

5. Морозова Н.Ю., Селиванова Н.М. // Там же. -1995. -**21**, № 6. -С. 1606—1609.
6. Береснев Э.Н. Метод остаточных концентраций. -М.: Наука, 1992.
7. Antraptseva N.M., Tkachova N.V. // Proc. 4th Intern. Conf. for Conveying and Handling of Particulate Solids. -Budapest. -2003. -**1**. -P. 2.29—2.34.
8. Антрапцева Н.М., Десяренко Л.Н., Рябцева Н.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. -1992. -**35**, № 10. -С. 40—45.
9. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. -М.: Химия, 1979.
10. Урусов В.С. Теория изоморфной смесимости. -М.: Наука, 1977.
11. Печковский В.В., Чудинова Н.Н. и др. Атлас инфракрасных спектров фосфатов. Конденсированные фосфаты. -М.: Наука, 1990.
12. Kaplanova M., Trojan M., Brandova D., Navratil J. // J. Lumin. -1984. -**29**. -P. 199—204.
13. Petermann K., Huber G. // Ibid. -1994. -**31-32**. -P. 71—75.
14. Спектроскопические методы в химии комплексных соединений / Под ред. В.М. Вдовенко. -М.: Химия, 1964.
15. Лазарев А.Н. Колебательные спектры и строение силикатов. -Л.: Наука, 1968.

Національний аграрний університет, Київ
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 15.08.2006

УДК541.183

Е.Г. Сиренко, Г.М. Гуня, С.Л. Прокопенко, В.Н. Мищенко, В.В. Осипов, И.И. Геращенко
СОХРАНЕНИЕ ОЗОНА В СУСПЕНЗИЯХ КРЕМНЕЗЕМА,
МОДИФИЦИРОВАННОГО КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Изучены свойства водных суспензий потенциальных медицинских адсорбентов на основе кремнезема в присутствии озона. Рассмотрены пирогенный кремнезем с нанесенными кремнийорганическими соединениями (полифенилметилсилоксан, полидиметилсилоксан, винилтриэтоксисилан), а также кремнезем, химически модифицированный метильными группами (с 30- и 99 %-м покрытием поверхности), фосфорной и молочной кислотами. Обнаружены процессы частичной деструкции органических модификаторов поверхности и зависимость стабильности адсорбированного озона от их природы.

Успешное использование различных адсорбентов в медицинской практике стимулирует работу по их дальнейшему усовершенствованию и поиск новых систем с улучшенными свойствами и новыми областями применения [1—3]. Среди наиболее перспективных в этом отношении можно отметить кремнеземные адсорбенты, которые положительно зарекомендовали себя во многих приложениях и являются удобными объектами дальнейшего усовершенствования благодаря изученности химии их поверхности и наличию разработанных методов синтеза.

Одним из наиболее известных способов придания новых свойств кремнеземным адсорбентам является модифицирование их поверхности. В случае формирования смешанных гидрофильно-гидрофобных свойств их общая медицинская эффективность может значительно увеличиться, а использование такой системы с предварительно адсорбированным озоном позволяет придать ей антимикробные свойства [4, 5]. Последнее оказывается очень важным при хирургических приме-

ниях адсорбента и открывает новые возможности в озонотерапии — относительно новой и быстро развивающейся области медицинских знаний.

Модифицирование поверхности кремнезема ставит вопрос о влиянии природы модификатора на количество и стабильность озона, который может накапливаться в адсорбционном слое. В принципе увеличение этих показателей может быть достигнуто модифицированием кремнезема веществами, обратимо его поглощающими и не разрушающими в адсорбированном состоянии. Такими свойствами длительное время сохранять без разложения растворенный озон обладают некоторые кремнийорганические [6] и фторсодержащие [7] жидкости. И хотя растворимость озона в этих средах больше его растворимости в воде, более важной характеристикой является его стабильность, поскольку количество аккумулируемого озона можно регулировать условиями его введения (давлением, температурой и концентрацией в газовой фазе). Но стабильность озона может определяться и возможностью его непосредственной

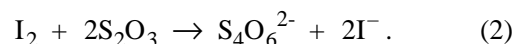
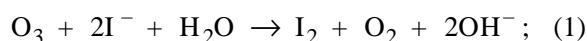
© Е.Г. Сиренко, Г.М. Гуня, С.Л. Прокопенко, В.Н. Мищенко, В.В. Осипов, И.И. Геращенко, 2007

реакции с поверхностью кремнезема. Ранее полученные результаты по определению количества и стабильности озона в водной суспензии немодифицированного пирогенного кремнезема показали уменьшение этих параметров по сравнению с его водными растворами [5, 8]. Это делает актуальным более подробное исследование процессов взаимодействия озона с модифицированной поверхностью кремнезема в водных суспензиях и является целью настоящей работы.

В работе использовались пирогенный кремнезем (А) марки А-300 с удельной поверхностью 270 м²/г, пирогенный кремнезем с различным процентным заполнением поверхности метильными группами (МеА_{30%} и МеА_{99%}) и модифицированный молочной кислотой (карбоксиаэросил КОА) с удельной площадью поверхности ~200 м²/г производства Калушского завода. Был также использован пирогенный кремнезем, модифицированный фосфорной кислотой (РА) с удельной поверхностью ~200 м²/г, любезно предоставленный В.М. Богатыревым. Кроме этого, на поверхность кремнезема из растворов в толуоле марки ч.д.а. наносились устойчивые к окислению кремнийорганические соединения полифенилметилсилоксан-4 (ПФМС), полидиметилсилоксан-5 (ПМС) и винилтриэтоксисилан (ВТЭС) производства завода Кремнийполимер (г. Запорожье), которые содержали не менее 98 % основного вещества. В раствор, содержащий 1 мл кремнийорганического соединения в 65 мл толуола, при перемешивании шпателем вносили 6 г кремнезема. После сушки на воздухе образцы для более полного удаления толуола прогревались в течение 2 ч при 388 К.

Образцы для определения количества и стабильности озона приготавливались объемом 80 мл в виде 1—5 %-й суспензии в дистиллированной воде, через которую барботировалась кислородно-озоновая смесь с концентрацией озона 2.4 %. Кроме оговоренных случаев, для каждого измерения использовался отдельный образец. Изначально гидрофобная поверхность МеА_{99%} сначала смачивалась этанолом в соотношении 3 мл этанола на 0.8 г адсорбента. Перед введением озона суспензии подвергались ультразвуковой обработке с помощью УЗДН-А в течение 2 мин. Озон синтезировался в барьерном ВЧ разряде в потоке сухого воздуха (точка росы -73 °С), обогащенном кислородом до

85 %. Время барботирования (экспозиции) озона, если не оговорено иное, составляло 10 мин. Количество озона в суспензии определялось методом косвенного иодометрического титрования в кислой среде, использовалась микробюретка объемом 2 мл, точность — 0.2 % [9]. Измерения проводились непосредственно после насыщения системы озоном и спустя некоторое время.



По объему титранта рассчитывалось содержание активного озона в среде на момент титрования.

Значения рН и окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) измерялись с помощью иономера рН-150М с электродами ЭВЛ-1М4, ЭСЛ-45-11, ЭПЛ-02.

Согласно полученным данным (табл. 1), наибольшую емкость и способность сохранять озон имеет водная суспензия с МеА_{30%}. Ее параметры превосходят соответствующие характеристики для чистого А, но в обоих случаях уменьшаются с увеличением количества суспендированного кремнезема. Им заметно уступают свойства нанесенных систем с кремнийорганическими соединениями.

Процедура титрования во всех случаях оказалась различной для проб с нанесенными органосилоксанами и суспензий А, МеА_{30%} и воды. Если в точке эквивалентности озонированные суспензии А, МеА_{30%} и воды полностью и необратимо обесцвечивались (индикаторная окраска со временем не восстанавливалась или восстанавливалась при длительном хранении оттитрованного образца в пренебрежимо малой степени), то ПФМС/А, ВТЭС/А и содержащие спирт суспензии постепенно восстанавливали свою окраску, и

Т а б л и ц а 1

Содержание озона в водных суспензиях модифицированных кремнезёмов *

Концентрация суспензии, %	А	МеА _{30%}	ПМС/А	ПФМС/А	Ме/А _{99%}
1	0.94 / 0.77	0.92 / 0.78	0.85 / 0.56	0.49 / 0.28	0.69 / 0.55
3	1.01 / 0.65	0.96 / 0.69			
5	0.95 / 0.48	1.02 / 0.66			

* Данные нормированы относительно концентрации озона в дистиллированной воде; в числителе — сразу после экспозиции, в знаменателе —

процесс титрования должен был быть продолжен (рис. 1, 2). В связи с этим обозначения осей на всех рисунках данной работы требуют пояснения. Ось y — объем титранта (V), мл — соответствует полному объему тиосульфата натрия (в мл), который пошел на титрование пробы в определенный момент. Ось x — время (τ), мин — показывает время добавления очередной порции титранта (по мере восстановления окраски пробы); время экспозиции (τ''), мин — это время озонирования пробы.

Кроме этого, для суспензий ПФМС/А и ВТЭС/А обнаружена зависимость величины рН и ОВП суспензии от времени экспозиции озоном (рис. 3). Поскольку насыщение воды озоном увеличивает ее значение ОВП без изменения рН, то антибатность изменений этих параметров в су-

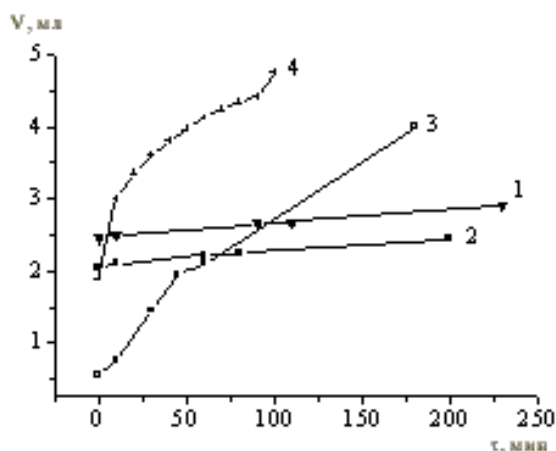


Рис. 1. Определение содержания озона титрованием в воде (1) и в 1%-х суспензиях: А (2), ВТЭС/А (3) и ПФМС/А (4). Время экспозиции озона 10 мин.

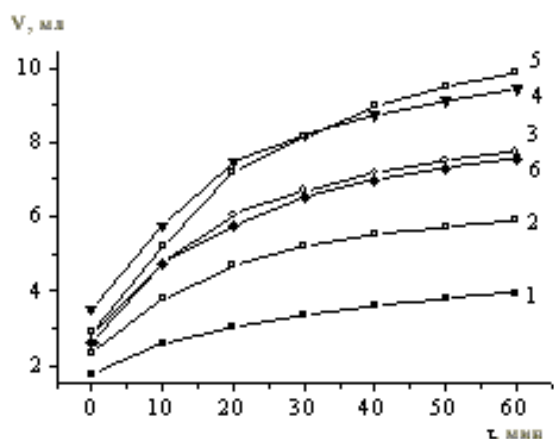
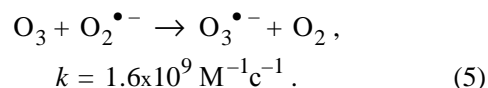
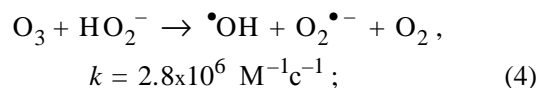
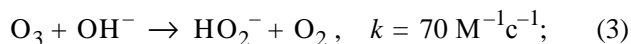


Рис. 2. Определение содержания озона титрованием в 1%-й суспензии ПФМС/А. Время экспозиции озона: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 60; 6 — 90 мин.

спензиях указывает на изменение кислотно-основных свойств самих систем.

Известно, что процессы деструкции органических соединений в присутствии озона приводят к образованию органических кислот [10]. Устойчивые к окислению озоном кремнийорганические соединения также могут постепенно окисляться, но при более жестких условиях реакции активированного окисления [11] в результате взаимодействия с продуктами разложения озона. В зависимости от условий разложения этими продуктами могут быть гораздо более реакционно-способные ОН-радикалы, синглетный и атомарный кислород. Если деструкция происходит с участием поверхности кремнезема, они могут появляться в результате разложения адсорбированного озона. Последняя реакция по-разному проходит на сухой поверхности кремнезема [12] и в присутствии адсорбированной воды [8]. Скорость деструкции озона при участии поверхности кремнезема равна $0.01 \text{ мг } (\text{O}_3) \text{ мин}^{-1} \text{ г}^{-1} (\text{кат.})$ [8]. Увеличение эффективности озонолиза органических соединений в адсорбированном состоянии вследствие включения механизма активированного окисления наблюдалось на поверхности гидратированных образцов кремнезема в работе [13]. Предложенный в [8] механизм предполагает начальную адсорбцию озона $\text{O}_3 \rightarrow \text{O}_{3(a)}$, последующее его разложение $\text{O}_{3(a)} \rightarrow \text{O}_{(a)} + \text{O}_2$ и возможную реакцию адсорбированного атома кислорода с озоном из газовой фазы $\text{O}_{(a)} + \text{O}_3 \rightarrow 2\text{O}_2$. Реакции, приводящие к образованию гидроксильных радикалов на поверхности кремнезема в водной среде, могут быть связаны с возникновением дополнительного количества ионов гидроксила (OH^-) ввиду увеличения диссоциации воды в электрическом поле поверхностного слоя [14]. Основные реакции молекулы озона с ионами гидроксила и продуктами озонирования приведены на схеме:



Цепные реакции образования агентов окисления более активных, чем озон, подробно рассмотрены в работах [8, 10].

Деструкция адсорбированных полиорганосилоксанов может приводить к объемной сшивке молекул олигомера [15] и образованию продуктов

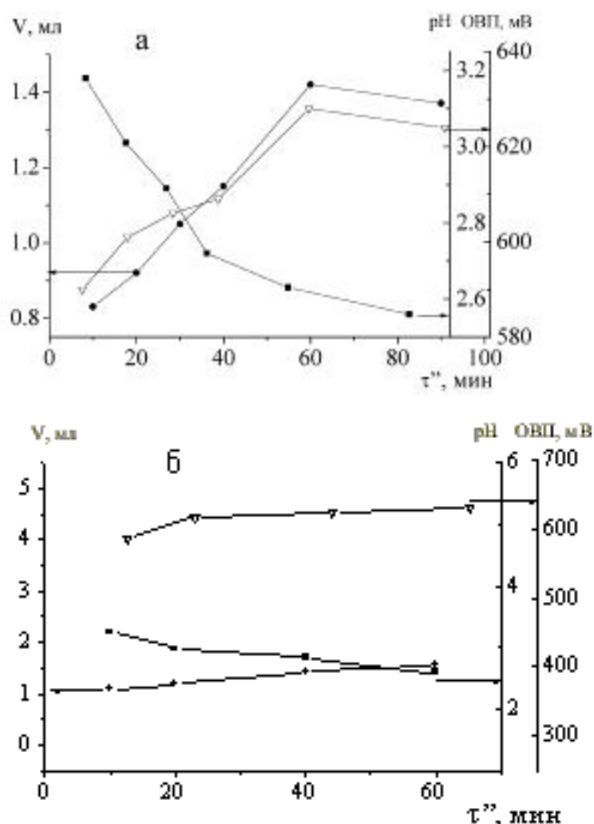
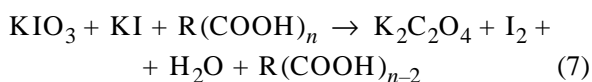
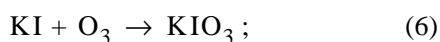
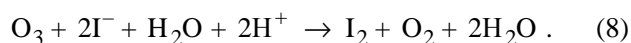


Рис. 3. Влияние времени экспозиции озона на его концентрацию (при титровании), pH и окислительно-восстановительный потенциал 1%-х суспензий ПФМС/А (а) и ВТЭС/А (б); параметры определялись после насыщения системы озонem.

окисления, в частности карбоновых кислот, покидающих поверхность адсорбента. В результате уменьшается величина pH и увеличивается значение окислительно-восстановительного потенциала системы. Поскольку иодометрия обработанных озонem суспензий и водных растворов становится чувствительной к присутствию органических кислот, длительный характер процедуры титрования может объясняться их постепенной десорбцией с поверхности в объем и небольшой скоростью реакции (7):



или в общем виде:



Количество кислых продуктов в объеме суспензии прямо пропорционально длительности озони-

рования. По мере ее увеличения наблюдается сначала возрастание ОВП, затем — его снижение (рис. 3, а). Это связано с уменьшением количества адсорбированного вещества (ПФМС) в результате деструкции. Наличие в молекуле полифенилметилсилоксана ненасыщенных связей увеличивает скорость реакции окисления. Кроме этого, промежуточным результатом обработки озонem являются разрывы полимерной цепи и образование сшивок в результате взаимодействия радикальных продуктов [10]. В адсорбированном слое возможно химическое закрепление части радикальных продуктов деструкции модификатора на поверхности кремнезема. Снижение pH суспензий указывает на постепенное окисление адсорбата, а уменьшение скорости этого снижения — на уменьшение его количества. Процесс деструкции модификатора, в конечном счете, должен приводить к поверхности, свойства которой мало отличаются от свойств поверхности исходного кремнезема, в том числе и по отношению к адсорбции озона. Это подтверждается разрушением адсорбата (ПФМС) на поверхности кремнезема при длительной УФ-обработке (254 нм) в среде кислородно-озоновой смеси (рис. 4, кривая 3).

Стабильность и количество озона в суспензии зависит от ее pH. Время сохранения озона выше при низких значениях pH водных растворов и уменьшается при переходе к щелочной среде. Эту зависимость можно объяснить медленной реакцией (3) с гидроксильными ионами OH^- [10].

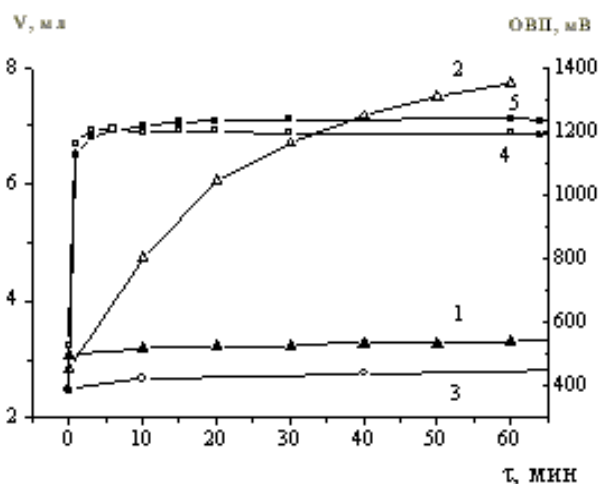


Рис. 4. Определение содержания озона титрованием в 1 %-й суспензии А (1), 1 %-й суспензии ПФМС/А до (2) и после (3) предварительной (УФ + озон)-обработки сухого образца ПФМС/А в течение 30 мин; 4 и 5 — показания ОВП для суспензии (3) и воды соответственно.

Т а б л и ц а 2

Концентрация озона в суспензиях кремнезема А-300, модифицированного фосфорной и молочной кислотами, в зависимости от времени хранения и рН этих систем *

Концентрация суспензии, %	Суспензия РА			Суспензия КОА/А		
	После экспозиции озона	Спустя 10 мин	рН	После экспозиции озона	Спустя 10 мин	рН
0.5	1.08	0.39	2.71			
1	1.07	0.32	2.46	0.22	0.04	3.1
3	1.02	0.44	1.98	0.18	0.04	2.71
5	0.97	0.59	1.75	0.17	0.04	2.55

* Данные нормированы относительно концентрации озона в дистиллированной воде.

Присутствие органических веществ может повышать стабильность озона в растворах, поскольку возможна их реакция с ОН-радикалами. Но, если продукты реакции не являются ловушками для гидроксильных радикалов, последние снова могут возникать в результате цепной реакции образования пероксидов и их разложения.

Как было указано выше, использование водно-спиртовой смеси для приготовления суспензии гидрофобного $\text{MeA}_{99\%}$ приводит к восстановлению окраски индикатора при титровании, хотя после экспозиции озоном в течение 10 мин рН суспензии уменьшалось не более чем на единицу. Это же наблюдалось и в контрольном опыте с немодифицированным А в водно-спиртовой смеси. Если учесть, что константы скорости озонлиза спиртов значительно ниже соответствующих констант для реакций с гидроксильными радикалами, то наблюдаемый эффект реакции с этанолом подтверждает их образование на поверхности кремнезема в результате разложения адсорбированного озона [13]: $\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$ (первичные продукты: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$, CH_3CHOH , $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), $k \sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. Последующие стадии реакции окисления приводят к образованию карбоновых кислот [10].

В суспензии РА, не содержащей органических веществ (модификатор — фосфорная кислота), снижение рН приводит к большей стабильности озона (табл. 2). Модифицирование суспензии кремнезема органическим веществом (молочной кислотой, полиорганосилоксанами), напротив, снижает стабильность, что связано, по-видимому, с расходом озона на окисление модификатора.

Полученные данные подтверждают возмож-

ность влиять на емкость и стабильность адсорбированного озона в водных суспензиях кремнезема, меняя природу адсорбата. Присутствие органического вещества в системе означает дополнительный расход озона на его окисление. Уменьшение емкости и стабильности происходит в результате включения механизма активированного окисления модификатора в адсорбированном состоянии. В результате даже стойкие к окислению озоном вещества могут разлагаться с образованием кислых продуктов. По сравнению с суспензией немодифицированного кремнезема некоторое увеличение емкости и стабильности наблюдалось только для его метилированного аналога.

РЕЗЮМЕ. Визначено властивості водних суспензій потенційних медичних адсорбентів на основі кремнезему в присутності озону. Розглянуто такі системи, як пірогенний кремнезем з нанесеними кремнійорганічними сполуками (поліфенілметилсилоксан, полідиметилсилоксан, вінілтриетоксисилан), а також кремнезем, хімічно модифікований метильними групами (з 30- та 99 %-м покриттям поверхні), фосфорною та молочною кислотами. Виявлено процеси часткової деструкції органічних модифікаторів поверхні та залежність стабільності адсорбованого озону від їх природи.

SUMMARY. Properties of potential medical adsorbents on a silica basis in water suspensions at the presence of ozone have been investigated. Pyrogenic covered with organic silicon compounds (poly(phenylmethylsiloxane), poly(dimethylsiloxane), vinyl-3-etoxyisilane), and chemically modified with methyl groups (30- and 99 % coating), phosphoric and lactic acids were considered. The processes of partial destruction of organic modifiers and dependence of adsorbed ozone stability on their nature has been found out.

1. Шевченко Ю.М., Слнякова І.Б., Яшина Н.І. // Фармацевт. журн. -1995. -№ 6. -С. 80—85.
2. Біосорбційні методи і препарати в профілактичній та лікувальній практиці: Зб. наук. праць і науково-практ. конф. 13—14 лютого. -Київ, 1997.
3. Шапринський В.О., Бондарчук О.І., Кадошук Т.А. та ін. // Клінічна хірургія. -2002. -№ 11—12. -С. 78—79.
4. Родоман Г.В., Лаберко Л.А., Оболенский В.Н. и др. // Росс. мед. журн. -1999. -№ 4. -С. 32—36.
5. Геращенко І.І., Барило О.С., Осінов В.В. // Мед. хімія. -2005. -7, № 1. -С. 38—41.
6. Ward D.B., Tizaoui C., Slater M.J. // J. Ozone Sci. & Engineering. -2003. -25, № 6. -P. 387—386.
7. Asim K. Guha, Purushottam V. Shanbhag, Kamalesh K. Sirkar et al. // AICHe J. -1995. -41, № 8. -P.

- 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 SiCl₄ [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