

2. Марків В.Я., Белявіна Н.М. // Тез. доп. II Міжнар. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали". КФМ 97. -Львів, 1997. -С. 260, 261.
3. Гоулдстейн Дж., Ньюбері Д., Эчлін П. и др. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: Пер. с англ. / Под ред. В.И. Ветрова: В 2-х книгах. -М.: Мир, 1984.
4. Зінченко В.Ф., Єрємін О.Г., Єфрьюшина Н.П. та ін. // Укр. хім. журн. -2004. -70, № 3. -С. 18—22.
5. Zinchenko V.F., Efrushina N.P., Markiv V.Ya. et al. // Proc. Int. Conf. "Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges". /Ed. V. Skorokhod, 4–8 November 2002, Kyiv, Ukraine. -P. 56.
6. Ионова Г.В., Вохмин В.Г., Спицын В.И. Закономерности изменения свойств лантанидов и актиноидов. -М.: Наука, 1990.
7. Кориунов Б.Г., Сафонов В.В. Галогенидные системы. -М.: Металлургия, 1984.
8. Браун Д. Галогениды лантаноидов и актиноидов. -М.: Атомиздат, 1972.
9. Пат. № 60760А України, МКІ⁷С03С17/22. -Опубл. 15.10.2003; Бюл. № 10.

Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського
НАН України, Одеса

Надійшла 06.05.2004

УДК 541.183

Л.А. Белякова, А.М. Варварин, А.В. Хора

АДСОРБЦИОННАЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ β -ЦИКЛОДЕКСТРИНА НА ПОВЕРХНОСТИ ДИСПЕРСНЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ *

Представлены результаты изучения адсорбционной и химической иммобилизации β -циклодекстрина на поверхности кремнеземов, имеющих различную пористость. С помощью ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа с программируемым нагревом, а также химического анализа поверхности кремнеземов продемонстрировано, что особенности процесса адсорбции–десорбции β -циклодекстрина зависят от пористой структуры адсорбентов.

Циклодекстрины (CD) могут образовывать устойчивые соединения включения типа “хозяин—гость” с различными молекулами и ионами [1—4]. В этих комплексах взаимодействие между молекулой CD и “гостем” осуществляется посредством сил дисперсионного притяжения поглощаемых молекул (или ионов) к внутренней полости “корзинки” циклодекстрина и (или) образования водородных связей с гидроксильными группами внешней поверхности молекул CD. Это свойство циклодекстринов используют для создания разнообразных супрамолекулярных структур, обладающих необычными адсорбционными и каталитическими свойствами [5—8], а также для изменения растворимости и биодоступности биологически активных и лекарственных соединений [2, 9—11].

В литературе описаны различные варианты иммобилизации циклодекстринов на органических полимерах, цеолитах, а также на природных и синтетических оксидных материалах [5—8, 12].

Несомненный интерес представляет иммобилизация CD на поверхности кремнеземных носителей. Методы синтеза кремнеземов разнообразны, что дает возможность получать их в виде пористых и непористых порошков, гранул, пленок и микросфер. Силанольные группы поверхности кремнезема являются активными центрами для разнообразных адсорбционных и химических превращений при контакте с неорганическими, органическими и кремнийорганическими соединениями [13—15].

Описанные в литературе способы иммобилизации циклодекстринов на поверхности носителей включают, как правило, стадию модифицирования молекул CD подходящими функциональными группами для последующего химического взаимодействия с поверхностью носителей. Получение производных CD представляет собой сложную синтетическую задачу. Поэтому в настоящей работе предпринята попытка адсорбционной и

* Работа выполнена при финансовой поддержке комплексной программы НАН Украины “Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии”.

Т а б л и ц а 1

Структурно-сорбционные параметры и величины адсорбции β -циклодекстрина для изученных кремнезёмов

Кремнезёмный адсорбент	Удельная поверхность адсорбента, м ² /г	$d_{\text{пор, нм}}$	Содержание Si-OH групп, ммоль/г	Максимальная адсорбция β -CD на поверхности кремнезёма, ммоль/г ¹	Количество β -CD, адсорбированного на поверхности кремнезёма ²	
					мг/г	ммоль/г
Аэросил А-300	300	—	0.86	0.177	26.1	0.023
Силохром С-120	118	40	0.45	0.070	41.3	0.036
Силикагель Зеосил	255	4	0.70	0.150	16.8	0.015

¹ Рассчитана по программе Nupur Chem для монослойного заполнения; ² адсорбция из 1.0 %-го водного раствора β -CD.

химической иммобилизации немодифицированного циклодекстрина — β -циклодекстрина (β -CD) на поверхности аморфных кремнезёмов.

В качестве носителей для иммобилизации β -CD использовали аморфные модификации кремнезёма, отличающиеся структурно-сорбционными параметрами (табл. 1): аэросил А-300 (Украина), силохром С-120 (Россия), силикагель Зеосил (Франция). β -Циклодекстрин ($M=1135$) фирмы Fluka применяли без дополнительной очистки.

Адсорбцию β -CD на поверхности кремнезёмов изучали методом отдельных навесок в статических условиях при температуре 22 °С (навески кремнезёма 0.5 г, объем раствора 50 мл, концентрация растворов β -CD 0.01—1.0 %). Содержание β -CD на поверхности кремнезёма определяли весовым термическим анализом.

Десорбцию β -CD с поверхности кремнезёма изучали также методом отдельных навесок (навески 0.5 г, объем дистиллированной воды 50 мл, время контакта 3 ч). Содержание β -CD определяли в твердой фазе и в растворе. Для установления прочности удерживания β -CD на поверхности эту операцию повторяли еще 5 раз.

Для определения содержания β -циклодекстрина в растворе проводили предварительно кислотный гидролиз β -CD до глюкозы. Концентрацию глюкозы после контакта с феррицианидом калия определяли спектрофотометрически на приборе Specord М-40 (Germany, Carl Zeiss Jena) при $\lambda = 420$ нм.

Термогравиметрический анализ кремнезёмов, модифицированных β -CD, выполняли с помощью термоанализатора Q-1500

Д в интервале температур 25—1000 °С. Скорость нагрева 10 град/мин. Чувствительность ДТА = 250, ДТГ = 500, ТГ = 500.

ИК-спектры спрессованных пластинок (10—15 мг) исходных и модифицированных кремнезёмов регистрировали в интервале частот 4000—1200 см⁻¹ на инфракрасных спектрофотометрах ИКС-29 (ЛОМО, Россия) и Thermo Nicolet NEXUS FT-IR (USA).

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции–десорбции β -CD. Удельная адсорбция β -CD для изученных кремнезёмов возрастает в ряду (табл. 1): силикагель Зеосил < аэросил А-300 < силохром С-120.

В табл. 1 приведены рассчитанные значения

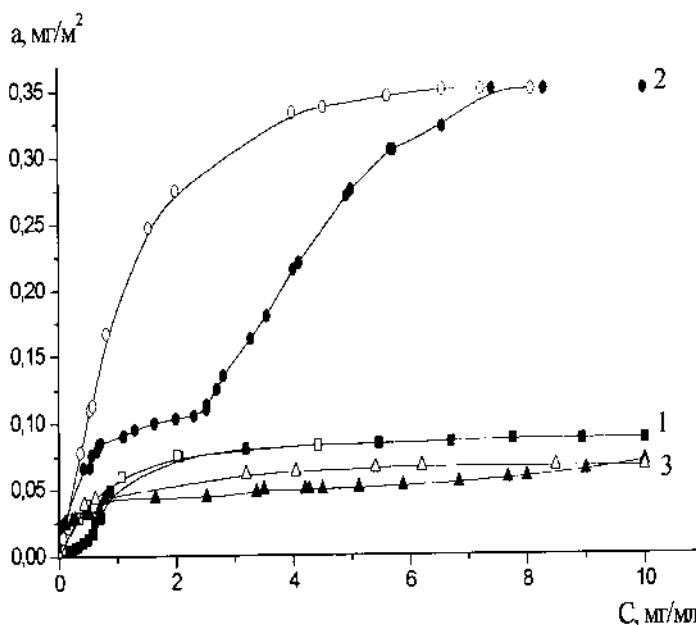


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции β -CD на поверхности аэросила А-300 (1), силохрома С-120 (2) и силикагеля Зеосил (3) (адсорбция — черные значки).

максимальной адсорбции β -циклодекстрина на поверхности кремнезема и экспериментально полученные величины адсорбции β -CD. Последние существенно меньше, чем максимальная адсорбция, рассчитанная при условии плотной упаковки молекул β -CD на поверхности кремнезема (посадочная площадка молекулы β -CD составляет 2.82 nm^2). Можно предположить, что молекулы β -CD, адсорбированные на поверхности кремнезема, существуют в виде изолированных гетерогенизированных структур молекулярного размера.

В ИК-спектре кремнезема после адсорбции β -CD (рис. 2, кривая 2) регистрируется широкая полоса в области $3700\text{--}3000 \text{ cm}^{-1}$ с максимумом поглощения при 3330 cm^{-1} , которой нет в ИК-спектре исходного кремнезема (кривая 1). Кроме того, появляется полоса поглощения с максимумом при 2955 cm^{-1} (кривая 2). Интенсивность полосы поглощения свободных гидроксильных групп 3750 cm^{-1} уменьшается (кривая 2). Такой характер изменения ИК-спектра кремнезема после адсорбции β -CD свидетельствует об участии силанольных групп поверхности в образовании водородных связей с гидроксильными группами β -циклодекстрина. Полоса поглощения с максимумом при 3300 cm^{-1} , по аналогии с ИК-спектром β -CD [1], может быть отнесена к проявлению валентных колебаний связи O–H в гидроксильных группах β -CD, связанных водородной связью. Полоса поглощения с максимумом 2955 cm^{-1} принадлежит валентным колебаниям связи C–H в группах CH и CH₂ молекул β -CD. Следовательно, изолированные силанольные группы поверхности кремнезема являются центрами адсорбции β -циклодекстрина. На поверхности крем-

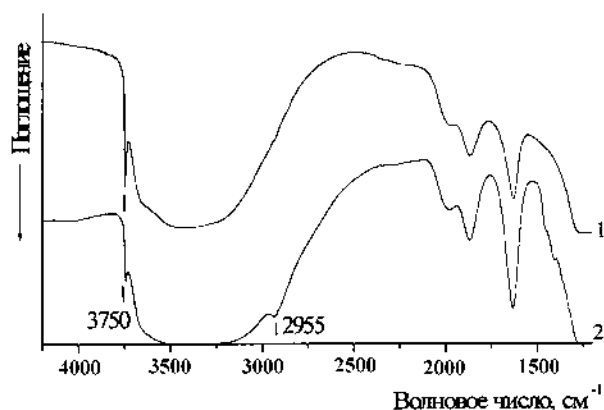
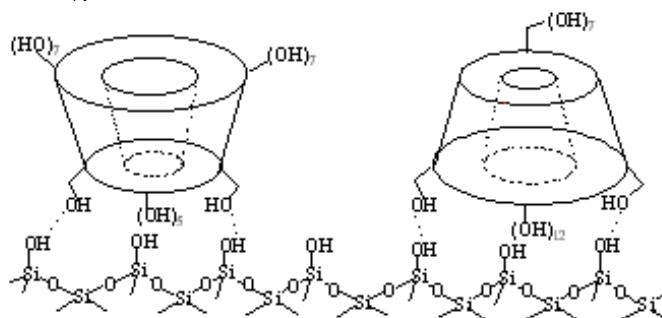
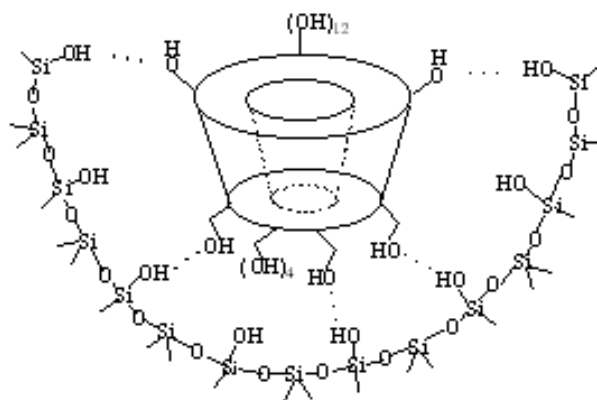


Рис. 2. ИК-спектры воздушно-сухого аэросила А-300 до (1) и после (2) адсорбции β -CD (навеска 0.5 г, 1.0 %-й водный раствор β -CD, $V=50$ мл).

неземов образуются адсорбционные комплексы, состав и прочность которых зависят от пористой структуры кремнеземных носителей (рис. 1, табл. 1). Для непористого кремнезема образуются, по-видимому, адсорбционные комплексы со структурой:

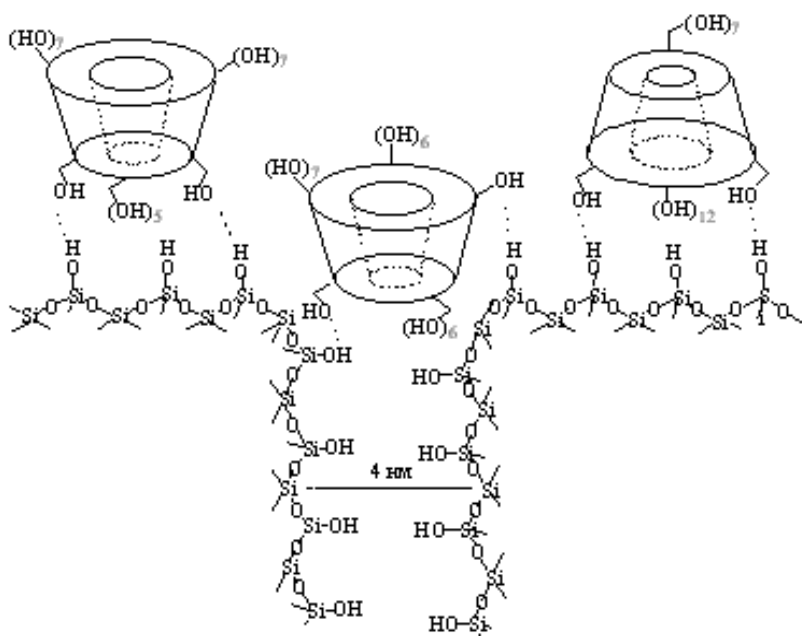


Для пористых разновидностей диоксида кремния возможно одновременное участие нескольких гидроксильных групп молекулы β -CD в образовании водородных связей в порах:



Вместе с тем узкие поры силикагеля Зеосил, скорее всего, недоступны молекулам β -CD. Поэтому образование адсорбционных комплексов, как и в случае аэросила, происходит на внешней поверхности и (или) в устьях пор (схема далее).

Предположение о возможности образования на поверхности кремнеземов адсорбционных комплексов различного строения подтверждается результатами, представленными на рис. 3. β -Циклодекстрин удаляется с поверхности непористого кремнезема А-300 практически полностью уже после двух циклов отмывки дистиллированной водой (рис. 3, а). Аналогичным образом происходит десорбция β -CD с поверхности мезопористого кремнезема — силикагеля Зеосил. β -Циклодекстрин удерживается прочнее на поверхности силихрома, имеющего крупные мезопоры. Эти результаты согласуются с количественными данны-



ми, представленными в табл. 1, а именно, β -CD адсорбируется на силихроме гораздо лучше, чем на непористом аэросиле и мезопористом силикагеле. Отношение концентрации силинольных групп поверхности кремнезема к количеству адсорбированного β -CD $[\text{Si-OH}] : [\beta\text{-CD}]$ составляет 12 для силихрома, 37 для аэросила и 47 для силикагеля. Следовательно, различия в адсорбции β -CD связаны только со структурными особенностями

изученных кремнеземных носителей.

При термогравиметрическом анализе кремнезёмов, адсорбционно модифицированных β -CD, количество воды, выделяющейся в интервале 25—200 °С, почти в 4 раза превышает содержание физически адсорбированной воды на поверхности кремнезёма и в β -циклодекстрине. Это может быть следствием образования сложноэфирной связи между силинолами поверхности кремнезёма и гидроксильными группами адсорбированного β -CD.

Нами было проведено модифицирование кремнезёма в условиях возможного протекания реакции этерификации. Взаимодействие силинольных групп поверхности кремнезёма с гидроксильными группами β -циклодекстрина осуществляли двумя способами: термофиксацией β -CD, адсорбированного на поверхности диоксида кремния, и жидкофазным химическим модифицированием кремнезёма β -CD в автоклаве (необходимое количество растворителя рассчитывали по уравнению состояния реального газа [16]).

В ИК-спектре кремнезёма после адсорбции β -CD и выдержки при 150 °С в течение 3 ч регист-

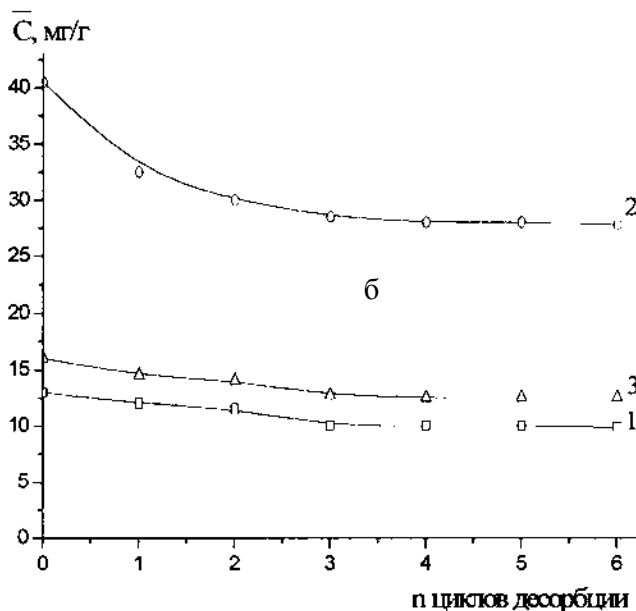
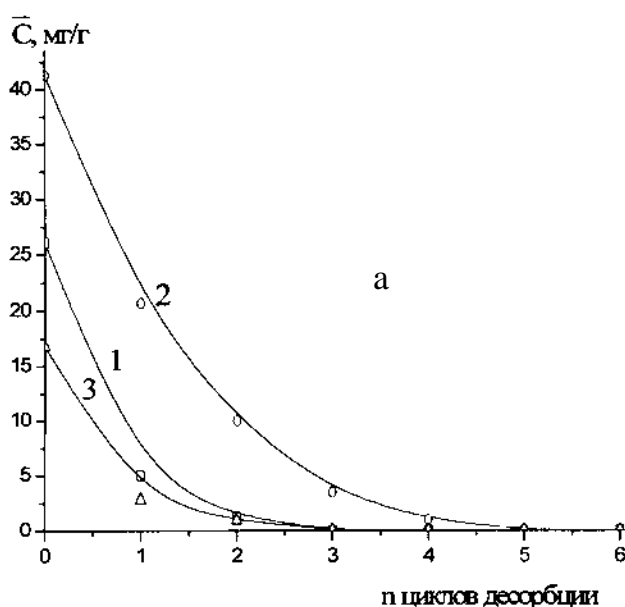


Рис. 3. Прочность удерживания β -CD (\bar{C}) на поверхности адсорбционно (а) и химически (б) модифицированных кремнезёмов в зависимости от числа циклов десорбции n : 1 — аэросил А-300, 2 — силихром С-120, 3 — силикагель Зеосил.

рируется полоса поглощения 2940 см^{-1} валентных колебаний связи С–Н в группах СН и СН_2 [17]. При этом интенсивность полосы поглощения 3750 см^{-1} валентных колебаний связи О–Н свободных силанольных групп уменьшается (рис. 4, кривая 2). Кроме того, характер десорбции β -CD с поверхности кремнезема (рис. 3, б) существенно отличается от его десорбции с поверхности адсорбционно модифицированных кремнеземов (рис. 3, а): полная десорбция β -CD не наблюдается даже после шести циклов десорбции. Интенсив-

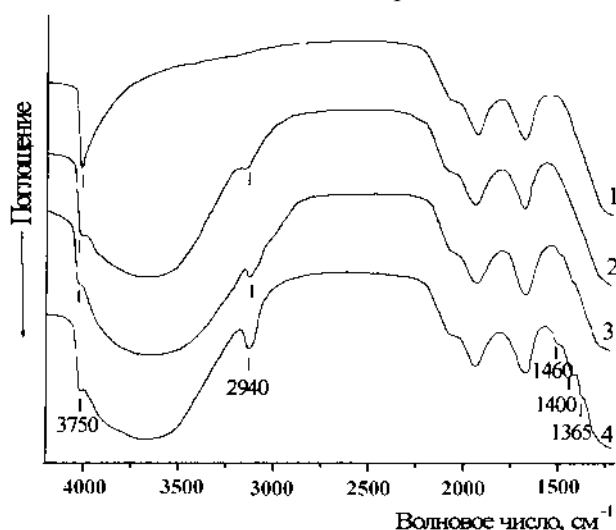


Рис. 4. ИК-спектры кремнезема, подготовленного при $400\text{ }^\circ\text{C}$ (1), после адсорбции β -CD с последующей термофиксацией в течение 3 ч при 150 (2) и $200\text{ }^\circ\text{C}$ (3), а также после взаимодействия с β -CD при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч в автоклаве (4).

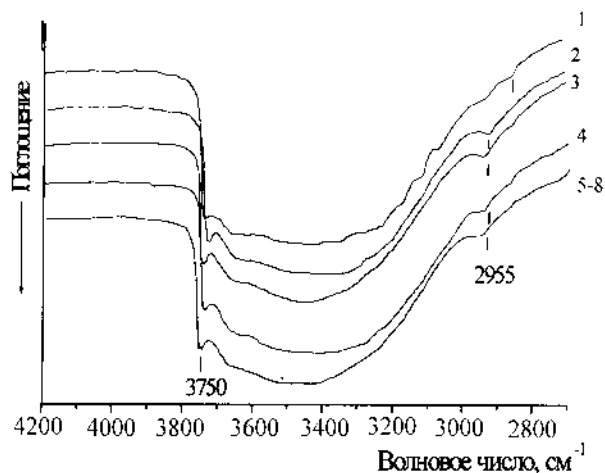
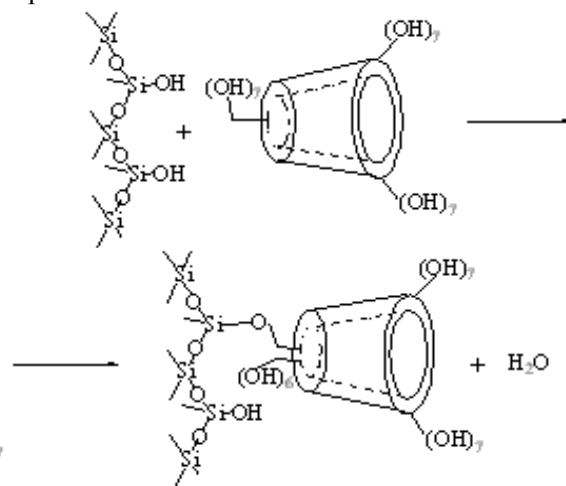


Рис. 5. ИК-спектры исходного аэросила, подготовленного при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 ч (1), химически модифицированного β -CD (2) и после одного (3), двух (4), трех (5), четырех (6), пяти (7) и шести (8) циклов десорбции.

ность полосы поглощения валентных колебаний связи С–Н молекул β -CD практически не изменяется в процессе многократной отмывки модифицированного аэросила дистиллированной водой (рис. 5). В аналогичных условиях адсорбированный β -CD полностью удаляется с поверхности кремнезема уже после 2–3 цикла десорбции (рис. 3, а). Полученные результаты могут служить доказательством прохождения реакции этерификации на поверхности кремнезема. Поскольку реакционная способность первичных гидроксильных групп β -CD выше, чем вторичных [18], то можно считать, что реакция этерификации в поверхностном слое кремнезема осуществляется следующим образом:



В ИК-спектре аэросила с предварительно адсорбированным β -CD после термообработки при $200\text{ }^\circ\text{C}$ интенсивность полосы поглощения 2940 см^{-1} увеличивается; появляются также полосы поглощения 1460 и 1400 см^{-1} деформационных колебаний связей С–Н в углеводородных группах [19] (рис. 4, кривая 3). Это, а также результаты количественного анализа (табл. 2) свидетельствуют об увеличении содержания привитого β -CD в поверхностном слое диоксида кремния. В табл. 2 приведены также результаты химического анализа поверхности пористых кремнеземов — силикагеля Зеосил и силохрома С-120 после осуществления реакции этерификации в аналогичных условиях. Сравнение этих результатов показывает, что в случае химического закрепления β -CD сохраняется тот же ряд средств поверхности кремнеземных носителей к β -циклодекстрину, что и в случае адсорбции β -CD: наибольший выход твердофазного продукта реакции наблюдается в случае силохрома. Полученные результаты находятся в полном соответствии с предложенной схе-

Т а б л и ц а 2

Содержание β -CD, химически закрепленного на поверхности кремнезема с помощью реакции этерификации (время реакции 3 ч)

Исходный кремнезем	Температура реакции, °C	Количество химически закрепленного β -CD, ммоль/г	Выход реакции ³ , %
Аэросил А-300	150 ¹	0.011	6.2
	200 ¹	0.041	23.2
	150 ²	0.020	11.3
	200 ²	0.062	35.0
Силохром С-120	150 ¹	0.022	31.6
Силикагель Зеосил	150 ¹	0.009	6.0

¹ Термофиксация β -CD, предварительно адсорбированного на поверхности кремнезема; ² жидкофазное модифицирование аэросила β -CD в автоклаве; ³ выход реакции рассчитывали как отношение химически закрепленного β -CD к максимальному количеству β -CD в плотном монослое (табл. 1).

мой адсорбции β -CD в зависимости от пористости кремнезема.

Жидкофазное модифицирование кремнезема раствором β -CD в пиридине осуществляли в стальном автоклаве. В ИК-спектре кремнезема после модифицирования β -CD при 150 °C регистрируется только полоса поглощения 2940 см⁻¹. Проведение реакции этерификации при 200 °C приводит к существенному увеличению интенсивности полос поглощения в области 3000—2900 и 1500—1200 см⁻¹ (рис. 4, кривая 4); заметно увеличивает-

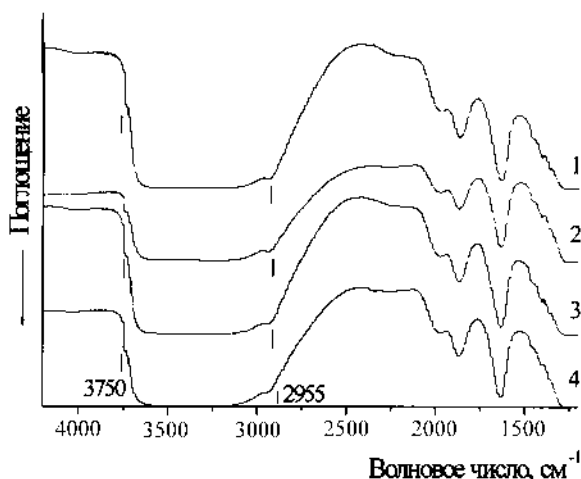


Рис. 6. ИК-спектры кремнезема, модифицированного β -CD, после контакта в течение 24 ч с водными растворами, имеющими pH 1, 3, 6 и 8 (1—4 соответственно).

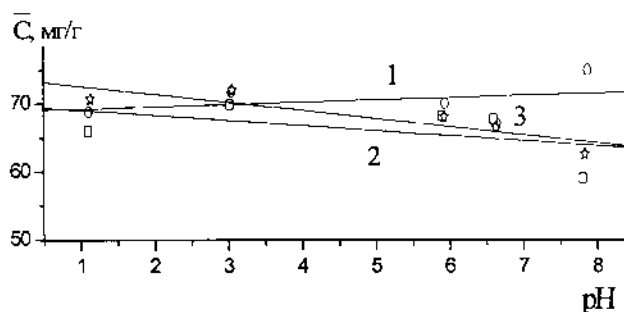


Рис. 7. Зависимость содержания β -CD на поверхности химически модифицированного кремнезема от pH раствора; время контакта 1, 4 и 24 ч (1—3 соответственно).

ся содержание привитого β -CD (табл. 2).

Установлено, что контакт кремнезема, химически модифицированного β -CD, в течение суток при комнатной температуре с растворами, имеющими pH от 1 до 8, не вызывает уменьшения содержания β -CD в поверхностном слое (рис. 6, 7). Это свидетельствует о гидролитической стабильности кремнезёмов, химически модифицированных β -CD, из-за одновременного образования и химических, и водородных связей между функциональными группами поверхности кремнезема и гидроксильными группами β -циклодекстрина.

Таким образом, процессы адсорбции-десорбции β -CD зависят от пористой структуры кремнеземных адсорбентов. Химическая иммобилизация β -CD на поверхности кремнеземных носителей происходит при 150 °C, а ее эффективность определяется особенностями адсорбции β -циклодекстрина в поверхностном слое кремнезёмов.

РЕЗЮМЕ. За допомогою ІЧ-спектроскопії, термогравіметричного аналізу з програмованим нагрівом, а також хімічного аналізу поверхневих сполук вивчено адсорбційну і хімічну іммобілізацію β -циклодекстрину на поверхні кремнеземів з різною пористістю. Встановлено, що особливості процесу адсорбції-десорбції β -циклодекстрину залежать від пористої структури адсорбентів. Продемонстровано, що реакція етерифікації може бути використана для хімічного закріплення β -циклодекстрину на поверхні високодисперсних кремнеземів.

SUMMARY. The adsorptive and chemical immobilization of β -cyclodextrin on the silica surface with various porosity was studied using IR spectroscopy, thermogravimetric analysis with programmed heating, and also chemical analysis of surface compounds. It has been established that the peculiarities of adsorption-desorption of β -cyclodextrin depend on porous structure of the adsorbents. It was demonstrated that the reaction of esterification may be used for chemical grafting of β -cyclodextrin on a surface of highly dispersed silicas.

1. Szejtli J. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1743—1753.
2. Hedges A.R. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.
3. Lin L., Jiang Y., Du X. et al. // Chem. Phys. Lett. -1997. -**266**. -P. 358—362.
4. Williams R.O., Mahaguna V., Sriwangjanija M. // Eur. J. Pharm. and Biopharm. -1998. -**46**. -P. 355—360.
5. Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M. // Reactive and Functional Polymers. -2002. -**52**, № 2. -P. 117—125.
6. Martel B., Leckchiri Y., Pollet A., Morcellet M. // Eur. Polym. J. -1995. -**31**, № 11. -P. 1083—1088.
7. Ali M.B., Kalfat R., Sfihi H. et al. // Sensors and Actuators B. -2000. -**62**, № 3. -P. 233—237.
8. Janus L., Crini G., El-Rezzi V. et al. // Reactive and Functional Polymers. -1999. -**42**. -P. 173—180.
9. Uekama K., Hirayama F., Irie T. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 2045—2076.
10. Zuo Z., Kwon G., Stevenson B. // J. Pharm. Pharmaceut. Sci. -2000. -**3**. -P. 220—227.
11. Takisawa N., Shirahama K., Tanaka I. // Colloid Polym. Sci. -1993. -**271**. -P. 499—506.
12. Shiraishi S., Komiyama M., Hirai H. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1986. -**59**. -P. 507—510.
13. Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. -N.-Y.: Wiley-Interscience, 1979.
14. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification on the Silica Surface. -Amsterdam: Elsevier, 1995.
15. Kiselev A.V., Lygin V.I. Infrared Spectra of Surface Compounds. -New-York: Wiley, 1975.
16. Каранетьяни М.Х. Химическая термодинамика. -М.: Химия, 1975.
17. Применение спектроскопии в химии / Под ред. В.Веста. -М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
18. Khan A.R., Forgo P., Stine K.J., D'Souza V.T. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1977—1996.
19. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1971.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 27.07.2004

УДК 541.183

Л.С. Андрійко, М.Л. Малишева, В.І. Зарко, В. Януш, Р. Лебода

АДСОРБЦІЯ КАДМІЮ (II) НА ПОВЕРХНІ ВИХІДНИХ ТА МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛОВИМ СПИРТОМ ПІРОГЕННИХ ОКСИДНИХ СИСТЕМ

Досліджено взаємодію ПВС з поверхнею високодисперсних оксидних систем. Встановлено адсорбційні властивості вихідних і модифікованих полівініловим спиртом високодисперсних кремнезему та алюмокремнезему по відношенню до йонів кадмію (II). Показано, що модифікування поверхні SiO_2 та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ не впливає на величину поверхневого заряду. Модифікування поверхні кремнезему полівініловим спиртом розширює діапазон адсорбції кадмію (II) в кисле середовище при рН 5—7.

Поряд з природними адсорбентами науковий та практичний інтерес викликають синтетичні високодисперсні матеріали на основі діоксиду кремнію. Однією з особливостей хімічних властивостей змішаних оксидних систем, отриманих за пірогенною технологією, є їх більш висока кислотність у порівнянні з окремо взятими оксидами за рахунок утворення на поверхні металсилоксано-вих містків [1, 2]. Такі зв'язки є характерними для пірогенних алюмо- та титанокремнеземів. Вони утворюють нові активні центри та змінюють властивості високодисперсного кремнезему (ВДК), розширюючи межі його застосування, наприклад, при адсорбції білкових молекул [3, 4].

Модифікування поверхні пірогенних кремнеземів дає можливість широко регулювати їх хімічні та адсорбційні властивості [5]. Для зміни

хімічного складу поверхневого шару оксидних систем, які в майбутньому відіграватимуть роль сорбентів, використовують також і ті водорозчинні полімери, що застосовуються в медицині та фармації.

Полівініловий спирт (ПВС) — водорозчинний полімер, який широко використовують у різних галузях людської діяльності, головним чином, як формуючу або капсулюючу речовину і в якості стабілізатора дисперсних систем [6, 7].

Мета даної роботи полягає в дослідженні взаємодії полівінілового спирту з поверхнею змішаних оксидних систем та впливу модифікування на властивості високодисперсних алюмо- та титанокремнеземів.

У роботі використовували високодисперсний кремнезем (ВДК) марки А-300 з величиною пито-