

АДСОРБЦІЯ ТІАМІНУ НА КРЕМНЕЗЕМАХ З ЧАСТКОВО МЕТИЛСИЛІЛЬОВАНОЮ ПОВЕРХНЕЮ

П.О. Кузема, І.В. Лагута

*Інститут хімії поверхні Національної академії наук України
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164
e-mail: sci-worker@yandex.ru*

Представлено результати досліджень адсорбції тіаміну на кремнеземах з частково диметил- і триметилсилільованою поверхнею при різних рН водних розчинів.

The results are presented on thiamine adsorption on silicas with partially dimethyl- and trimethylsilylated surface from aqueous solutions with different pH values.

Вступ

Високодисперсний кремнезем (ВДК), завдяки високій питомій поверхні, чистоті й однорідності, знаходить широке використання як профілактично-лікувальний засіб еферентної терапії і як носій при створенні комбінованих лікарських препаратів. У його присутності змінюються властивості інших лікарських препаратів, пролонгується їхня дія, поліпшується біодоступність, досягається синергетичний ефект [1]. Хімічне модифікування поверхні ВДК збільшує його функціональні можливості. Синтезовані на основі модифікованих кремнеземів композити з іммобілізованими біологічно активними речовинами дозволяють підвищити ефективність дії цих речовин. Це дає можливість одержувати на основі таких адсорбентів лікарські препарати з регульованою фармакодинамікою.

Дана робота присвячена дослідженню адсорбції тіаміну (вітаміну В₁) з водного розчину на ВДК з частково диметил- і триметилсилільованою поверхнею з метою виявлення впливу ступеня хімічного модифікування та природи прищеплених метилсилільних груп на перебіг цього процесу. Оскільки вітамін В₁ використовується для профілактики й лікування багатьох недуг, ці дослідження викликають не лише фундаментальний, а й прикладний інтерес.

Експериментальна частина

Як вихідний адсорбент обрано пірогенний ВДК (аеросил) марки А-300 ($S_{\text{пит}} \sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$) (Калуш, Україна). Гідрофобізацію кремнезему проводили хемосорбцією диметилдихлорсилану (ДМДХС) і триметилхлорсилану (ТМХС) з газової фази в реакторі з перемішуванням при температурі 300°C, з урахуванням умов перебігу хімічних реакцій, узагальнених в [2]. Підготовку поверхні А-300 проводили при 200°C в сушильній шафі, а після модифікування здійснювали прогрів зразків у струмені сухого повітря при 200°C з метою видалення з поверхні небажаних домішок та продуктів хімічних реакцій. Ступінь заміщення силанольних груп на метилсилільні регулювали кількістю введеного модифікатора і контролювали методом інфрачервоної спектроскопії. ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі Spesord M-80. Маса таблеток кремнезему складала

(30,0±0,5) мг. За результатами досліджень змочування метильованих кремнеземів водою [3] був обраний необхідний максимум ступеня заміщення силанольних груп, що не перевищував 0,4.

Адсорбцію тіаміну на вихідному та модифікованих зразках проводили в статичних умовах при 20-25°C, рН 3,8 та 7,1. Необхідні значення рН встановлювали додаванням НСІ або NaOH. Початкові та рівноважні концентрації тіаміну у водних розчинах визначали спектрофотометрично згідно з процедурою, що описана в [4, 5]. Перед реєстрацією спектрів адсорбент видаляли з розчину центрифугуванням.

Результати та їхнє обговорення

Згідно з літературними даними [2], перебіг хімічних реакцій на поверхні пірогенного ВДК при хімічному модифікуванні ДМДХС і ТМХС, за даних умов термopідготовки поверхні, відбувається за механізмом електрофільного заміщення протонів водню в основному за участю ізольованих гідроксилів. При контакті диметилсилільованого кремнезему з повітрям може відбуватись гідроліз диметилхлорсилільних груп, а також конденсація сусідніх диметилсиланольних груп.

На рис. 1 наведено ІЧ-спектри поглинання досліджуваних зразків. В усіх випадках при модифікуванні спостерігалось зменшення інтенсивності смуг поглинання з максимумом в області 3750 cm^{-1} (валентні коливання ізольованих гідроксильних груп) і поява смуг поглинання з максимумом в області 2980 cm^{-1} (валентні коливання метильних груп), що підтверджує перебіг хімічних реакцій на поверхні за участю вільних гідроксилів.

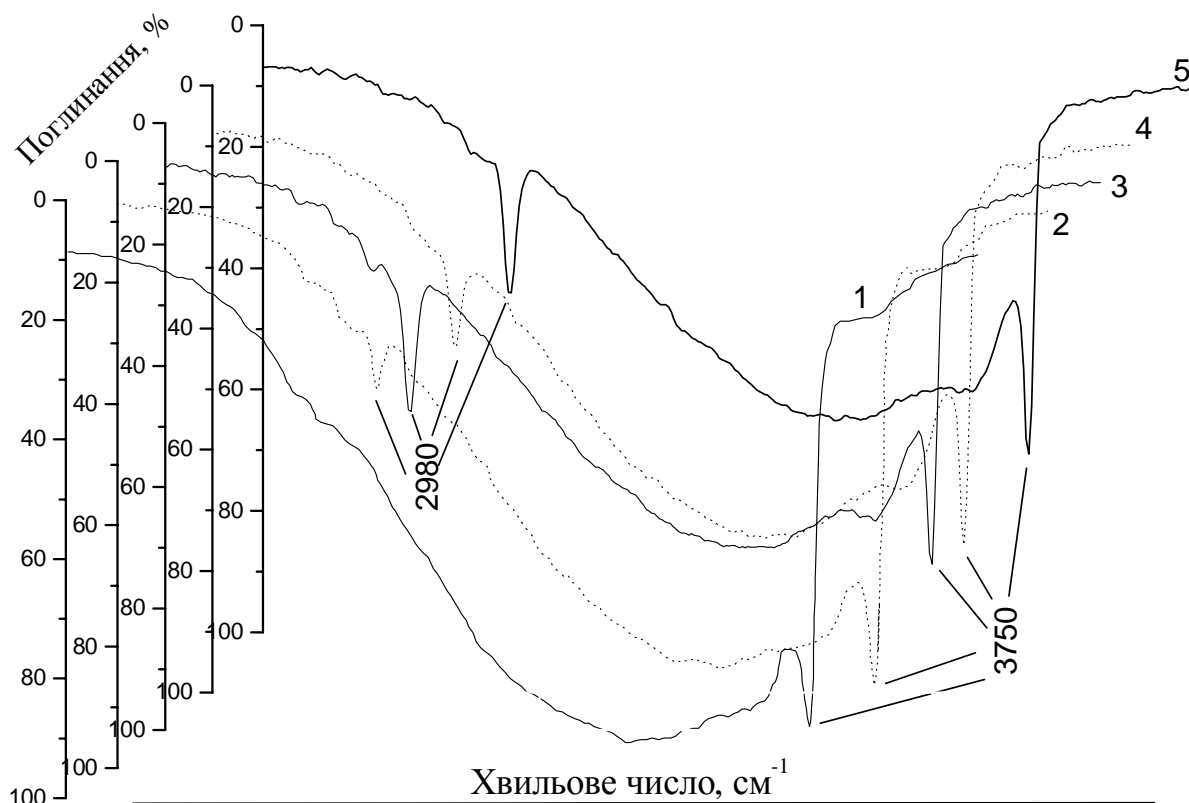


Рис. 1. ІЧ-спектри немодифікованого (1) та модифікованого триметилхлорсиланом (2, 3) і диметилдихлорсиланом (4, 5) кремнеземів (очікувані ступені заміщення силанольних груп: 2, 4 – 0,1 і 0,2 відповідно; 3, 5 – 0,4)

Характеристику досліджуваних зразків вихідного та модифікованих ВДК і величини адсорбції тіаміну з водних розчинів при різних рН наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Характеристика немодифікованого та модифікованих ДМДХС (АМД) і ТМХС (АМТ) кремнеземів; адсорбція тіаміну при різних величинах рН

Зразок	Ступінь заміщення ОН-груп		Величина адсорбції тіаміну*, ммоль/г	
	Очікуваний	Дані ІЧ-спектроскопії	рН 3,8	рН 7,1
А-300	0	0	0,0030	0,0414
АМД-0,2	0,2	0,25	0,0116	0,0309
АМД-0,4	0,4	0,38	0,0337	0,0230
АМТ-0,1	0,1	0,12	0,0020	0,0403
АМТ-0,4	0,4	0,36	0,0080	0,0327

*) Початкова концентрація тіаміну в розчині 1 ммоль/л, наважка ВДК 50 мг, загальний об'єм розчину 10 мл.

Як видно з таблиці, із збільшенням ступеня заміщення силанольних груп на метилсилільні, величина адсорбції тіаміну зменшується у випадку проведення процесу в розчинах з високим рН, і зростає – в розчинах з низьким рН. Це, імовірно, пов'язано з наступним. Згідно з припущеннями, висунутими в [4, 6], основний внесок в адсорбцію тіаміну на ВДК дають іон-іонні взаємодії між катіонами тіаміну та негативно зарядженими центрами на поверхні адсорбента. Чим менше кількість поверхневих силанольних груп, тим менше кількість негативно заряджених центрів на поверхні сорбента в розчині при високих рН, і відповідно менша величина адсорбції. У випадку ж проведення процесу при низьких рН, очевидно, основний внесок в адсорбцію дають гідрофобні взаємодії за участю прищеплених метилсилільних груп. Величина адсорбції більша у випадку частково диметилсилільованого кремнезему, ніж триметилсилільованого.

Як видно з ізоTERM адсорбції тіаміну з водних розчинів при рН 7,1 (рис. 2, б), хімічне модифікування поверхні ВДК метилхлорсиланами призводить до зміни форми ізоTERM – заповнення моношару завершується при нижчих рівноважних концентраціях. Однак їх можна вважати ізоTERMами ленгмюрівського типу, що дає можливість визначати фізико-хімічні параметри з використанням моделі мономолекулярної адсорбції (табл. 2).

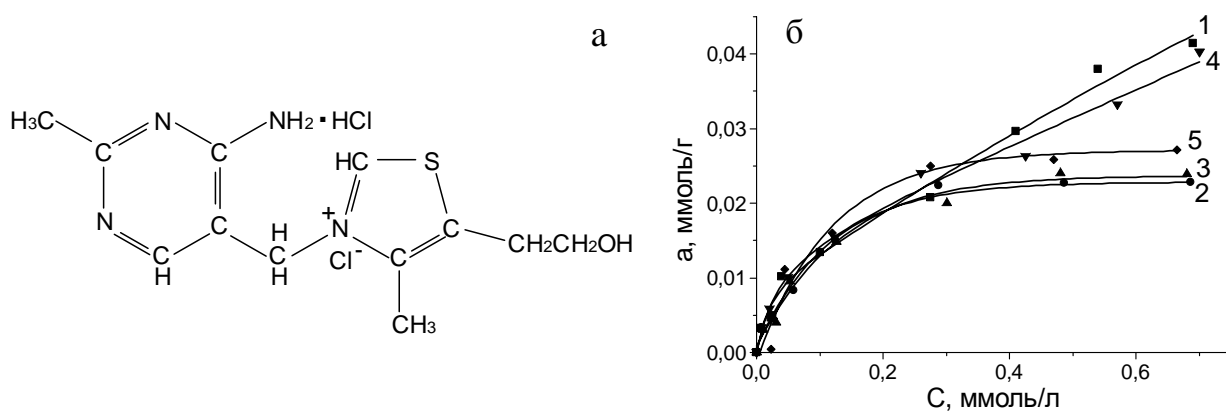


Рис. 2. Будова тіаміну хлориду гідрохлориду (а) та ізоТЕРМИ його адсорбції з водних розчинів при рН 7,1 (б) на вихідному аеросилі (1) та модифікованих кремнеземах АМД-0,2 (2); АМД-0,4 (3); АМТ-0,1 (4) та АМТ-0,4 (5).

Таблиця 2. Фізико-хімічні параметри адсорбції тіаміну на частково метилсилільованих кремнеземах з водних розчинів при рН 7,1

Зразок	a_{∞} , ммоль/г	$K \times 10^{-3}$, л/моль	ρ
А-300	0,0504±0,0061	5,0712±0,5517	0,9421
АМД-0,2	0,0263±0,0013	11,4247±0,5430	0,9944
АМД-0,4	0,0276±0,0009	10,4161±0,3227	0,9981
АМТ-0,1	0,0376±0,0035	7,6637±0,6659	0,9817
АМТ-0,4	0,0324±0,0021	8,5816±0,5142	0,9929

a_{∞} – гранична адсорбція; K – константа адсорбційної рівноваги; ρ – коефіцієнт кореляції для лінеаризованої форми ізотерми Ленгмюра.

Одержане значення граничної адсорбції тіаміну на немодифікованому ВДК є близьким до значення, отриманого авторами роботи [4], які проводили процес при рН 7,2 (0,054±0,003 ммоль/л). Для модифікованих кремнеземів ця величина є нижчою, причому вона слабо залежить від ступеня модифікування.

Висновки

Аналіз одержаних результатів підтверджує зроблене в роботах [4, 6] припущення про основну роль при адсорбції електростатичної взаємодії між позитивно зарядженими катіонами тіаміну та негативно зарядженими групами на поверхні адсорбента. Екранування частини поверхневих гідроксильних груп метилсилільними групами призводить до зменшення величини граничної адсорбції при високих рН. Ця величина більшою мірою залежить від природи прищеплених метилсилільних груп, ніж від ступеня заміщення гідроксильних груп на групи однієї природи, і більша у випадку триметилсилільованого ВДК. При низьких рН зростає вплив гідрофобних взаємодій на межі розподілу адсорбент – адсорбат, причому величина цього впливу залежить від типу прищеплених метилсилільних груп і більша у випадку диметилсилільованого ВДК.

Автори висловлюють подяку Ю.С. Тарасевичу, Є.М. Пахлову та Л.П. Головковій за допомогу в проведенні експериментальних досліджень.

Література

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А.Чуйко. - Киев: Наукова думка, 2003. – 416 с.
2. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема, Киев: Наукова думка, 1991. – 264 с.
3. Паховчишин С.В., Матковський О.К., Юрченко Г.Р., Огенко В.М., Шиманський А.П., Кузема П.А. Гідрофобно-гідрофільні властивості метилкремнеземів// Доп. НАН України. – 2001. – № 9. – С.144-146.
4. Власова Н.Н., Давиденко Н.К., Шевченко Н.М., Богомаз В.И., Чуйко А.А. Адсорбция тиаминна на высокодисперсном кремнеземе// Укр. хим. журн. – 1991. – Т. 57. – С.1277-1280.
5. Власова Н.Н., Давиденко Н.К., Богомаз В.И., Чуйко А.А. Электронные спектры и конформация тиаминна, адсорбированного на поверхности высокодисперсного кремнезема// Укр. хим. журн. – 1992. – Т. 58. – С.621-623.
6. Покровский В.А., Власова Н.Н., Давиденко Н.К., Кулик Т.В., Богомаз В.И. Масс-спектрометрическое исследование термолитиза тиаминна, свободного и адсорбированного на поверхности высокодисперсного кремнезема // Укр. хим. журн. – 1993. – Т. 59. – С.1257-1260.