
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.05.078>

УДК 541.183

**П.О. Кузема¹, І.В. Лагута¹, О.М. Ставинська¹,
М.М. Циба², В.А. Тьортих¹**

¹ Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України, Київ

² Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

E-mail: coralchance@gmail.com

Пірогенний кремнезем з прищепленими кремнігідридними групами як редокс-активний компонент у складі композита з кавовою кислотою

Представлено членом-кореспондентом НАН України В.В. Туровим

Шляхом сорбційного модифікування вихідного пірогенного кремнезему (ПК) та гідридсилільованого кремнезему (ГПК) кавовою кислотою (КК) було одержано композити з відновлювальними властивостями (ПК-КК і ГПК-КК відповідно). Результати ІЧ спектральних досліджень показали, що гідроксильні групи поверхні кремнеземів беруть участь в утворенні водневих зв'язків з молекулами КК. Аналіз редокс-активності матеріалів виявив значне зниження окисно-відновного потенціалу водної системи зразками на основі ГПК. За допомогою ДФПГ-тесту встановлено відсутність антирадикальних властивостей у ПК та ГПК, проте композити ПК-КК і ГПК-КК, як і КК, ефективно нейтралізують радикали дифенілпікрилгідразилу. За допомогою методу Фоліна—Чокальтеу показано, що КК у складі композитів з кремнеземом зберігає свої антиоксидантні властивості. Результати дослідження свідчать про перспективність використання гідридсилільованого пірогенного кремнезему як редокс-активного компонента у складі композитів антиоксидантної дії.

Ключові слова: кавова кислота, пірогенний кремнезем, кремнігідридні групи, редокс-активність, антиоксидантні властивості.

Відомо, що пірогенний кремнезем є ефективним ентеросорбентом і носієм біологічно активних речовин, біодоступність яких може покращуватись у його присутності [1]. Хімічне модифікування поверхні кремнезему розширює його функціональні можливості. Так, шляхом адсорбції водо- і жиророзчинного вітамінів С та Е на поверхні частково гідрофобізованого кремнезему було одержано комплексний антиоксидант [2]. У ньому функція кремнезему полягала в стабілізації біологічно активних сполук, їх доставці у потрібне середовище

Цитування: Кузема П.О., Лагута І.В., Ставинська О.М., Циба М.М., Тьортих В.А. Пірогенний кремнезем з прищепленими кремнігідридними групами як редокс-активний компонент у складі композита з кавовою кислотою. *Допов. Нац. акад. наук Укр.* 2020. № 5. С. 78–85. <https://doi.org/10.15407/dopovidi2020.05.078>

і поступовій десорбції, а також у можливості подальшого вилучення шкідливих речовин та мікроорганізмів. Наступним кроком у створенні композитів антиоксидантної дії на основі кремнезему є надання носію активної відновлювальної функції. Перспективним у цьому напрямі може бути модифікування поверхні кремнезему кремнієгідридними групами. Такий гідридкремнезем у водному середовищі має відновлювальні властивості, зокрема, щодо катіонів благородних металів (див., наприклад, [3]). Крім того, попередні дослідження показали безпечність використання гідридкремнезему в медичній практиці.

Кавова кислота (КК), як потужний відновлювач, є привабливим модельним об'єктом для нанесення на поверхню кремнезему з метою створення композита антиоксидантної дії. За результатами квантово-хімічних розрахунків [4], вільна енергія сольватації адсорбованої на кремнеземі КК (-78 кДж/моль) є меншою за енергію адсорбції (-47 кДж/моль), тому у разі контакту композитів з водним середовищем слід очікувати на її ефективну десорбцію з поверхні кремнезему і на прояв її нативних антиоксидантних властивостей.

Ми ставили за мету дослідити редокс-активність композитів на основі кремнеземів і КК та оцінити ефективність гідридсилільованого пірогенного кремнезему як відновлювача у складі композита.

Для досліджень використовували пірогенний кремнезем марки А-300 (ПК) (Калуш, Україна). Гідридсилільований кремнезем (ГПК) одержували таким чином. У тригорлій колбі до наважки 20 г ПК, інтенсивно перемішуючи, додавали по краплях 4 мл триетоксисилану (95 %, Acros Organics). Через 1 год до суміші по краплях додавали 1 мл дистильованої води і перемішували ще 1 год. Одержаний порошок нагрівали в сушильній шафі протягом 2 год при 90 °С для видалення продуктів реакції, а потім при 140 °С ще 1 год для видалення залишків модифікатора. Концентрація прищеплених груп, визначена спектрофотометрично згідно з методикою, описаною у [5], становила $0,36 \pm 0,01$ ммоль/г.

Композити кремнеземів з КК одержували за такою методикою. 48 мг КК (Merck) розчиняли в 1 мл етанолу (96 %). У тригорлій колбі до наважки 2 г ПК або ГПК, інтенсивно перемішуючи, додавали по краплях спиртовий розчин КК. Суміш інтенсивно перемішували ще протягом 1 год. Одержаний порошок прогрівали 5 год при 40 °С і зниженому тиску для видалення розчинника. Концентрація КК у композитах становила ~ 23 мг/г ($0,13$ ммоль/г).

ІЧ спектри реєстрували з використанням спектрофотометра Thermo Nicolet Nexus в інтервалі хвильових чисел $4000-400$ cm^{-1} . Для реєстрації спектрів зразки кремнеземів і композитів змішували з КВг у співвідношенні 1 : 10, КК – у співвідношенні 1 : 30.

Питому поверхню досліджуваних кремнеземів і композитів визначали за ізотермами адсорбції азоту при 77 К методом BET з використанням сорбтометра AUTOSORB-6B (Quantachrome, США).

Відновлювальні властивості матеріалів у водному середовищі оцінювали за зміною окисно-відновного потенціалу (ОВП) розчину/водної суспензії у порівнянні з дистильованою водою. До 5 мл води додавали 5 мг КК чи 200 мг кремнезему/композита (аналог концентрації, рекомендованої для вживання ПК як ентеросорбента [6]) і вимірювали ОВП з використанням композитного платинового електрода в герметичній комірці з перемішуванням суміші з частотою 700 об/хв за температури 20 °С. Оскільки на показник ОВП може впливати рН, для оцінки процесів суто електронного обміну вимірювали також рН і розраховували показник rH_2 ($rH_2 = -\lg[H_2]$, де $[H_2]$ – термодинамічна активність, пов'язана

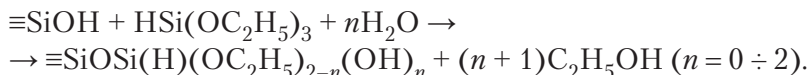
з кількістю обмінюваних електронів між розчиною речовиною та водою [7]) за формулою, виведеною з рівняння Нернста для реакції $H_2 = 2H^+ + 2e^-$:

$$rH_2 = 2pH + 10,0783E_h/T, E_h = \text{ОВП} + E_{xc} \text{ (мВ)},$$

де E_{xc} – стандартний потенціал хлорсрібного електрода порівняння (мВ) при заданій температурі T (К).

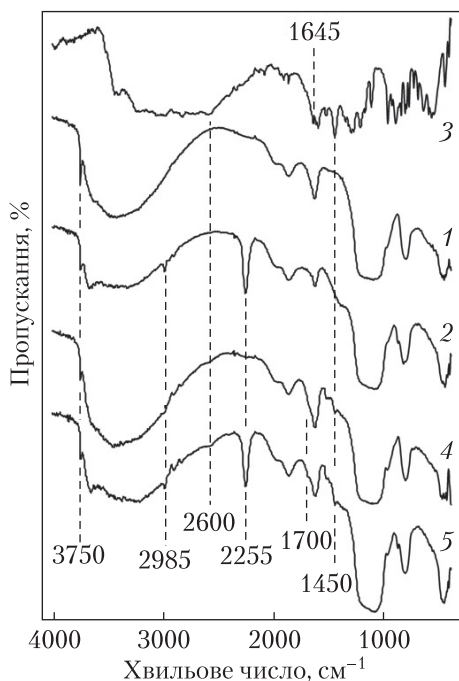
Для оцінки антиоксидантної активності матеріалів використовували ДФПГ-тест [8] і метод Фоліна–Чокальтеу [9].

Процес гідридсиліювання поверхні ПК можна зобразити у вигляді схеми



Наявність трьох етоксигруп у молекулі силіювального агента під час його хемосорбції може спричинити утворення різноманітних поверхневих структур у результаті моно-, бі- або триденатного закріплення на поверхні кремнезему. Внаслідок контакту з водою прищеплені етоксигрупи можуть гідролізувати з утворенням силанольних груп.

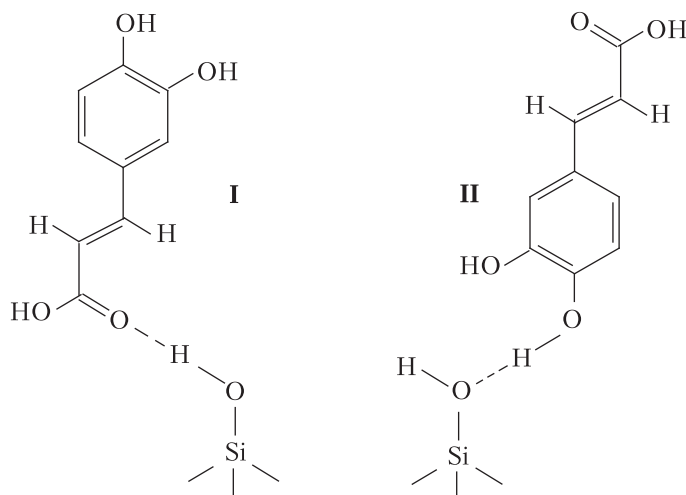
На рисунку представлено ІЧ спектри ПК, ГПК, КК і композитів ПК-КК та ГПК-КК. У спектрі ПК (крива 1) наявна виражена вузька смуга поглинання в області 3750 cm^{-1} , характерна для валентних коливань О–Н у вільних силанольних групах. Ця смуга реєструється і в спектрі ГПК (крива 2). Зменшення її інтенсивності порівняно з ПК вказує на заміщення частини силанольних груп внаслідок гідридсиліювання. Смуги поглинання в області 2255 cm^{-1} (інтенсивна, валентні коливання Si–H) і 2985 cm^{-1} (малоінтенсивна, валентні коливання С–Н) свідчать про наявність у поверхневому шарі ГПК прищеплених кремнієгідридних груп і залишкових етоксисилільних груп відповідно. В ІЧ спектрі КК (крива 3) варто відзначити смугу поглинання в області 1645 cm^{-1} (валентні коливання С=О в асоціатах КК), а також смуги 1450 cm^{-1} (деформаційні коливання С–Н) [10] і 2600 cm^{-1} (коливання О–Н у димерах КК) [11].



ІЧ спектри ПК (1), ГПК (2), КК (3), ПК-КК (4) і ГПК-КК (5)

Останні дві смуги проявляються і в спектрах композитів ПК-КК (крива 4) і ГПК-КК (крива 5). Також в ІЧ спектрах композитів з'являється смуга поглинання в області 1700 cm^{-1} . Це можна пояснити наявністю мономерів КК, зв'язаних через карбонільну групу з поверхневими гідроксильними групами водневим зв'язком (комплекс I, схема). Зменшення інтенсивності смуги поглинання в області 3750 cm^{-1} (збурення вільних силанольних груп) додатково підтверджує припущення щодо цієї взаємодії.

У побудові поверхневих комплексів з силанольними групами можуть брати участь також фенольні групи КК (комплекс II, див. схему). Квантово-хімічні дослідження показали [4], що утворення таких комп-



Поверхневі комплекси кавової кислоти з кремнеземом

лексів, як і комплексів з карбонільними групами, є енергетично вигідним. Слід також відмітити відсутність будь-яких змін у смузі поглинання кремнієгідридних груп (2255 cm^{-1}) після нанесення КК на поверхню ГПК, що є ознакою відсутності взаємодії цих груп з молекулами КК.

Модифікування триетоксисиланом незначно знижує питому поверхню вихідного ПК (з 319 до $310 \text{ m}^2/\text{г}$). Нанесення КК істотніше зменшує цей показник, проте композити все ж мають досить високу питому поверхню (260 та $253 \text{ m}^2/\text{г}$ для ПК-КК і ГПК-КК відповідно).

Результати дослідження впливу гідридсиліювання кремнезему і сорбційного модифікування його поверхні КК на процеси протонного та електронного обміну у водних суспензіях наведено в таблиці. Для виявлення змін щодо дистильованої води ($t = 0$ хв) визначали величини ΔpH , ΔE_{h} і ΔrH_2 за двох значень часу процесу – коли відхилення ΔE_{h} були найбільшими і після доби перебування зразків у воді (1440 хв). Як свідчать одержані результати (див. таблицю), при контакті вільної КК з водою вже протягом хвилини досягається максимум ΔE_{h} , пов'язаний головним чином зі зменшенням рН внаслідок дисоціації молекул КК ($\Delta\text{pH} = -1,6$; $\Delta\text{rH}_2 \approx -0,1$). Зниження показника ΔrH_2 (до ~ -3) після доби перемішування розчину КК у воді характеризує електронодонорну активність КК у воді.

Зміна рН, E_{h} і rH_2 водних суспензій досліджуваних зразків у часі

Зразок	t , хв		ΔpH		ΔE_{h} , мВ		ΔrH_2	
	t_1^*	t_2	(t_1)	(t_2)	(t_1)	(t_2)	(t_1)	(t_2)
КК	1	1440	-1,6	-1,6	87	10	-0,15	-2,96
ПК	20	1440	-1,1	-0,6	111	36	1,62	0,10
ГПК	50	1440	0	0,5	-442	-60	-15,12	-0,94
ПК-КК	1	1440	-1,5	-1,7	31	23	-1,93	-2,61
ГПК-КК	10	1440	-1,4	-1,7	-132	-14	-7,32	-3,88

* Час максимального відхилення E_{h} від початкового значення ($t = 0$ хв).

У випадку з ПК максимум ΔE_h досягається через 20 хв перемішування водної суспензії. При цьому зменшення рН є наслідком дисоціації $\equiv\text{SiOH}$ груп, а деяке підвищення rH_2 вказує на невисоку електроноакцепторну активність. Через добу спад ΔrH_2 майже до 0 може свідчити про встановлення окисно-відновної рівноваги.

У результаті модифікування поверхні кремнієгідридними групами істотно змінюються окисно-відновні властивості кремнезему. Під час контакту гідридсилільованого кремнезему з водою E_h різко спадає і сягає мінімуму при $t = 50$ хв ($\Delta E_h \approx -440$ мВ), при цьому рН залишається незмінним. Різкий спад E_h при сталому рН, який також спостерігали автори роботи [12] при насиченні води молекулярним воднем, у нашому випадку пов'язаний з гідролізом кремнієгідридних груп за загальною схемою $\equiv\text{SiH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \equiv\text{SiOH} + \text{H}_2$. Істотне зниження rH_2 ($\Delta\text{rH}_2 \approx -15$) свідчить про інтенсивну передачу електронів від дисперсної фази до дисперсійного середовища і, ймовірно, пов'язане зі стадією відщеплення від'ємно заряджених іонів водню від поверхні ГПК під час гідролізу SiH-груп. Після 24 год перемішування водної суспензії ГПК ΔrH_2 все ще від'ємний, проте його невисоке значення свідчить про майже повний гідроліз SiH-груп і невисоку відновну активність такої поверхні.

Для композита вихідного кремнезему з КК максимум E_h (+30 мВ) виявлено вже після 1 хв контакту зразка з водою, як і у випадку вільної КК. Порівняння відповідних даних таблиці показує, що редокс-активність композита ПК-КК головним чином обумовлена наявністю КК.

Наявність КК у складі композита ГПК-КК спричиняє зниження інтенсивності гідролізу SiH-груп у воді. Про це свідчить вдвічі менше, порівняно з гідридсилільованим кремнеземом, максимальне значення ΔrH_2 (-7 замість -15). Після 24 год ΔrH_2 дещо зменшується і відповідає сумарній відновній активності ГПК і КК.

Композит ГПК-КК показав найбільш привабливі результати з точки зору як величини значень редокс-активності у водному розчині, так і їх стабільності у часі. Проте лише електрохімічні параметри не є достатніми у визначенні антиоксидантних властивостей матеріалів. Результати ДФПГ-тесту вказують на відсутність антирадикальних властивостей у ПК та ГПК, проте КК у складі композитів ПК-КК і ГПК-КК, як і у вільному стані, ефективно нейтралізує радикали дифенілпікрілгідразилу. Дані щодо загального поліфенольного індексу також вказують на активність КК у складі композитів з кремнеземом у відновленні реагенту Фоліна—Чокальтеу. В перерахунку на вільну КК (100 %) через 30 хв контакту композитів з розчином ефективність КК становить приблизно 55 і 65 % відповідно для ПК-КК і ГПК-КК. Ці дані можуть свідчити про неповну десорбцію КК з поверхні кремнезему за 30 хв, а також про те, що десорбція КК з поверхні ГПК відбувається швидше, ніж з поверхні ПК.

Таким чином, використаний у даній роботі метод гідридсилілювання кремнезему і сорбційного модифікування КК дає можливість одержувати редокс-активні матеріали. При цьому нанесена на поверхню кремнезему КК зберігає свої антиоксидантні властивості, а гідридсилільований пірогенний кремнезем є редокс-активним компонентом у складі композитів антиоксидантної дії.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния: Чуйко А.А. (ред.). Киев: Наук. думка, 2003. 417 с.

- Laguta I.V., Kuzema P.O., Stavinskaya O.N., Kazakova O.A. Supramolecular complex antioxidant consisting of vitamins C, E and hydrophilic–hydrophobic silica nanoparticles. *Nanomaterials and Supramolecular Structures*: Shpak A.P., Gorbyk P.P. (Eds.). Dordrecht: Springer, 2009. P. 269–279.
- Ivashchenko N.A., Katok K.V., Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., Khainakov S.A. Silica with grafted silicon hydride groups and its application for preparation of palladium nanoparticles. *Int. J. Nanopart.* 2011. 4, № 4. P. 350–358. <https://doi.org/10.1504/IJNP.2011.043497>
- Kulik T.V., Lipkovska N.O., Barvinchenko V.M., Palyanytsya B.B., Kazakova O.A., Dudik O.O., Menyhárd A., László K. Thermal transformation of bioactive caffeic acid on fumed silica seen by UV–Vis spectroscopy, thermogravimetric analysis, temperature programmed desorption mass spectrometry and quantum chemical methods. *J. Colloid Interface Sci.* 2016. 470. P. 132–141. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.039>
- Бережа-Кіндзерська Л.В., Янишпольський В.В., Тьортіх В.А. Спектрофотометричне визначення розчинних форм кремнезему та деяких поверхневих сполук. *Наук. зап. НАУКМА. Хім. науки і технології.* 2007. 66. С. 53–60.
- Герашенко І.І. Ентеросорбенти: лікарські засоби і дієтичні добавки. Київ: Ін-т хімії поверхні ім. О.О. Чуйка, 2014. 248 с.
- Oszágh J. Quelques aspects physico-chimiques des coordonnées bio-électroniques. *Sciences du Vivant.* 1992. 4. P. 45–62.
- Brand-Williams W., Cuvelier M.E., Berset C. Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. *LWT.* 1995. 28, № 1. P. 25–30. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
- Alonso A.M., Domínguez C., Guilleán D., Barroso C.G. Determination of antioxidant power of red and white wines by a new electrochemical method and its correlation with polyphenolic content. *J. Agric. Food Chem.* 2002. 50, № 11. P. 3112–3115. <https://doi.org/10.1021/jf0116101>
- Catauro M., Barrino F., Dal Poggetto G., Crescente G., Piccolella S., Pacifico S. New SiO₂/caffeic acid hybrid materials: synthesis, spectroscopic characterization, and bioactivity. *Materials (Basel).* 2020. 13, № 2. E 394, 12 p. <https://doi.org/10.3390/ma13020394>
- Pogorelyi V.K., Kazakova O.A., Barvinchenko V.N., Smirnova O.V., Pakhlov E.M., Gun'ko V.M. Adsorption of cinnamic and caffeic acids on the surface of highly dispersed silica from different solvents. *Colloid J.* 2007. 69, № 2. P. 203–211. <https://doi.org/10.1134/S1061933X07020093>
- Аристова Н.А., Пискарев И.М. Физико-химические методы получения экологически чистой активированной питьевой воды. Нижний Тагил: НТИ (ф) УрФУ, 2011. 76 с.

Надійшло до редакції 17.02.2020

REFERENCES

- Chuiko, A. A. (Ed.). (2003). Medicinal chemistry and clinical use of silicon dioxide. Kiev: Naukova Dumka (in Russian).
- Laguta, I. V., Kuzema, P. O., Stavinskaya, O. N. & Kazakova, O. A. (2009). Supramolecular complex antioxidant consisting of vitamins C, E and hydrophilic–hydrophobic silica nanoparticles. In Shpak, A.P. & Gorbyk, P.P. (Eds.). *Nanomaterials and Supramolecular Structures* (pp. 269-279). Dordrecht: Springer.
- Ivashchenko, N. A., Katok, K. V., Tertykh, V. A., Yanishpolskii, V. V. & Khainakov, S.A. (2011). Silica with grafted silicon hydride groups and its application for preparation of palladium nanoparticles. *Int. J. Nanopart.*, 4, No. 4, pp. 350-358. <https://doi.org/10.1504/IJNP.2011.043497>
- Kulik, T. V., Lipkovska, N. O., Barvinchenko, V. M., Palyanytsya, B. B., Kazakova, O. A., Dudik, O. O., Menyhárd, A. & László, K. (2016). Thermal transformation of bioactive caffeic acid on fumed silica seen by UV–Vis spectroscopy, thermogravimetric analysis, temperature programmed desorption mass spectrometry and quantum chemical methods. *J. Colloid Interface Sci.*, 470, pp. 132-141. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.02.039>
- Bereza-Kindzerska, L. V., Yanishpolskii, V. V. & Tertykh, V. A., (2007). Spectrophotometric determination of soluble forms of silica and of some surface compounds. *Naukovi zapysky NaUKMA. Khimichni nauky ta tehnologii*, 66, pp. 53-60 (in Ukrainian).
- Gerashchenko, I. I. (2014). Enterosorbents: medicines and dietary supplements. Kyiv: Chuiko Inst. of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine (in Ukrainian).

7. Oszágh, J. (1992). Quelques aspects physico-chimiques des coordonnées bio-électroniques. Sciences du Vivant, Paris, No. 4, pp. 45-62 (in French).
8. Brand-Williams, W., Cuvelier, M. E. & Berset, C. (1995). Use of a free radical method to evaluate antioxidant activity. LWT, 28, No. 1, pp. 25-30. [https://doi.org/10.1016/S0023-6438\(95\)80008-5](https://doi.org/10.1016/S0023-6438(95)80008-5)
9. Alonso, A. M., Domínguez, C., Guilleán, D. & Barroso, C. G. (2002). Determination of antioxidant power of red and white wines by a new electrochemical method and its correlation with polyphenolic content. J. Agric. Food Chem., 50, No. 11, pp. 3112-3115. <https://doi.org/10.1021/jf0116101>
10. Catauro, M., Barrino, F., Dal Poggetto, G., Crescente, G., Piccolella, S. & Pacifico, S. (2020). New SiO₂/caffeic acid hybrid materials: synthesis, spectroscopic characterization, and bioactivity. Materials (Basel), 13, No. 2, E 394. <https://doi.org/10.3390/ma13020394>
11. Pogorelyi, V. K., Kazakova, O. A., Barvinchenko, V. N., Smirnova, O. V., Pakhlov, E. M. & Gun'ko, V. M. (2007). Adsorption of cinnamic and caffeic acids on the surface of highly dispersed silica from different solvents. Colloid J., 69, No. 2, pp. 203-211. <https://doi.org/10.1134/S1061933X07020093>
12. Aristova, N. A. & Piskarev, I. M. (2011). Physico-chemical methods for producing environmentally friendly activated drinking water. Nizhny Tagil: NTI (f) UrFU (in Russian).

Received 17.02.2020

П.А. Кузема¹, И.В. Лагута¹,
О.Н. Ставинская¹, Н.Н. Цыба², В.А. Тертых¹

¹ Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко НАН Украины, Киев

² Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

E-mail: coralchance@gmail.com

ПИРОГЕННЫЙ КРЕМНЕЗЕМ С ПРИВИТЫМИ КРЕМНИЙГИДРИДНЫМИ ГРУППАМИ КАК РЕДОКС-АКТИВНЫЙ КОМПОНЕНТ В СОСТАВЕ КОМПОЗИТА С КОФЕЙНОЙ КИСЛОТОЙ

Путем сорбционного модифицирования исходного пирогенного кремнезема (ПК) и гидридсилилированного кремнезема (ГПК) кофейной кислотой (КК) были получены композиты с восстановительными свойствами (ПК-КК и ГПК-КК соответственно). Результаты ИК спектральных исследований показали, что гидроксильные группы поверхности кремнеземов принимают участие в образовании водородных связей с молекулами КК. При анализе редокс-активности материалов обнаружено значительное понижение окислительно-восстановительного потенциала водной системы образцами на основе ГПК. С помощью ДФПГ-теста установлено отсутствие антирадикальных свойств у ПК и ГПК, однако композиты ПК-КК и ГПК-КК, как и КК, эффективно нейтрализуют радикалы дифенилпикрилгидразила. С помощью метода Фолина-Чокальгеу показано, что КК в составе композитов с кремнеземом сохраняет свои антиоксидантные свойства. Результаты исследования свидетельствуют о перспективности использования гидридсилилированного пирогенного кремнезема в качестве редокс-активного компонента в составе композитов антиоксидантного действия.

Ключевые слова: кофейная кислота, пирогенный кремнезем, кремнийгидридные группы, редокс-активность, антиоксидантные свойства.

Р.О. Кузема¹, И.В. Лагута¹,
О.Н. Ставинская¹, Н.Н. Цыба², В.А. Тертых¹

¹ Chuiko Institute of Surface Chemistry of the NAS of Ukraine, Kyiv

² Institute for Sorption and Problems of Endoecology of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: coralchance@gmail.com

FUMED SILICA WITH GRAFTED SILICON-HYDRIDE GROUPS AS A REDOX-ACTIVE COMPONENT IN THE COMPOSITE WITH CAFFEIC ACID

Using the sorptive modification of pristine fumed silica (FS) and hydride-silylated silica (HFS) with caffeic acid (CA), the composites with reducing properties (FS-CA and HFS-CA, respectively) were obtained. Based

on the results of IR spectrometry, it was concluded that, under such conditions of deposition, caffeic acid at a concentration of 24 mg per g of silica is rather in the adsorbed state than in the condensed one, the surface hydroxyl groups of both unmodified and hydride-silylated fumed silica being involved in the interaction with the carbonyl and probably phenolic groups of CA molecules, whereas grafted silicon-hydride groups do not participate in the formation of surface complexes with this antioxidant. Reducing properties of the materials in aqueous medium were estimated by a change in the oxidation-reduction potential (ORP) and the complex index of redox activity (rH_2) taking into account pH with respect to distilled water. The measurements have shown that only HFS and HFS-CA are capable of lowering the ORP of aqueous medium. Moreover, HFS-CA has shown the most attractive results in terms of both the values of the redox activity in the aqueous medium and their stability over time. DPPH test showed that FS and HFS possess no antiradical properties. However, it was found that FS-CA and HFS-CA composites, as well as CA, effectively neutralize diphenylpicrylhydrazyl radicals. Using the Folin–Ciocalteu method, it has been shown that CA in the composition with silica preserves its antioxidant properties. The studies have shown a promise of using hydride-silylated fumed silica as a redox-active component for antioxidant composites.

Keywords: *caffeic acid, fumed silica, silicon-hydride groups, redox activity, antioxidant properties.*