

УДК 547.287

Механохимическое взаимодействие диоксида кремния с хелатирующими полифенольными соединениями и получение растворимых молекулярных форм кремния

Е. Г. ШАПОЛОВА^{1,2}, К. Г. КОРОЛЕВ^{1,2}, О. И. ЛОМОВСКИЙ¹¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН, ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: shapolova@solid.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, НОЦ “Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии”, ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090 (Россия)

(Поступила 14.01.10; после доработки 15.02.10)

Аннотация

Механохимическая обработка пирокатехина и природных галлокатехинов с аморфным диоксидом кремния приводит к увеличению скорости растворения диоксида кремния вследствие образования хелатных комплексов. На основе модельных систем предложен механизм взаимодействия полифенолов с диоксидом кремния, включающий взаимодействие гидроксильных групп на поверхности кремнезема с полифенолами и образование поверхностных комплексов. Исходя из предложенного механизма разработана методика направленного гидроксирования поверхности, применение которой приводит к увеличению эффективности процесса.

Ключевые слова: диоксид кремния, пирокатехин, механокомпозит, увеличение скорости растворения, поверхностные комплексы

ВВЕДЕНИЕ

Кремний относится к группе элементов, необходимых для нормального роста и развития организма животных и человека. Так, среднесуточная доза SiO₂ для человека составляет (25.0+19.4) мг. Кремний способствует биосинтезу коллагена, кальцификации костей; участвует в метаболизме фосфора и в липидном обмене; входит в состав эластина кровеносных сосудов, придавая им эластичность и регулируя их проницаемость; улучшает усвоение фосфатов растениями, защищает их от грибковых инфекций [1–5]. Наибольшей биологической эффективностью обладают органические производные ортокремниевой кислоты: ортокремниевые эфиры с белками и полисахаридами, эфиры оксикарбоновых и оксисбензойных кислот, эфиры полифенолов [6].

Кремний образует соединения хелатного типа с кислород- и азотсодержащими органическими соединениями, в которых атом кремния координирован шестью полярными атомами. Для их образования необходимо отсутствие пространственных ограничений и нужная ориентация координированных атомов. Этим требованиям отвечают ароматические соединения, содержащие гидроксильные группы в орто-положении. Такой структурой обладает пирокатехин, в котором гидроксильные группы находятся в плоскости кольца, а расстояние кислород – кислород равно расстоянию между атомами кислорода в структуре с октаэдрической координацией атомов кремния.

Обычно для получения хелатных комплексов кремния с полифенолами используют методы, основанные на взаимодействии реагентов в водных растворах оснований при дли-

тельном нагревании [7–9]. Полифенолы в жидкой фазе легко окисляются и полимеризуются, поэтому актуален поиск методов синтеза, лишенных побочных реакций. В ходе твердофазного механохимического синтеза реагенты и продукты находятся в устойчивой твердой форме, что позволяет предотвратить окисление и потери основных биологически активных компонентов [10].

Разработка простого метода получения соединений кремния, растворяющихся при нормальных условиях и нейтральной среде с образованием мономерных форм диоксида кремния, открывает перспективы создания эффективных препаратов для растениеводства, животноводства и профилактической медицины.

Цель данной работы – экспериментальное изучение механохимических реакций между диоксидом кремния и пирокатехином, моделирующим природные полифенольные соединения, которые содержатся в растениях, торфе, буром угле.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Реактивы и материалы

В работе использовали силикагель для хроматографии фракции 325–200 мкм с удельной поверхностью 290 м²/г, пирокатехин чистотой 99 % (Alfa Aesar), молибдат аммония квалификации “х. ч.” (ГОСТ 3765–78), серную кислоту (“х. ч.”, ГОСТ 4204, “Реахим”), аскорбиновую кислоту (“ч. д. а.”, ГОСТ 4815), щавелевую кислоту (“х. ч.”, ГОСТ 22180–76), ацетат аммония (“ч.”, ГОСТ 3117–78), аммиак (“х. ч.”, ГОСТ 3760–79), силикат натрия (ГОСТ 50418–92), KBr (“ос. ч.”, 22-3, ГОСТ 4160–74), формалин (“х. ч.”, ГОСТ 1625–89, “Реахим”), ацетонитрил (Сорт 1, “Криохром”, РФ), бидистиллированную воду (ГОСТ 6709–72).

Механическая обработка силикагеля с полифенольными соединениями

Механическую обработку проводили в вибрационной мельнице SPEX Mill 8000 (США) и планетарно-центробежной мельнице АГО-2 (ИХТТМ СО РАН, Новосибирск) с водяным охлаждением барабанов. Условия механичес-

кой обработки в АГО-2: частота вращения реакторов 630 мин⁻¹, ускорение рабочих тел 20g. Продолжительность пребывания обрабатываемого материала в зоне воздействия 40–120 с, массовое соотношение реагентов 10 : 1.

Исследование растворения диоксида кремния

Растворение полученных образцов осуществляли в 0.01 М буфере, приготовленном на основе ацетата аммония, при постоянном перемешивании на магнитной мешалке (600 мин⁻¹), гидромодуле 1000 и температуре 25 °С. Величину рН раствора контролировали с помощью ионометра-кондуктометра “Анион-4100”. Через каждые 10–30 мин отбирали пробы, которые центрифугировали в течение 5 мин (7000 мин⁻¹). Супернатант использовали для спектрофотометрического анализа.

Определение содержания растворимых мономерных форм кремния спектрофотометрическим методом

Анализ содержания мономерных форм кремния проводили фотометрическим методом [11] на спектрофотометре UNICO-2800 (США). Проведена оптимизация методики с учетом специфики используемых реагентов и механически активированных образцов. Для устранения побочного действия свободных фенолов, образующих с молибдатом аммония желтые комплексы, выбран формалин. Определено оптимальное время между добавлениями реагентов и выбран двухволновой режим фотометрического определения при длинах волн 810 и 1000 нм, который минимизирует фоновые наложения. При каждом фотометрическом определении одновременно с исследованием растворов проводили калибровку на стандартном растворе, относительно которой и рассчитывалось содержание кремния.

Удельную поверхность образцов определяли по тепловой десорбции аргона на приборе “Сорбиметр М” (“Катакон”, Россия).

ИК-спектры регистрировали на спектрофотометре “Инфралюм-801” (Россия) в диапазоне 400–4000 см⁻¹, в таблетках с KBr (4 мг образца на 540 мг KBr).

ТГА и ДСК проводили на приборе синхронного термоанализа STA 449C Jupiter (фирма Netzsch, Германия). Температура образцов в ходе экспериментов повышалась от 27 до 300 °С в потоке аргона со скоростью нагревания 2 °С/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Отправной точкой исследования было изучение динамики растворения диоксида кремния в присутствии пирокатехина в щелочной среде. Время растворения образцов примерно соответствует продолжительности пребывания веществ в желудочно-кишечном тракте (4–5 ч). Результаты представлены на рис. 1, а.

Видно, что введение пирокатехина позволяет повысить скорость растворения относительно исходного образца, по-видимому, вследствие образования комплексных соединений. Однако необходимые для этого высокие значения pH неприменимы в биологических средах. Среда для растворения образца должна быть слабощелочной или слабокислой ($\text{pH} \leq 8$). В связи с этим в основных экспериментах растворение образцов проводили в буфере при pH 7 – оптимальном значении pH,

совместимом с различными типами биологических тканей. Показано уменьшение скорости растворения диоксида кремния фактически в два раза по сравнению с предыдущим случаем (при pH 9.5). Причем скорость растворения физической смеси пирокатехина и силикагеля мало отличается от скорости растворения исходного силикагеля (см. рис. 1, б). Таким образом, в данном случае не происходит значительного повышения скорости растворения диоксида кремния и образования комплексных соединений кремния.

Осуществлена совместная механохимическая активация силикагеля и пирокатехина. Выбраны оптимальные продолжительность и интенсивность воздействия, при которых, по данным хроматографического анализа, не происходит деградации образцов.

Изучены и оптимизированы процессы, приводящие к образованию твердого механокомпозиата “силикагель – пирокатехин”. Последний представляет собой состоящую из двух фаз гетерогенную систему, свойства которой определяются развитой поверхностью раздела фаз. Физико-химические особенности механокомпозиата определяются избыточной энергией, возникающей в результате межфазного поверхностного взаимодействия и активации исходных фаз. Улучшенные условия для обмена массой между частицами реагентов – одно из важнейших свойств механокомпозиатов. Таким образом, на границе соприкосновения происходит механохимическая активация с частичным превращением фаз.

При добавлении воды к механокомпозиату начинается взаимодействие компонентов, при этом скорость реакции на границе раздела фаз существенно превышает скорость реакции растворенных компонентов. В результате механическая активация силикагеля в присутствии пирокатехина позволяет повысить скорость его растворения при нейтральной реакции среды в 3–5 раз по сравнению с образцами того же силикагеля, подвергнутого механической активации в тех же условиях, но без добавок (рис. 2, а).

Активированный силикагель растворяется в растворе пирокатехина с несколько большей скоростью, нежели в воде (см. рис. 2, а). Однако скорость растворения существенно меньше скорости растворения механокомпозиата “сили-

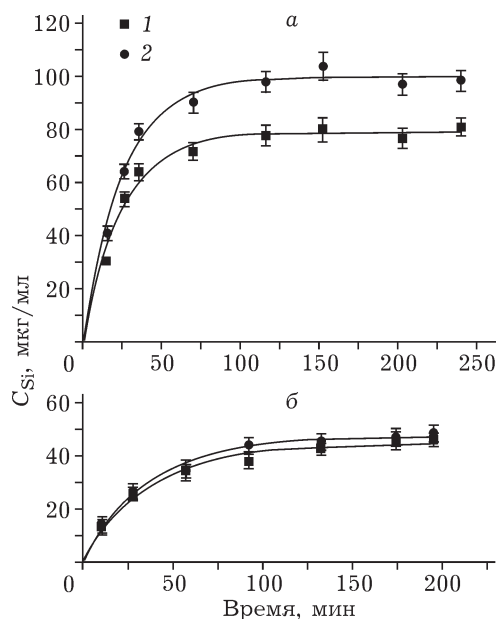


Рис. 1. Динамика растворения исходного силикагеля (1) и силикагеля в растворе пирокатехина (2). Значения pH: 9.5 (а), 7.0 (б).

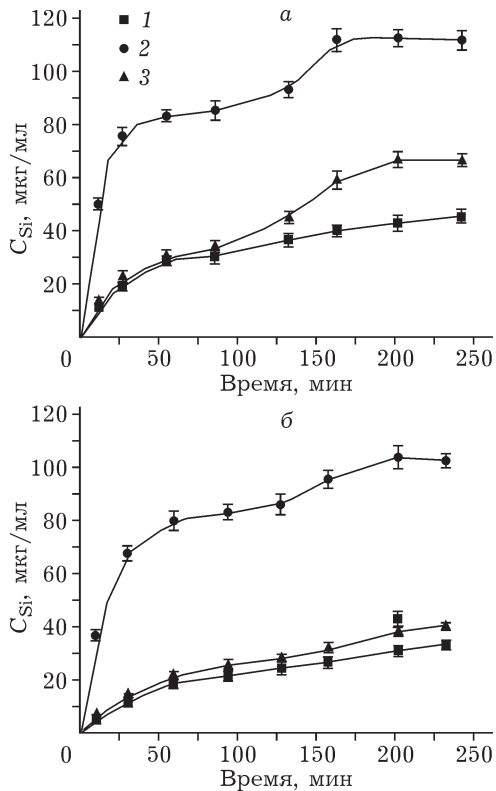


Рис. 2. Динамика растворения активированного силикагеля (1), совместно активированного силикагеля с пирокатехином (2), активированного силикагеля в растворе пирокатехина (3): а – свежеприготовленные системы, б – системы после хранения в твердом виде в течение 14 сут.

кагель – пирокатехин”, особенно на начальных этапах растворения. Данное обстоятельство указывает на возможность взаимодействия диоксида кремния и пирокатехина уже на стадии совместной механической активации.

Известно, что механически активированные образцы способны к релаксации: в зависимости от условий обработки и типа обрабатываемого материала наблюдается “отжиг” дефектов при хранении активированного образца и, как следствие, снижение его реакционной способности. Обсуждаемый эффект может усиливаться под действием внешних факторов: перепада температур, изменения влажности и т. д. Часто процессы релаксации локализуются на поверхности и нивелируют эффект развитой границы раздела.

Для изучения устойчивости полученных препаратов при хранении осуществляли растворение в аналогичных условиях через 14 сут и через месяц после механической обработки. Кривая растворения для механокомпози-

та фактически не изменилась, в то время как скорость растворения активированного силикагеля в воде и в растворе пирокатехина уменьшилась примерно на 30–40 % (см. рис. 2, б).

Таким образом, установлено, что при хранении полученных механокомпозитов не происходит значительного изменения их свойств, в то время как препараты на основе механически обработанного кремнезема без добавок неустойчивы вследствие протекания релаксационных процессов.

Изучение кинетики и механизма взаимодействия в системе “силикагель – пирокатехин” проводилось с целью повышения эффективности процесса.

На кривой растворения механокомпозита (см. рис. 2, а) можно выделить несколько участков. В первые 30–40 мин растворения скорость максимальна, кривая имеет резкий наклон. В последующие 60–80 мин скорость растворения резко снижается: наблюдается излом, кривая растворения параллельна оси времени. На третьем участке вновь происходит увеличение скорости растворения. Такое растворение можно представить как суперпозицию растворения активной и неактивной форм. Видимо, на первом участке быстро растворяется активная форма, после чего кинетика образования продукта определяется ее накоплением.

Возможно, в качестве такой активной формы выступает аморфный диоксид кремния с гидроксильными группами на поверхности, по которым происходит взаимодействие с пирокатехином.

Для изучения роли поверхностных гидроксильных групп в реакции между силикагелем и пирокатехином проводили предварительное гидроксильное покрытие поверхности силикагеля. Образец в смеси с 0,4 % воды обрабатывался в механическом активаторе АГО-2 в течение 80 с. При механической обработке происходит искажение связей Si–O–Si на поверхности, в результате чего возрастает вероятность гидролиза, сопровождаемого образованием групп Si–OH. Далее добавляли пирокатехин и обрабатывали еще 40 с для проведения реакции.

В результате скорость растворения механокомпозита на основе гидроксильрованного

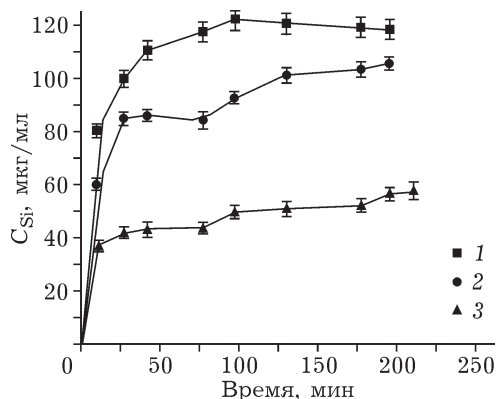


Рис. 3. Динамика растворения силикагеля после механической активации с добавлением воды: 1 – совместно активированные силикагель, пирокатехин и вода (10 : 1 : 0,4), 2 – совместно активированные силикагель и пирокатехин (10 : 1), 3 – совместно активированные прокаленный силикагель и пирокатехин (10 : 1).

диоксида кремния увеличивается относительно скорости растворения механокомпозиата, полученного без предварительного гидроксिलирования. Кривая растворения имеет монотонный характер (рис. 3). Таким образом, практически вся поверхность диоксида кремния становится активной для взаимодействия с пирокатехином.

Прокаливание исходного силикагеля при 300 °С в течение 3 ч приводит к дегидроксилированию поверхности с образованием силоксановых связей, которые инактивируют поверхность. При растворении механокомпозиата на основе пирокатехина и прокаленного диоксида кремния происходит уменьшение скорости растворения и значительное понижение уровня “полочки”, на которую выходит кривая растворения за 4 ч.

Эксперименты с предварительно гидроксिलированными и дегидроксилированными образцами показывают, что гидроксильные группы на поверхности определяют реакционную способность аморфного диоксида кремния при взаимодействии с полифенольными соединениями.

Обнаружено, что гидроксिलирование влияет на скорость растворения только в том случае, если в системе присутствует хелатирующий агент. Об этом свидетельствуют совпадающие кривые растворения для образцов исходного, гидроксिलированного и прокаленного силикагеля. Это связано с тем, растворение диоксида кремния в отсутствие хелатирующих агентов происходит по механизму Айлера [3].

При взаимодействии пирокатехина с гидроксильными группами силикагеля образуются поверхностные комплексы. Транспорт молекул пирокатехина к поверхности силикагеля может осуществляться по газовой или жидкой фазе. По данным ТГА, уже при 80–90 °С наблюдается сублимация пирокатехина. Это позволяет предположить доставку молекул пирокатехина по газовой фазе на свежесформированную поверхность силикагеля в ходе механической обработки. Достаточная температура в локальных областях может достигаться по механизму “горячих областей”.

Транспортировка пирокатехина может происходить и по жидкой фазе при растворении механокомпозиата. В этом случае механокомпозиат играет роль микрореактора, эффективность которого выше за счет сокращения в нем диффузионных путей реагентов.

По данным ИК-спектроскопии, для механокомпозиата на основе гидроксिलированного силикагеля и пирокатехина наблюдается размывание пиков, соответствующих деформационным колебаниям Si–O–Si на частоте 1100 см⁻¹. Этот эффект, как правило, указывает на разупорядочение структуры и образование новых связей, например Si–O–C, деформационные колебания которых расположены в этой же области.

Таким образом, повышение выхода мономерных форм диоксида кремния в раствор может происходить как благодаря активации поверхности гидроксिलированием и увеличению эффективности образования поверхностных комплексов, так и благодаря активации силикагеля и накоплению им избыточной энергии вследствие деформации связей.

ВЫВОДЫ

1. Механохимическая реакция силикагеля с пирокатехином приводит к значительному увеличению скорости растворения диоксида кремния в нейтральной среде.

2. На основе полученных данных предложен механизм взаимодействия пирокатехина с силикагелем, включающий взаимодействие гидроксильных групп на поверхности силикагеля с пирокатехином и образование поверхностных комплексов.

3. Исходя из предложенного механизма выбрана методика направленной модификации поверхности, применение которой позволяет повысить эффективность процесса и скорость растворения.

4. При хранении полученных механокомпозиций не происходит значительного изменения их свойств, в то время как препараты на основе механически обработанного кремнезема неустойчивы.

Работа выполнена при поддержке гранта CRDF ROX0-008-NO-06.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Carlisle E. M. // *Science*. 1970. Vol. 167. P. 179–280.
- 2 Schwartz K. // *Nature*. 1972. Vol. 239. P. 333–334.
- 3 Айлер Р. *Химия кремнезема* / пер. с англ. М.: Мир, 1982. Т. 1, 2.
- 4 Воронков М. Г., Кузнецов И. Г. *Кремний в живой природе*. Новосибирск: Наука, 1984. 157 с.
- 5 Колесников М. П. // *Усп. биол. химии*. 2001. № 41. С. 301–332.
- 6 Van Dyck K. // *Fresenius J. Anal. Chem.* 1999. Vol. 363. P. 541–544.
- 7 Rosenheim A., Raibmann B., Schendel G. // *Anorg. Allg. Chem.* 1931. Vol. 196. P. 160–176.
- 8 Dennis W., Barnum K. // *Inorg. Chem.* 1972. Vol. 11. P. 1424–29.
- 9 Nakamichi Yamasaki, Yi Wana. // *Chem. Soc. Jpn.* 1995. No. 9. P. 746–748.
- 10 Ломовский О. И., Болдырев В. В. *Механохимия в решении экологических задач*. Новосибирск: ГПИТБ СО РАН, 2006. 221 с.
- 11 Мышляева Л. В., Краснощеков В. В. *Аналитическая химия кремния*. М.: Наука, 1972. 201 с.