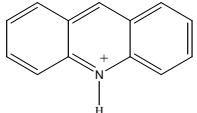
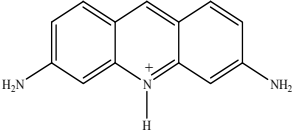
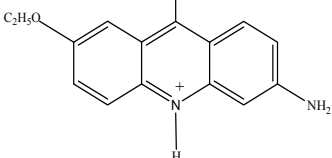
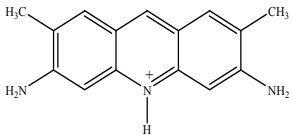
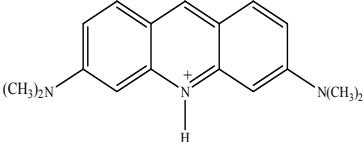
эфира на поверхности кремнезема составляло 0.55 ммоль/г. Принимая во внимание максимальную площадь проекции молекулы этого краун-эфира 1.11 нм² (по данным ChemAxon [3]), концентрация макроциклического полиэфира приблизительно соответствует мономолекулярному слою на поверхности кремнезема.

Было определено количество ДБ18К6, которое «смывается» с поверхности при добавлении 10 мл водного раствора с рН 3 к навеске модифицированного кремнезема (0.1 г): эта величина составляет 35 мкмоль/л, что соответствует 0.7% общего содержания краун-эфира на поверхности. Концентрации «смытого» макроциклического полиэфира практически не зависят от рН раствора.

Адсорбцию акридина и его производных изучали из водных растворов в зависимости от концентрации адсорбата при постоянном значении рН = 3 и температуре 23 ± 1 °С. К раствору с определенной концентрацией акридина (от 5 до 50 мкмоль/л) и объемом

10 мл добавляли навеску модифицированного кремнезема (0.1 г), доводили рН до 3 и тщательно перемешивали в течение 2 ч. Критерием установления равновесия было постоянное значение равновесной концентрации производных акридина. После отделения кремнезема центрифугированием (8000 об/мин, 15 мин) спектрофотометрически по полосам поглощения производных акридинов в видимой области спектра определяли их равновесные концентрации, [С]. Спектральные характеристики акридинов приведены в таблице 1. Молярные коэффициенты экстинкции были определены для серии калибровочных растворов. Положения полос поглощения и их интенсивность практически не зависят от рН в интервале от 2 до 8, поскольку в этом диапазоне рН все изученные производные акридина присутствуют в растворе в форме однозарядного катиона. Величины адсорбции акридинов рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций.

Таблица 1. Спектральные характеристики и коэффициенты распределения акридина и его производных

Соединение	Формула	Длина волны λ , нм (молярный коэффициент экстинкции ϵ , л/моль·см), рН 3	Коэффициент распределения $\lg D_{0/w}$ при рН 3 (ChemAxon)
акридин		354 (20500)	2.22
профлавин		443 (34000)	0.45
риванол		363 (15000)	0.67
акридиновый желтый		444 (26750)	1.58
акридиновый оранжевый		493 (51300)	2.00

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости адсорбции акридина и его производных на поверхности кремнезема из водных растворов. Все адсорбционные кривые являются ленгмюровскими изотермами и хорошо линейаризуются. Рассчитанные по линейным формам уравнения Ленгмюра константы и величины максимальной адсорбции приведены в таблице 2.

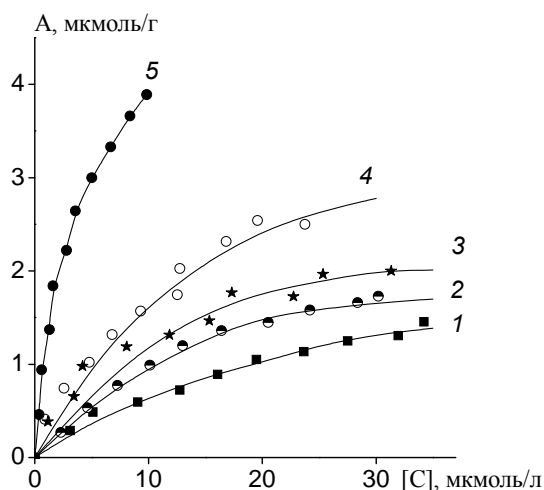


Рис. 1. Изотермы адсорбции акридина (1), профлавина (2), риванола (3), акридиновых желтого (4) и оранжевого (5) на поверхности кремнезема, модифицированного краун-эфиром, из водных растворов при pH 3; концентрация кремнезема 10 г/л

Таблица 2. Параметры адсорбции акридина и его производных на поверхности модифицированного кремнезема

Адсорбат	IgK	A_{max} , мкмоль/г
акридин	4.24	3.42
профлавин	4.56	3.58
акридиновый желтый	4.82	4.24
акридиновый оранжевый	5.48	4.92
риванол	5.29	2.03

Адсорбция почти всех изученных соединений на поверхности модифицированного кремнезема выше, чем на поверхности исходного, и только адсорбция профлавина примерно одинакова для обоих адсорбентов [2]. Величины адсорбции акридиновых производных на поверхности модифицированного кремнезема практически не зависят от pH

суспензии в отличие адсорбции на поверхности исходного кремнезема.

Все изученные соединения в водном растворе при pH 3 находятся в виде катионов с протонированным гетероциклическим атомом азота. Величины адсорбции диаминопроизводных акридина больше, чем самого акридина. Возможно, это связано с наличием в молекулах акридиновых производных дополнительных аминогрупп, которые могут взаимодействовать с молекулами закрепленного на поверхности макроциклического полиэфира. Для соединений, содержащих системы π -сопряженных электронов, характерны стэкинг-взаимодействия с ароматическими заместителями макроциклического полиэфира [4]. В случае акридина и его производных такие взаимодействия подобны для всех исследуемых соединений. В ряду производных акридина величины адсорбции и константы связывания, рассчитанные по изотермам, увеличиваются от профлавина до акридиновых красителей — желтого и оранжевого. В этом же направлении возрастают величины коэффициентов распределения между *n*-октанолом и водой, которые характеризуют гидрофобность молекулы (см. табл. 1). Модифицирование поверхности макро-циклическим полиэфиром, который сам является довольно гидрофобной молекулой ($IgD = 2.88$), приводит к тому, что более гидрофобные молекулы лучше сорбируются на такой поверхности, т.е. извлекаются из растворов в большей степени. Несколько отдельно в этом ряду стоит риванол: константа его связывания с поверхностью самая высокая, хотя по гидрофобности он сравним с профлавином. Возможно, эти различия объясняются тем, что в молекуле риванола аминогруппы находятся в других положениях по сравнению со всеми остальными 3,6-диаминопроизводными. По-видимому, такое расположение аминогрупп способствует их дополнительным взаимодействиям с молекулами краун-эфира.

Модифицирование поверхности кремнезема дибензо-18-краун-6 повышает величину адсорбции акридина и его диаминопроизводных из кислых растворов по сравнению с адсорбцией на немодифицированном кремнеземе. Между ароматическими фрагментами изученных соединений и бензольными кольцами краун-эфира осуществляются стэкинг-взаимодействия, которые вносят

примерно одинаковый вклад в устойчивость адсорбционных комплексов. Кроме того, закрепление на поверхности гидрофобных

молекул макроциклического полиэфира приводит к повышению адсорбции более гидрофобных соединений.

Адсорбція діамінопохідних акридину на поверхні кремнезему, модифікованого дибензо-18-краун-6

Власова Н.М., Головкова Л.П., Маркітан О.В.

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова, 17, Київ, 03164, Україна, natalie.vlasova@gmail.com*

Досліджено адсорбцію акридину та його діамінопохідних на поверхні високодисперсного кремнезему, модифікованого макроциклічним полієфіром дибензо-18-краун-6, з водних розчинів. З кислих розчинів майже всі досліджені сполуки на поверхні модифікованого кремнезему сорбуються у більшій мірі, ніж на поверхні вихідного кремнезему. Константи адсорбції досліджених сполук залежать від їх гідрофобності. Цьому сприяє закріплення гідрофобних молекул макроциклічного полієфіру на поверхні кремнезему.

The adsorption of diaminoacridines on the surface of fumed silica modified by dibenzo-18-crown-6

Vlasova N.N., Golovkova L.P., Markitan O.V.

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
17 General Naumov Str., Kyiv, 03164, Ukraine, natalie.vlasova@gmail.com*

The adsorption of acridine and its diamino derivatives has been studied on the surface of fumed silica modified with macrocyclic polyether dibenzo-18-crown-6 from aqueous solution. Practically all studied compounds are adsorbed from acidic solution on modified silica surface better than at the initial silica surface. Adsorption constants of molecules under investigation depend on their hydrophobicity. Fixation of hydrophobic molecules of crown-ether may contribute to this phenomenon.

Keywords: *fumed silica, dibenzo-18-crown-6, adsorption, acridine and its diamino derivatives*

ЛИТЕРАТУРА

1. Власова Н.Н., Головкова Л.П., Стукалина Н.Г. Адсорбция акридина на поверхности высокодисперсного кремнезема // Сб. Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – Вып. 15. – С. 93–97.
2. Власова Н.Н., Головкова Л.П., Стукалина Н.Г. Адсорбционные комплексы диаминопроизводных акридина на поверхности кремнезема // Коллоид. журнал. – 2012. – Т. 74, № 1. – С. 25–34.
3. www.ChemAxon.com
4. Бидзля В.А., Головкова Л.П., Рожкова З.З. Стэкинг-взаимодействие в комплексах краун-эфиров с ароматическими аминокислотами // Журн. общей химии. – 1988. – Т. 58, № 7. – С. 1645–1650.

Поступила 08.02.2013, принята 17.06.2013