

- 1998—2012.
8. Jianjun Lin, Akimasa Kawai, Tsuyoshi Nakajima. // Appl. Catal. B: Environmental. -2002. -**39**. -P. 157—165.
 9. Крешков А.П. Основы аналитической химии. -М.: Химия, 1976. -Т. 2.
 10. Urvon Gunten. // Water Research. -2003. -**37**. -P. 1443—1467.
 11. Ouyang M., Muisener R.J., Boulares A., Koberstein J.T. // J. Membrane Sci. -2000. -**177**, № 1–2. -P. 177—187.
 12. Michel A.T., Usher C.R., Grassian V.H. // Atmospheric Environment. -2001. -**37**. -P. 3201—3211.
 13. Jimenez E., Gilles M.K., Ravishankara A.R. // J. Photochem. Photobiol. A. Chem. -2003. -**157**. -P. 237—245.
 14. Lobanov V.V., Bogillo V.I. // Langmuir. -1996. -**12**. -P. 5171—5179.
 15. Graubner Vera-Maria, Jordan Rainer, Nuyken Oskar // Macromolecules. -2004. -**37**. -P. 5936—5943.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 07.03.2006

УДК 541.183

О.В. Нечипор, В.М. Гунько, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров

АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ КРЕМНЕЗЕМА ДИОКСИНАФТАЛИНОМ

Исследованы границы раздела в системе, содержащей пирогенный кремнезем, адсорбированный 1,6- или 1,5-диоксиनाфталин и воду, при различных концентрациях и температурах методами ^1H ЯМР-спектроскопии с послойным вымораживанием жидкой фазы, инфракрасной и электронной спектроскопии. Изучено влияние адсорбированного полифенола на взаимодействие наночастиц кремнезема с водной средой. Определены термодинамические характеристики слоев межфазной воды. Квантово-химическими методами рассчитана структура кластеров молекул воды на межфазной границе.

Многие органические вещества фенольного типа (флороглюцин, кверцетин, галловая кислота и др.) являются физиологически активными соединениями, проявляющими антиоксидантные или антимикробные свойства [1, 2]. На их основе могут быть созданы эффективные медицинские препараты, способные угнетать элементарные процессы свободно-радикального окисления в живых организмах. Одним из способов улучшения фармакологических параметров лекарственных веществ служит их иммобилизация на носителях, например, на высокодисперсном кремнеземе (ВДК), который синтезируется путем высокотемпературного гидролиза SiCl_4 [3, 4].

Адсорбционные и химические свойства ВДК определяются главным образом наличием на его поверхности гидроксильных групп и адсорбированной воды [4—6]. Иммобилизация полярных молекул на поверхности ВДК влияет на гидратацию частиц [6—8], а, следовательно, на их адсорбционные характеристики и фармакологические свойства.

С этой целью исследовали влияние 1,5- и 1,6-диоксинафталинов (1,5- и 1,6-ДОН), различающихся взаимным расположением гидроксильных групп, на структуру граничной воды в широких диапазонах концентраций адсорбатов и тем-

пературы с использованием методов ^1H ЯМР, инфракрасной (ИК) и электронной спектроскопии, а также квантовой химии. В условиях эксперимента необходимо контролировать стабильность ДОН, поэтому изучали возможность окисления ДОН в растворах и на поверхности кремнезема. Исследование взаимодействия ДОН с поверхностью кремнезема можно рассматривать как модель для изучения взаимодействия с кремнеземом биядерных фенольных соединений, гидратационные свойства которых близки к свойствам исходного кремнезема.

Использовали высокодисперсный кремнезем А-300 (Калуш, Украина) с удельной поверхностью $S_{\text{ВЕТ}} \approx 300 \text{ м}^2/\text{г}$. 1,5-ДОН (Aldrich, чистота 97 % мас.) и 1,6-ДОН (Lancaster, 99 % мас.), дополнительно очищали перекристаллизацией из горячей воды с последующей возгонкой. Кристаллы 1,5- и 1,6-ДОН бесцветны. При доступе воздуха они окрашиваются в фиолетово-пурпурный цвет в результате окисления. Растворы ДОН получали при разведении навесок 80, 160, 321, 480, 640, 800 мг 1,5- и 1,6-ДОН в 100 мл 96 %-го этилового спирта (рН 8.3 и 8.15 соответственно). К раствору добавляли 5 г ВДК, тщательно перемешивали и уравнивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Потом спирт удаляли при медленном на-

© О.В. Нечипор, В.М. Гунько, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров, 2007

гревании при 333 К на протяжении 3 ч. Образцы ДОН/кремнезем содержали 0.1—1 ммоль/г (1.6—14 % мас.) ДОН.

Электронные спектры поглощения растворов и спектры отражения твердых образцов, модифицированных 1,5- и 1,6-ДОН, измеряли на спектрофотометре Specord M-40 (Karl Zeiss Jena, Германия) в диапазоне 200—850 нм, pH растворов контролировали с помощью pH-метра Ев-74 (Беларусь, Гомель).

ИК-спектры отражения ($400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$) записывали на спектрометре ThermoNicolet NEXUS. Образцы растирали со свежeproкаленным КВг в соотношении 1:5. Степень возмущения свобод-

ных силанольных групп Θ рассчитывали из соотношения значений функции Кубелка–Мунка от интенсивности полосы 3748 см^{-1} до и после адсорбции соответственно ($F(R)_0$ и $F(R)$) по формуле $\Theta = 1 - F(R)/F(R)_0$.

^1H ЯМР-исследования проводили на ЯМР-спектрометре высокого разрешения Bruker WP-100 SY с рабочей частотой 100 МГц и максимальной полосой пропускания 50 кГц. В процессе экспериментов использовались 90° -ые зондирующие импульсы, длительностью 4 мкс. Температура в датчике регулировалась терморегуляцией Bruker VT-1000. Относительная погрешность составляла $\pm 10\%$ по интенсивности сигналов ^1H ЯМР и

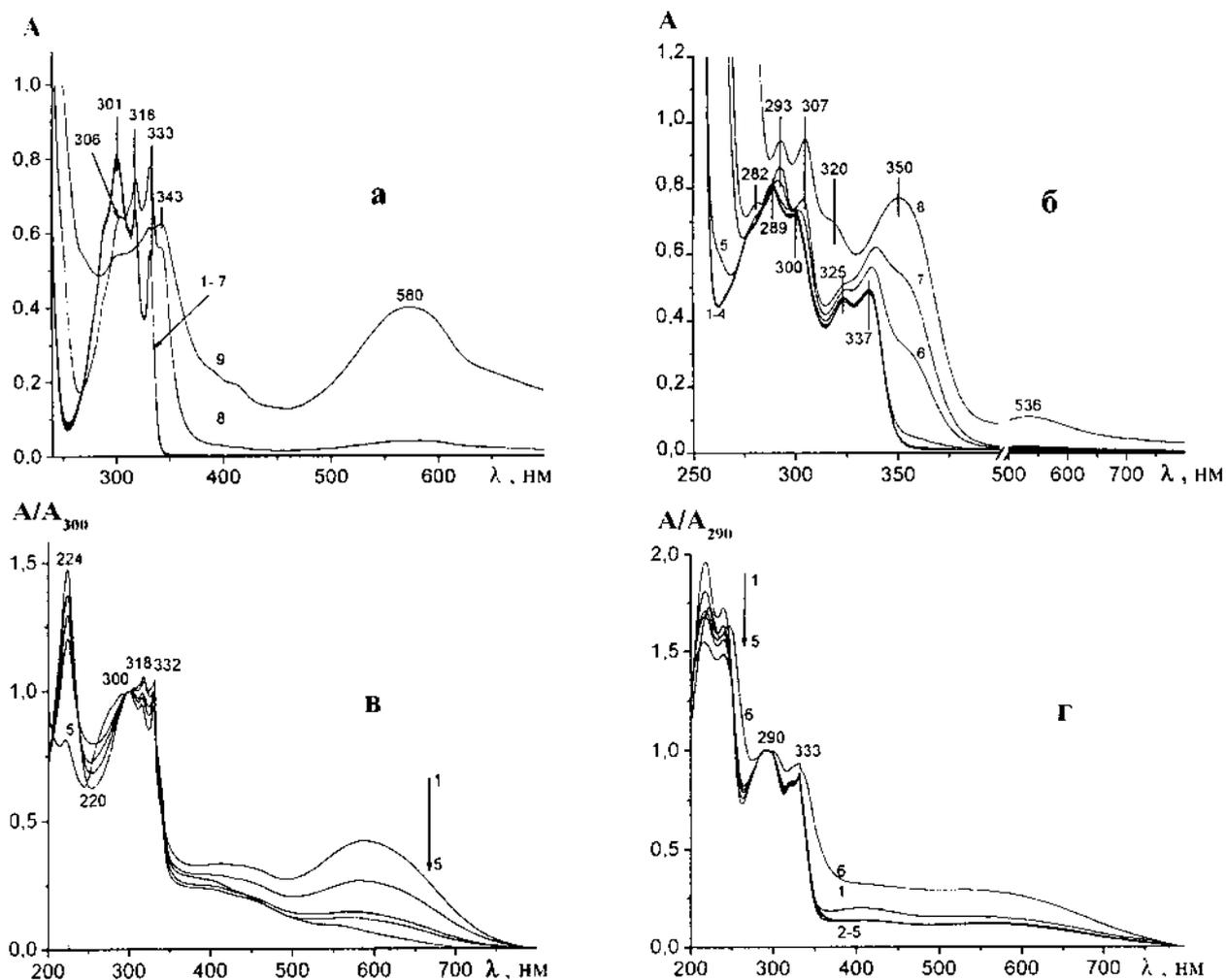


Рис. 1. Электронные спектры спиртовых растворов 1,5- (а) и 1,6-ДОН (б) при разных значениях pH среды. а — $C=1\cdot 10^{-4}$ М; $l=1$ см; pH: 2.7 (1), 3.05 (2), 3.3 (3), 4.05 (4), 8.3 (5), 8.5 (6), 9 (7), 11.6 (8), 12.65 (9); б — $C=1\cdot 10^{-3}$ М; $l=0.2$ см; pH: 2.7 (1), 3.9 (2), 8.15 (3), 8.8 (4), 9.7 (5), 11.3 (6), 11.8 (7), 13.8 (8). Электронные спектры образцов кремнезема с разным количеством адсорбционно закрепленного 1,5- (в) и 1,6-ДОН (з) на поверхности ВДК. в — C , ммоль/г: 0.1 (1), 0.4 (2), 0.6 (3), 0.8 (4) и 1,5-ДОН окисленный (5); з — C , ммоль/г: 0.1 (1), 0.2 (2), 0.4 (3), 0.6 (4), 1 (5) и 1,6-ДОН окисленный (6).

± 1 К по температуре. Для предупреждения переохлаждения измерения проводили при нагревании образцов, предварительно охлажденных до 200 К [7, 8]. При этом сигналы протонов льда не вносят существенного вклада в измеряемую интенсивность сигнала ^1H ЯМР спектра вследствие малого ($\sim 10^{-6}$ с) времени поперечной релаксации.

Содержание сильно- (C_{sw}^s) и слабосвязанной (C_{sw}^w) воды и максимальные величины понижения свободной энергии этих видов воды (ΔG_s и ΔG_w) могут быть получены линейной экстраполяцией соответствующих участков зависимостей $\Delta G(C_{sw})$ к осям координат [7, 8].

Теоретические расчеты комплексов 1,5-ДОН с водой и кластерами кремнезема выполнены неэмпирическими методами (HF/6-31G(d,p), DFT/V3LYP/6-31G(d,p)).

Ввиду того, что вещества, способные к окислению, легко вступают в окислительно-восстановительные реакции как в водной среде, так и на воздухе, необходимо контролировать их стабильность в условиях эксперимента. К исходным растворам ДОН (рН 8.3 и 8.15), без содержания окисленных форм, добавляли ВДК. Спиртовые растворы ДОН ($C_{\text{ДОН}} = 10^{-4}$ М и 10^{-3} М для 1,5- и 1,6-ДОН соответственно) стабильны в области рН 2—9 и характеризуются полосами поглощения с $\lambda_{\text{max}} = 301, 318$ и 333 нм (1,5-ДОН) и $\lambda_{\text{max}} = 289, 330$ и $325, 337$ нм (1,6-ДОН), которые соответствуют исходной форме (рис. 1). При рН ≥ 9.7 появляются новые полосы с $\lambda_{\text{max}} = 580$ нм (1,5-ДОН) и $\lambda_{\text{max}} = 536$ нм (1,6-ДОН), обусловленные депротонированием гидроксильных групп и процессами окисления. В электронных спектрах отражения образцов 1,5- и 1,6-ДОН/ВДК, кроме полос исходной формы ДОН, регистрируются полосы с $\lambda_{\text{max}} = 580$ нм (1,5-ДОН) и $\lambda_{\text{max}} = 500\text{—}650$ нм (1,6-ДОН), которые отвечают продуктам окисления. Интенсивность полос в области $500\text{—}650$ нм уменьшается с увеличением количества ДОН на поверхности ВДК и при концентрации $0.8\text{—}1$ ммоль/г эти полосы не регистрируются. Это свидетельствует о том, что при взаимодействии с поверхностью кремнезема лишь незначительное количество ДОН окисляется.

Высокодисперсный кремнезем А-300 состоит из первичных частиц размером 10 нм, которые входят в состав более крупных образований — агрегатов и агломератов [3—6]. Основными адсорбционными центрами кремнезема служат силанольные группы, которые статистически равномерно распределены по поверхности кремнезема и проявляются в ИК-спектре в виде узкой

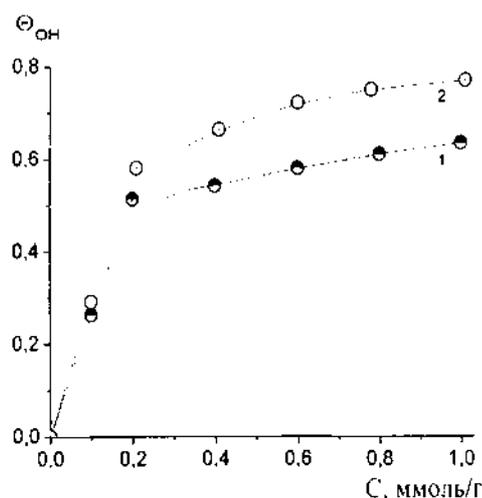


Рис. 2. Зависимость степени возмущения свободных силанольных групп поверхности кремнезема от концентрации 1,5- (1) и 1,6-диоксианафталинов (2) на поверхности.

полосы поглощения при 3748 см^{-1} .

Из зависимости степени возмущения свободных силанольных групп в образцах ДОН/ВДК (рис. 2) видим нелинейную зависимость изменения интенсивности (функция Кубелка–Мунка) полосы 3748 см^{-1} от концентрации адсорбированного ДОН. При взаимодействии молекул 1,5- и 1,6-ДОН с поверхностными SiOH-группами вначале образуются мономолекулярные адсорбционные комплексы, а затем, с ростом $C_{\text{ДОН}}$, молекулы ДОН агрегируются в кристаллиты. Взаимодействие с SiOH-группами более эффективно для 1,6-ДОН, то есть его агрегация меньше, чем у 1,5-ДОН.

Спектры ^1H ЯМР образцов 1,5-ДОН/ВДК (рис. 3) содержат одиночный сигнал, обусловленный адсорбированными молекулами воды, и не содержат широкий сигнал “подвижного” аморфного льда, характерного для замороженных водных суспензий веществ, обладающих льдообразующей активностью [8, 9]. Широкая компонента сигнала незамерзающей воды не наблюдается даже при приближении температуры к температуре замерзания объемной воды (≈ 273 К).

Поскольку межфазная энергия (γ_s) исходного кремнезема в водной среде составляет около 50 Дж/г, из представленных результатов следует, что в отличие от изученных ранее систем кремнезем — галловая кислота [10] и кремнезем — флороглюцин [8], адсорбционное модифицирование поверхности кремнезема 1,5-ДОН не привело к существенным изменениям его гидратированности. Вероятно, это обусловлено тем, что в ДОН, по сравнению с галловой кислотой и флороглюцином,

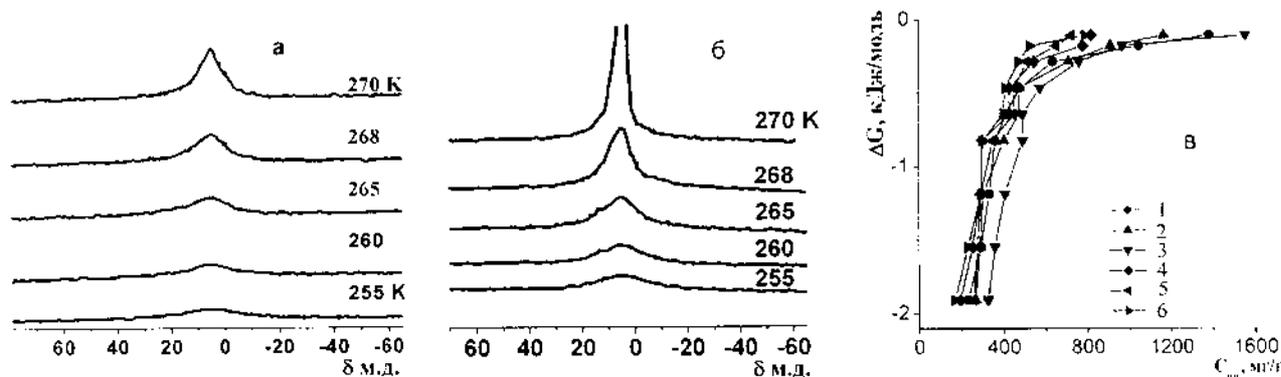


Рис. 3. Спектры ^1H ЯМР воды на межфазной границе высокодисперсная частица—лед для высокодисперсного кремнезема, поверхность которого модифицирована адсорбционно закрепленным 1,5-ДОН: *a* — 14 и *b* — 1.6 % мас. Изменение свободной энергии Гиббса (ϵ) в водных суспензиях кремнезема, содержащих на поверхности разное количество 1,5-ДОН, как функция концентрации незамерзшей воды: 1 — 1.6; 2 — 3.1; 3 — 6.2; 4 — 8.7; 5 — 11.4; 6 — 13.9 % мас.

расстояние между атомами кислорода гидроксильных групп больше 0.47 нм, характерное для льда. Поэтому строение гидратных структур на межфазной границе 1,5-ДОН/ВДК/вода близко к строению гидратного покрова частиц исходного кремнезема, который разупорядочивает структуру Н-связей граничной воды.

Как для исходного, так и в случае адсорбционно модифицированного кремнезема, на зависимостях $\Delta G(C_{\text{ун}})$ наблюдаются участки, обусловленные сильносвязанной и слабосвязанной водой. Содержание сильносвязанной воды для всех исследуемых образцов практически одинаково и составляет 500—600 мг на грамм ВДК. Несколько большие изменения наблюдаются для слабосвязанной воды. С ростом поверхностной концентрации ДОН наблюдается тенденция уменьшения величины $C_{\text{ун}}^w$, но даже для образцов 4, 5 (таблица) с минимальным содержанием связанной воды толщина слоя адсорбированной воды достаточно велика и составляет несколько статистических монослоев. Тенденция к уменьшению величины $C_{\text{ун}}^w$ проявляется и в зависимости межфазной энергии от $C_{\text{ДОН}}$ (таблица). Однако с изменением концентрации ДОН величина γ_S меняется не более, чем на 20 %. Вероятно, распределение гидроксильных групп в системе ДОН/ВДК является случайным и льдообразующая способность адсорбированных молекул 1,5-ДОН низкая, то есть структура воды близка к ее структуре вблизи поверхности исходного кремнезема.

Согласно квантово-химическим расчетам, структура комплекса, состоящего из одной молекулы 1,5-ДОН и восьми

молекул воды, гексагонального льда и кластеров льда после оптимизации геометрии сильно отличаются. Расстояние между атомами кислорода молекул воды второй координационной сферы у льда вблизи поверхности и в кластерах чистого льда или льда в присутствии флороглюцина (0.470—0.476 нм) меньше, чем соответствующее расстояние в кластере льда с 1,5-ДОН (0.50—0.515 нм). Следовательно, структура кластера воды, который окружает изолированную молекулу 1,5-ДОН, может быть искажена в сравнении со льдом. Геометрия комплексов, содержащих 1–2 молекулы 1,5-ДОН с разным количеством молекул воды (6–39 молекул воды), адсорбированных на кластерах кремнезема или без них, значительно отличается от геометрии идеального льда. Однако в случае структуры кристаллитов ДОН, упакованных в “столбики” с определенной структурой как индивидуальных, так и адсорбированных на ВДК, расстояние между атомами кислорода в этих кристаллитах может составлять 0.472 нм, что

Характеристики воды, адсорбированной на поверхности кремнезема, адсорбционно модифицированного 1,5-ДОН

Образец	Содержание 1,5-ДОН		γ_S , Дж/г	C_{max} , мг/г	ΔG^s , кДж/моль	$C_{\text{ун}}^s$	$C_{\text{ун}}^w$
	% мас.	ммоль/г					
1	1.6	0.1	59	2000	-3.0	500	1500
2	3.1	0.2	64	2000	-3.5	600	1400
3	6.2	0.4	77	2500	-3.5	500	2000
4	8.7	0.6	46	1000	-2.8	500	500
5	11.4	0.8	57	1000	-4.0	500	500
6	13.9	1.0	42	1300	-2.5	600	700

соответствует структуре гексагонального льда. Таким образом, можно предположить, что в результате адсорбционного модифицирования поверхности кремнезема при достаточном содержании ДОН на ней образуются кристаллиты, стабилизирующие комплексы молекул воды со структурой, близкой к структуре гексагонального льда.

Установлено, что диоксинафталины остаются стабильными в широком диапазоне изменения pH среды. Для адсорбированных на поверхности кремнезема молекул ДОН в электронных спектрах зарегистрировано появление незначительного количества окисленных форм.

Молекулы 1,5- и 1,6-ДОН вступают в адсорбционное взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами кремнезема, образуя водородные связи между силанольными группами поверхности ВДК и ОН-группами ДОН: $\text{SiO}-\text{H} \cdots \text{OR}$. Для 1,6-ДОН это взаимодействие более эффективно, нежели для 1,5-ДОН. Модифицирование поверхности кремнезема 1,5-ДОН не привело к существенным изменениям его гидратированности (величина межфазной энергии (γ_s) меняется не более, чем на 20 %).

РЕЗЮМЕ. Досліджено границі розділу в системі, що містить пірогенний кремнезем, адсорбований 1,6- або 1,5-діоксинафталін і воду, при різних концентраціях і температурах методами ^1H ЯМР-спектроскопії з пошаровим виморожуванням рідкої фази, інфрачервоної та електронної спектроскопії. Вивчено вплив адсорбованого поліфенолу на взаємодію наночастинок кремнезему з водним середовищем. Визначено термодинамічні характеристики шарів міжфазної води. Квантово-хімічними методами розраховано структуру кластерів молекул води на міжфазній границі.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

SUMMARY. The interfacial layers of fumed silica, with adsorbed 1,6- or 1,5-dihydroxynaphthalene and water were studied at different their concentrations and temperature by the ^1H NMR spectroscopy with layer-by-layer freezing-out of liquid water, infrared and electronic spectroscopies. The influence of adsorbed polyphenol on interaction of nanosilica particles with aqueous media was studied. The thermodynamic characteristics of interfacial water layers were determined. The structure of interfacial water clusters was calculated by quantum chemical methods.

1. *Рогинский В.А.* Фенольные антиоксиданты: реакционная способность и эффективность. -М.: Наука, 1988.
2. *Barton D., Ollis W.David.* Comprehensive organic chemistry. The synthesis and reactions of organic compounds. Vol. 1–5. Общая органическая химия / Под ред. Д. Бартона, В.Д. Оллиса. -Т. 2. Кислородсодержащие соединения / Под ред. Дж.Ф. Стоддарта. -Пер. с англ. / Под ред. Н.К. Кочеткова, А.И. Усова. -М.: Химия, 1982.
3. *Basic Characteristic of Aerosil.* Technical Bulletin Pigments. -№ 11. -Hanau: Degussa AG, 1997.
4. *Айлер Р.К.* Химия кремнезема. -М.: Мир, 1982. -Т. 1/2.
5. *Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al.* // Colloidal Silica: Fundamentals and Applications / Ed. H.E. Bergna / Salisbury: Taylor & Francis LLC, 2005. -P. 499—530.
6. *Gun'ko V.M., Mironyuk I.F., Zarko V.I. et al.* // J. Colloid Interface Sci. -2005. -**289**, № 2. -P. 427—445.
7. *Turov V.V., Leboda R.* // Adv. Colloid. Interface Sci. -1999. -**79**. -P. 173.
8. *Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al.* // Colloid Interface Sci. -2005. -**118**. -P. 125—172.
9. *Turov V.V., Turov A.V., Arkharov A.V.* Adsorption Sci. Technol. -1999. -**17**. -P. 513.
10. *Стебельская О.В., Барвинченко В.Н., Туров В.В., Чуйко А.А.* // Доп. НАН України. -2005. -№ 5. -С. 126—131.

Поступила 15.03.2006