

УДК 541.18.053+543.42

Механохимическое взаимодействие диоксида кремния с органическими кислотами

И. А. ВОРСИНА, Т. Ф. ГРИГОРЬЕВА, А. П. БАРИНОВА, Н. З. ЛЯХОВ

*Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)**E-mail: grig@solid.nsc.ru*

(Поступила 07.04.11; после доработки 31.05.11)

Аннотация

Методом ИК-спектроскопии исследовано взаимодействие аморфного оксида кремния (аэросила) с органическими кислотами в процессе механической активации в высокоэнергетической шаровой мельнице. Показано, что мономерные молекулы одно-, многоосновных и ароматических кислот связываются с аэросилом через молекулы абсорбционной воды: аэросил – абсорбционная вода – кислота. Молекулы воды образуют достаточно прочные водородные связи с основными поверхностными центрами аэросила и с гидроксильными карбоксильными группами мономерных молекул кислоты. В механохимическом взаимодействии с аэросилом гидроксикислот, в том числе ароматических, и аминокислот участвуют как основные, так и кислотные поверхностные центры носителя.

Ключевые слова: механохимическая активация, механохимическое взаимодействие, органические кислоты, диоксид кремния

ВВЕДЕНИЕ

Диоксид кремния SiO_2 – перспективный материал для формирования композитных структур органической и неорганической природы. В то же время известно немного работ в этом направлении, хотя еще в 1959 г. был установлен факт образования парамагнитных центров, способных вступать в химические реакции, на поверхности кварца после его механоактивации (МА) в инертной атмосфере [1]. Именно благодаря образованию таких активных поверхностных центров кислотного и основного характера возможны механохимические реакции, например, в системах: $\text{Me}(\text{OH})_n + \text{SiO}_2$ [2–6]. При этом в смесях с гидратированным диоксидом кремния [7] такие реакции протекают быстро. Работ, посвященных исследованиям механохимических реакций органическое вещество – диоксид кремния, в литературе значительно меньше. Так, авторами [8] показано, что фенилаланин в процессе совместной МА с раз-

личными неорганическими порошками, в том числе и с SiO_2 , покрывает тонким слоем поверхность высокодисперсных частиц этих порошков, предотвращая их агрегацию и агломерацию. Исследованы кислотность и основность поверхности используемых неорганических порошков после МА. В частности, для SiO_2 установлено наличие на поверхности кислотных и небольшого количества основных центров. На основании данных ИК-спектроскопии авторы [8] предположили, что группы COO^- фенилаланина механохимически взаимодействуют с кислотными центрами, а группы NH_3^+ – с основными центрами на поверхности неорганических порошков, образуя механокомпози́ты. Полученные результаты, несомненно, представляют интерес с точки зрения модифицирования поверхности неорганических порошков и получения новых материалов на их основе.

Методами ИК-спектроскопии диффузного отражения в области валентных колебаний

(v) ОН-групп и ЯМР (по протону) установлено [9], что в процессе совместной МА индометацина (ИМ) с SiO_2 происходит механохимическая реакция дегидратации вследствие химической (кислотно-основной) реакции между силанольными группами SiO_2 и карбоксильными группами ИМ с формированием механокомпозита ИМ/ SiO_2 . Процесс совместной МА, согласно данным метода ЭПР, сопровождается переносом заряда и приводит к образованию на поверхности композита мостиковой связи Si-O-C по схеме

$$-\text{COOH} + -\text{SiOH} \rightarrow \text{Si-O-C} + \text{H}_2\text{O}$$

а также к взаимодействию метокси- и карбоксильных групп ИМ с наведенными свободными связями на поверхности SiO_2 . Этот перенос заряда, по мнению авторов [9], находится в соответствии с правилом уравнивания электроотрицательностей и подтверждается данными рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Однако авторы [9] приводят только ИК-спектры диффузного отражения в области $4000-3000 \text{ см}^{-1}$, свидетельствующие об участии в реакции дегидратации силанольных групп SiO_2 и карбоксильных групп ИМ. ИК-спектров в области $1800-1100 \text{ см}^{-1}$, которые, с одной стороны, указывали бы на образование связей Si-O-C , а с другой – служили подтверждением происходящих при этом изменений параметров полос колебаний связей карбоксильных и метоксигрупп, авторы [9] не приводят. В то же время эти данные, на наш взгляд, необходимы для более полного понимания процессов, происходящих при совместной МА диоксида кремния с ИМ.

На основе диоксида кремния [10] методом механохимической активации получены нанокompозиты труднорастворимых лекарственных веществ – пироксикама и ИМ. Показана возможность повышения скорости растворения для пироксикама почти в три раза, а для ИМ – в 28 раз. К сожалению, в работе [10] нет данных о характере связей ИМ с SiO_2 в полученном нанокompозите. Однако, если учесть данные авторов [9] о том, что в процессе совместной МА диоксида кремния и ИМ между ними образуется мостиковая связь Si-O-C и происходит взаимодействие кислотных карбонильных и метоксигрупп с индуцированными на поверхности SiO_2 свободными связями, то возникает вопрос, сохраня-

ется ли фармакологическая активность ИМ в таком нанокompозите? Этот вопрос авторами работы [10] не обсуждается.

Получены композиты, в которых биопрепараты иммобилизованы на поверхности наночастиц кремнезема. Выполнены расчеты энергии образования различных комплексов отдельными элементами таких препаратов с активными центрами на поверхности носителя. Характер связи активного вещества с диоксидом кремния в композите не анализировался [11].

Получены композиты комплексов европия (III) с различными органическими веществами с использованием кремнеземной матрицы [12]; установлена химическая связь активного вещества с носителем, т. е. с диоксидом кремния.

В то же время в работе [13] установлено, что ни бензойная кислота, ни бензоат-ион не сорбируются на поверхности прокаленного SiO_2 в процессе их совместной механической активации. Это означает, что каких-либо химических связей между кислотой и прокаленным носителем не образуется. Данный факт объясняется тем, что функциональные группы Si-O и Si-O-Si диоксида кремния являются более слабыми основаниями (даже на поверхности частиц кремнезема после механического воздействия) по сравнению с бензоат-ионом и поэтому не могут выступать в качестве акцепторов протонов бензойной кислоты.

Диоксид кремния представляет собой перспективный носитель для создания композитных биопрепаратов [8–11], поэтому исследования роли воды и характера связей в системе SiO_2 – активное вещество имеют актуальное значение.

Цель данной работы – исследование химического взаимодействия биологически активных органических кислот различной природы с аэросилом (SiO_2) при их совместной механической активации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались аэросил, наноразмерный SiO_2 (<10 нм) и органические кислоты: монокарбоновые (стеариновая $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$, лауриновая $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$), дикарбоновая (янтарная $(\text{CH}_2)_2(\text{COOH})_2$), гидроксикислоты (трехосновная лимонная $(\text{CH}_2\text{COOH})_2\text{C}(\text{OH})\text{COOH}$), ароматические

(бензойная C_6H_5COOH и гидроксикислота салициловая $C_6H_4(OH)COOH$), моноаминокислоты (аминоуксусная (глицин) NH_2CH_2COOH). Все перечисленные органические кислоты являются биологически активными веществами (БАВ) и используются в фармации.

Механическую активацию проводили в шаровой мельнице планетарного типа марки АГО-2 с водяным охлаждением (емкость барабана 250 см^3 , диаметр шаров из шарикоподшипниковой стали 5 мм, загрузка шаров 200 г, навеска образца 4–6 г, частота вращения барабанов вокруг общей оси $\sim 1000\text{ мин}^{-1}$).

ИК-спектры поглощения (ИКС) регистрировали на спектрометрах Specord-75 IR и IFS-66. Образцы к съемке спектров готовили по стандартной методике. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили на дифрактометрах ДРОН-3М и URD-63 (CuK_{α} -излучение).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Механическая активация исходных веществ

Ранее нами было установлено, что МА используемых в эксперименте органических кислот и их солей в энергонапряженной мельнице в течение $\tau_a \leq 10$ мин не приводит к существенным нарушениям их структуры [14–17].

Аэросил (SiO_2) представляет собой порошок белого цвета с частицами сферической или почти сферической формы, обладает высокой абсорбционной способностью, которая определяется его дисперсностью [18]. ИК-спектр поглощения исходного аэросила (рис. 1, а) соответствует ИКС аморфного SiO_2 [19]. Полосы спектра четкие, с максимумами 1100, 800 и 470 см^{-1} , причем первые две полосы соответствуют валентным (ν_3 , ν_1), а третья – деформационным (ν_2) колебаниям SiO_4^- -тетраэдров [19, 20]. Дифрактограмма аэросила имеет асимметричное гало в области малых углов (см. рис. 1, б). Данные ИКС и РФА свидетельствуют о рентгеноаморфной структуре аэросила. Широкая слабая полоса с максимумом $3430\text{--}3440\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям $\nu\text{ OH}$ (H_2O), слабая полоса с максимумом 1640 см^{-1} – колебаниям $\delta\text{ H}_2O$ [21, 22]. Эти полосы в ИКС аэросила (см. рис. 1, а) свидетельствуют о наличии в аэросиле абсорбционной воды. Через

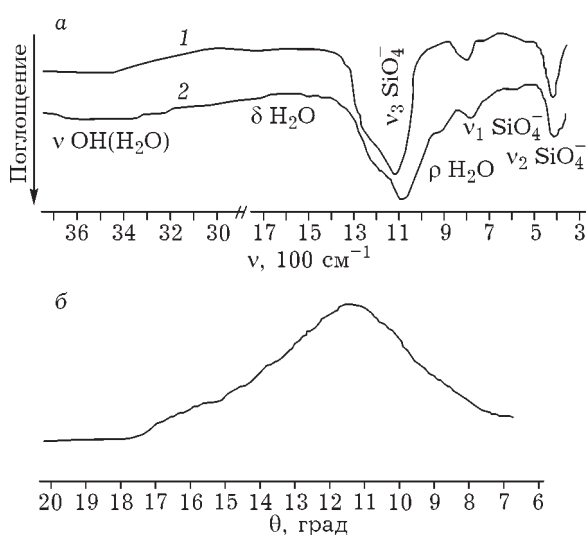


Рис. 1. ИКС (а) и дифрактограмма (б) аэросила до (1) и после МА в течение 5 мин (2).

5 мин МА (см. рис. 1, а, кривая 2) полоса $\nu\text{ OH}$ (H_2O) становится асимметричной и уширяется. Одновременно максимум полосы ν_3 ($O-Si-O$, $Si-O-Si$) колебаний SiO_4^- -тетраэдров смещается в низкочастотную область – $1100 \rightarrow 1080\text{ см}^{-1}$. У полосы появляется “плечо” в области $950\text{--}850\text{ см}^{-1}$. Полоса деформационных колебаний ν_2 также смещается: $470 \rightarrow 460\text{ см}^{-1}$.

Полученные данные свидетельствуют об определенных нарушениях структуры аэросила в процессе его МА и позволяют предположить, что на поверхности активированных образцов аэросила ($\tau_a > 1$ мин) вследствие нарушения его структуры образуются активные центры [1]. Согласно данным авторов [8], на поверхности механоактивированного SiO_2 активные центры имеют кислотный характер и лишь небольшая часть из них – основной. По-видимому, именно эти основные центры могут взаимодействовать с молекулами абсорбционной воды посредством водородных связей. Это подтверждается появлением в спектрах активированных образцов “плеча” у полосы $\nu_3\text{ SiO}_4^-$ в интервале $950\text{--}850\text{ см}^{-1}$, что следует отнести к маятниковым колебаниям молекул воды $\rho\text{ H}_2O$ [21–23], связанных с аэросилом. Одновременно изменяются форма и положение максимумов полос ν и $\delta\text{ OH}$ (H_2O) (см. рис. 1, а, кривая 2).

Механохимическая активация смесей аэросил + органическая кислота

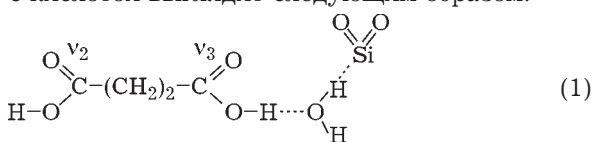
Из данных анализа ИКС (рис. 2–7) и дифрактограмм (см. рис. 2, 3) смесей аэросила с органическими кислотами до и после МА и их сравнения с ИКС и данными РФА аэросила до и после активации (см. рис. 1) следует, что диоксид кремния механохимически взаимодействует с кислотами.

Аэросил + янтарная кислота

Действительно, в ИКС смеси аэросила, например, с двухосновной янтарной кислотой (массовое соотношение аэросил : кислота равно 20 : 1), активированной в течение 3 мин, вместо полосы валентных колебаний карбонильных групп ν_1 C=O димеров исходной кислоты с максимумом 1685 см^{-1} наблюдается две полосы: первая с максимумом 1725 , вторая — широкая, с максимумами ~ 1600 и 1550 см^{-1} (см. рис. 2, а, кривые 1, 3 и 4).

Одновременно полоса с максимумом 1420 см^{-1} [ν C—O— + δ OH (COOH)] [24, 25] заметно уширяется, ее максимум становится менее четким и смещается до $\sim 1445\text{ см}^{-1}$. Исчезает полоса ν OH в области 3400 – 2500 см^{-1} , характеристичная для димерных молекул кислоты [24, 25]. В ИКС смеси после МА в области валентных колебаний OH-групп имеется широкая размытая полоса ~ 3750 – 2800 см^{-1} .

Изменения характеристических полос аэросила при этом аналогичны таковым в ИКС аэросила, активированного при $\tau_a > 1$ мин (см. рис. 1, а и 2, а, кривые 2). Также появляется полоса в области 950 – 850 см^{-1} . Полученные данные позволяют предположить, что в процессе МА смеси происходит разрыв связей в ассоциатах кислоты, и ее мономерные молекулы взаимодействуют посредством водородных связей с молекулами воды, которые, в свою очередь, связаны водородными связями с активными центрами на поверхности аэросила. Предполагаемая схема взаимодействия аэросила с кислотой выглядит следующим образом:



Согласно этой схеме, полосу с максимумом 1725 см^{-1} (см. рис. 2, а, кривая 2) следует отнести к колебаниям ν_2 C=O мономерных молекул кислоты, широкую полосу со слабовыраженными максимумами 1600 и 1550 см^{-1} — к колебаниям (δ H₂O + ν_3 C=O), а полосу с максимумом 1685 см^{-1} — к колебаниям ν_1 C=O исходных димерных молекул кислоты. Полоса, связанная с колебаниями ν C—O—, как и следовало ожидать [24], смещается в направлении, противоположном смещению полосы ν C=O, т. е. $1420 \rightarrow 1445\text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2, а, кривая 2). Широкая размытая полоса в области 3750 – 2800 см^{-1} соответствует валентным ко-

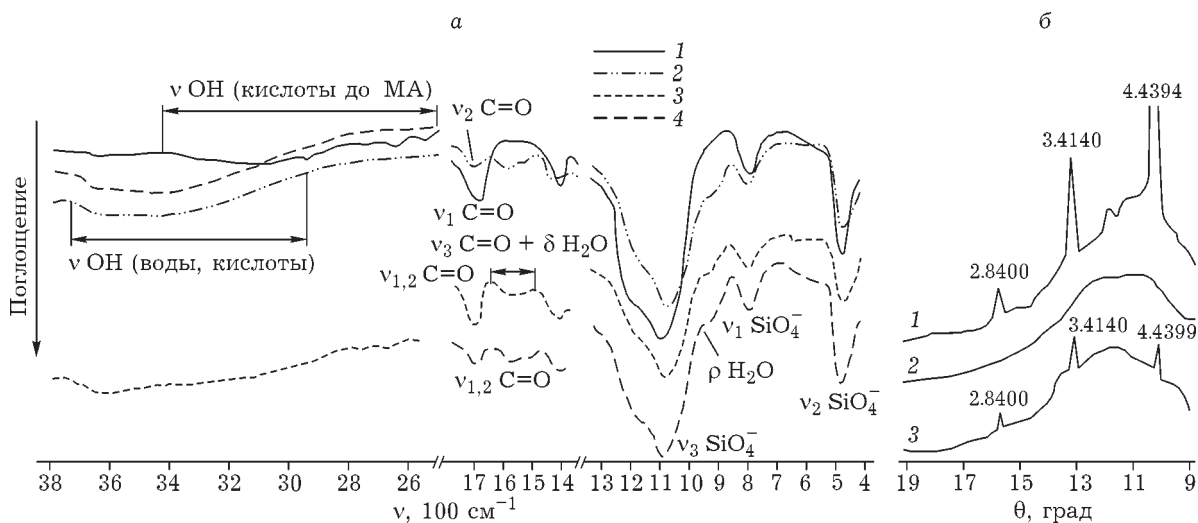


Рис. 2. ИКС (а) и дифрактограммы (б) смесей аэросила с янтарной кислотой до (1) и после МА в течение 3 (2), 5 мин (3), 5 мин МА + 0.5 мл H₂O (4). Массовое соотношение аэросил : кислота = 20 : 1 (1, 2, 4) и 6 : 1 (3, 4).

лебаниям ОН-групп, ν ОН мономерных молекул кислоты и молекул воды, связанных водородными связями (см. рис. 2, а, кривая 2 и схему 1). Этот вывод подтверждают и данные РФА: на рентгенограмме активированной в течение 3 мин смеси отсутствуют рефлекссы, принадлежащие исходной янтарной кислоте (см. рис. 2, б, кривая 2).

Учитывая величину смещения полосы колебаний ν С=О, можно полагать, что образующиеся водородные связи между молекулами воды и мономерными молекулами кислоты достаточно прочные.

Следует отметить, что в ИКС смесей аэросила с янтарной кислотой с массовым соотношением менее 20 : 1 после МА в течение $\tau_a \geq 5$ мин сохраняются полосы, принадлежащие димерным молекулам кислоты. Так, например, при массовом соотношении 6 : 1 полоса ν_2 С=О мономера кислоты асимметрична и имеет максимум не 1725 , а 1720 см^{-1} , и “плечо” $\sim 1700 \text{ см}^{-1}$ за счет колебаний групп С=О димерных молекул кислоты ν_1 С=О (см. рис. 2, а, кривая 3). В области валентных колебаний групп ОН ($3000\text{--}2500 \text{ см}^{-1}$) имеются хотя и слабые, но четкие максимумы, характерные для ν ОН димерных молекул янтарной кислоты. На дифрактограмме образца также сохраняются рефлекссы исходной янтарной кислоты (см. рис. 2, б, кривая 3). Мы полагаем, что наличие в ИКС и дифрактограммах полос димерных молекул кислоты свидетельствует о недостатке активных центров основного характера на поверхности аэросила для связывания большего количества кислоты. Добавление воды к смеси аэросил + ян-

тарная кислота с массовым соотношением 6 : 1 в количестве 0.5 мл не приводит к изменению ситуации: в ИКС продукта МА сохраняются полосы димерных молекул кислоты. Эти результаты дополнительно подтверждают наше предположение об участии только основных поверхностных центров аэросила в механохимическом взаимодействии с янтарной кислотой. Необходимое условие для полноты протекания реакции состоит в том, что массовое соотношение аэросил : янтарная кислота должно превышать 6 : 1.

Аэросил + одноосновные кислоты

Подобным образом происходит взаимодействие при совместной МА аэросила с предельными одноосновными стеариновой (HSt) и лауриновой (HL) кислотами. Например, для стеариновой кислоты (см. рис. 3, а, кривые 1, 2) это взаимодействие так же четко наблюдается лишь при массовом соотношении аэросил : кислота $\leq 20 : 1$. По-видимому, водородные связи мономерных молекул кислоты с молекулами абсорбционной воды (см. схему 1) более слабые, чем в случае с янтарной кислотой.

Действительно, в ИРС активированной смеси HSt + SiO₂ широкая полоса (δ H₂O + ν_3 С=О) смещена в высокочастотную область до $1620\text{--}1590 \text{ см}^{-1}$, а полоса ν_3 SiO₄⁻ имеет максимум при 1085 см^{-1} . В продукте МА аэросил/стеариновая кислота максимум ν_3 SiO₄⁻ наблюдается при 1070 см^{-1} , а максимумы суммарной полосы (δ H₂O + ν_3 С=О) – при 1600 и 1550 см^{-1} .

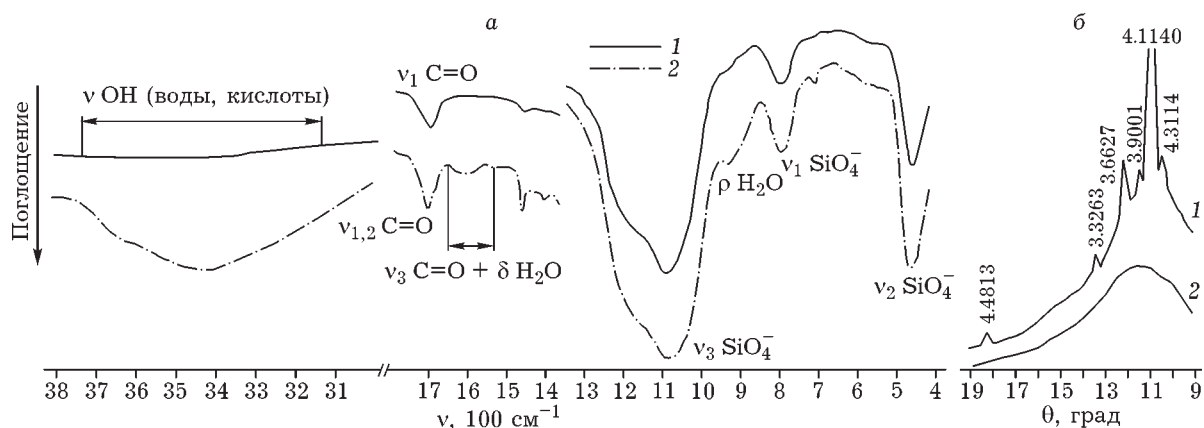


Рис. 3. ИКС (а) и дифрактограммы (б) смесей аэросила со стеариновой кислотой до (1) и после МА в течение 9 мин (2). Массовое соотношение аэросил : кислота = 20 : 1.

На дифрактограмме смеси аэросил + HSt (в массовом соотношении 20 : 1), активированной в течение 7 мин, рефлексы кислоты отсутствуют (см. рис. 3, б, кривая 2).

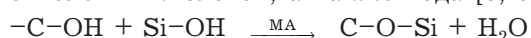
На участие абсорбционной воды в механохимическом взаимодействии аэросила с одно- и многоосновными предельными кислотами (см. схему 1) указывает тот факт, что ИКС композитов, образующихся в процессе МА, после выдержки при 155–160 °С в течение 3 ч остаются неизменными.

Аэросил + гидроксикислоты

Механоактивация смеси аэросила с трехосновной гидроксикислотой, например с лимонной, также приводит к образованию химической связи между ее компонентами. Действительно, в ИКС активированной смеси аэросил + лимонная кислота наблюдаются изменения полос диоксида кремния и кислоты (см. рис. 4).

Исчезают полосы валентных колебаний групп OH карбоксильных и гидроксигрупп ($3700\text{--}2900\text{ см}^{-1}$); появляются полосы с максимумом 1725 см^{-1} – $\nu_2\text{ C=O}$, а также в областях $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ – ($\delta\text{ H}_2\text{O} + \nu_3\text{ C=O}$) и $950\text{--}850\text{ см}^{-1}$ – $\rho\text{ H}_2\text{O}$. В ИКС неактивированной смеси полоса $\nu_1\text{ C=O}$ лимонной кислоты до МА имеет два максимума (1710 и 1750 см^{-1}), принадлежащие колебаниям $\nu\text{ C=O}$ ассоциатов кислоты и карбоксильных групп, не участ-

вующих в образовании ассоциатов, соответственно. На дифрактограммах активированной смеси отсутствуют рефлексы лимонной кислоты. Полученные данные позволяют предположить, что в механохимическом взаимодействии в системе аэросил + лимонная кислота участвуют не только OH-группы карбоксиллов, но и гидроксигруппы кислоты, взаимодействующие с кислотными центрами на поверхности аэросила [8]. В результате образуется мостиковая связь между носителем и кислотой, а также вода [8, 9]:



Лимонная кислота с аэросилом механохимически может взаимодействовать при массовом соотношении диоксид : кислота = 3 : 1, что связано, по-видимому, с возможным участием в этом взаимодействии и гидроксигрупп кислоты.

Аэросил + ароматические кислоты

Одноосновные кислоты. В ИКС активированных смесей аэросила с бензойной кислотой при массовом соотношении 20 : 1 (см. рис. 5) изменения параметров полос колебаний SiO_4^- аналогичны изменениям в ИКС рассмотренных выше смесей (см. рис. 2–4). Также появляется полоса $\rho\text{ H}_2\text{O}$ ($950\text{--}850\text{ см}^{-1}$); полоса $\nu_1\text{ C=O}$ заметно уширяется, становится асим-

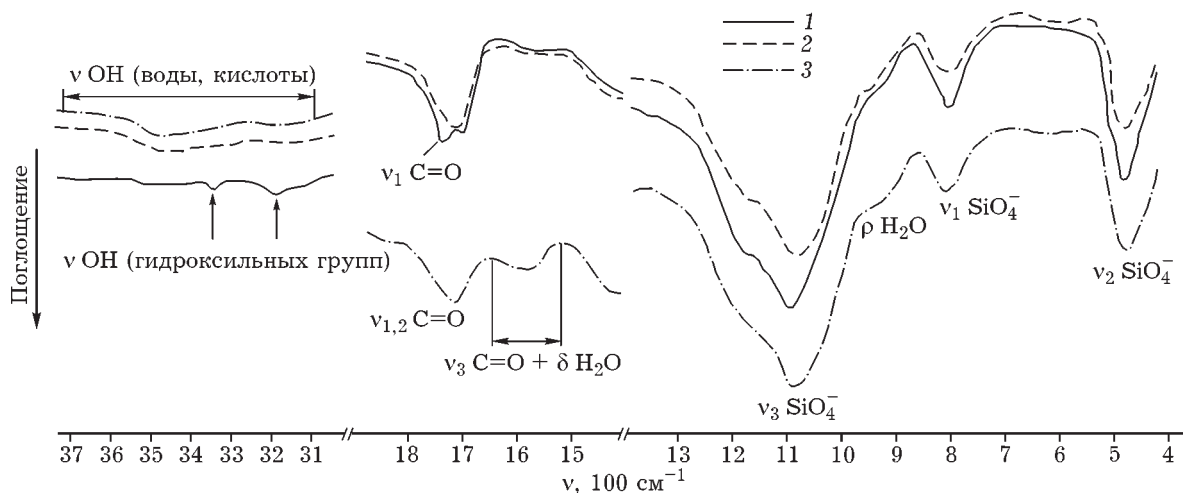


Рис. 4. ИКС смесей аэросила с лимонной кислотой после МА в течение 0.5 (1), 3 (2) и 5 мин (3). Массовое соотношение аэросил : кислота = 3 : 1.

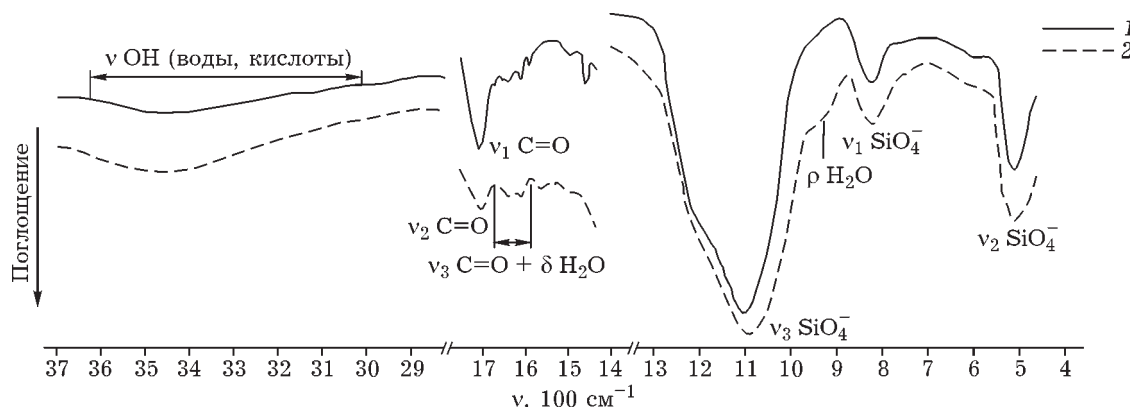


Рис. 5. ИКС смесей аэросила с бензойной кислотой до (1) и после МА в течение 3 мин (2). Массовое соотношение аэросил : кислота = 20 : 1.

метричной, изменяется характер поглощения в областях $3750\text{--}2400\text{ см}^{-1}$ – колебания $\nu\text{ OH}$, воды и бензойной кислоты. Однако эти изменения менее четкие, возможно, из-за наличия в области $1650\text{--}1430\text{ см}^{-1}$ пяти полос плоскостных колебаний скелета $\nu\text{ C=C}$ [24, 25], одна из которых смещается в низкочастотную область ($1585 \rightarrow 1560\text{ см}^{-1}$), поскольку положение полосы зависит от типа заместителей. Эти факты, в том числе смещение одной из полос $\nu\text{ C=C}$, могут свидетельствовать о наличии механохимического взаимодействия аэросила с бензойной кислотой в ходе совместной МА. На это указывают и данные РФА: на рентгенограмме композита аэросил/бензойная кислота отсутствуют рефлексы кислоты.

Такое взаимодействие в системе SiO_2 + бензойная кислота, согласно данным авторов [13], невозможно в случае прокаленного SiO_2 . Нами использован непрокаленный аэросил, а следовательно, именно вода служит связующим звеном в механокомпозите аэросил/бензойная кислота.

Ароматические гидроксикислоты. Механохимическое взаимодействие аэросила с салициловой кислотой существенно отличается от его взаимодействия с бензойной кислотой, поскольку ароматические гидроксикислоты по химическим свойствам могут проявлять себя и как одноосновные кислоты, и как одноатомные спирты.

Действительно, из анализа ИКС (см. рис. 6) следует, что после МА смеси салициловой

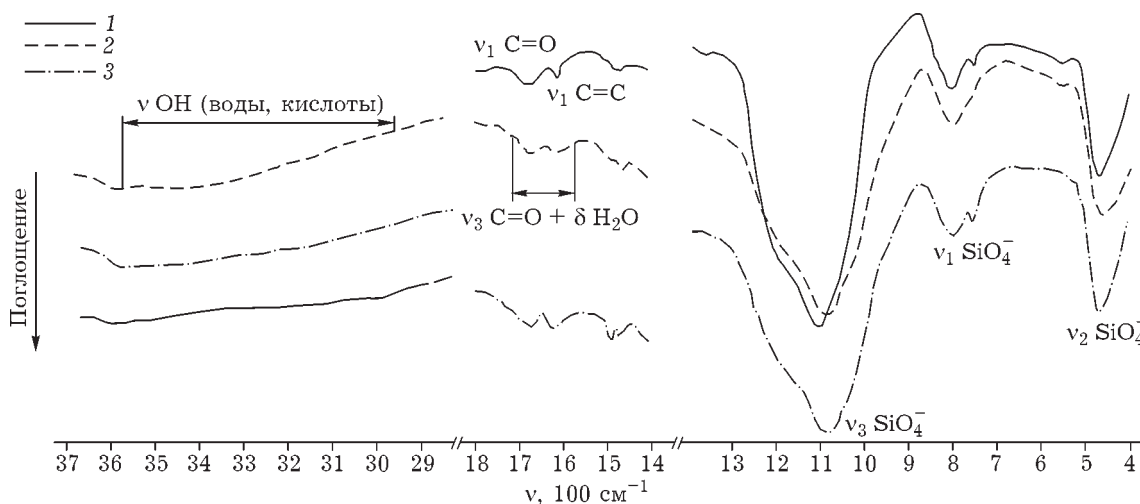


Рис. 6. ИКС смесей аэросила с салициловой кислотой до (1) и после МА в течение 3 (2), 5 мин (3). Массовое соотношение аэросил : кислота = 14 : 1 (1, 2) и 7.5 : 1 (3).

кислоты с аэросилом (в массовом соотношении 14 : 1) в течение 1 мин интенсивность полосы при 1665 см^{-1} (ν_1 C=O карбоксильных групп кислоты) заметно уменьшается; полоса уширяется, а максимум ее становится размытым. В области $1650\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ вместо узкой полосы ν C=C (1615 см^{-1}) [24, 25] появляется широкая полоса с двумя максимумами: ~ 1615 и 1595 см^{-1} (более четкий). Как и в случае смеси аэросила с одно- и многоосновными кислотами, в ИКС такой смеси наблюдается смещение полос ν_1, ν_2, ν_3 SiO_4^- . Однако, в отличие от рассмотренных выше примеров, полоса ρ H_2O в виде “плеча” полосы ν_3 SiO_4^- в области $850\text{--}950\text{ см}^{-1}$ едва заметна (см. рис. 6). Таким образом, учитывая особенности химических свойств ароматических гидроксикислот, можно предположить, что в механохимическом взаимодействии с аэросилом участвуют и карбоксильные группы, и фенольные гидроксилы салициловой кислоты. Фенольные (спиртовые) гидроксилы кислот, как и гидроксигруппы гидроксикислот, механохимически взаимодействуют с кислотными центрами на поверхности SiO_2 , образуя воду. Карбоксильные группы кислоты взаимодействуют с аэросилом в процессе МА подобно взаимодействию одно- и многоосновных кислот (см. схему 1), т. е. посредством водородных связей между гидроксильными карбоксильных групп мономерных молекул кислоты и молекулами воды, связанными, в свою очередь, достаточно проч-

ными водородными связями с основными центрами на поверхности аэросила. Положение максимума полосы ν C=C (1615 см^{-1}) в ИКС ароматических соединений зависит от наличия и природы заместителей [24, 25]. Именно поэтому в ИКС продукта МА смеси аэросил + салициловая кислота максимум полосы ν C=C смещается в низкочастотную область: $1615 \rightarrow 1595\text{ см}^{-1}$. На дифрактограмме активированной смеси аэросила с кислотой рефлексы кислоты отсутствуют.

Аэросил + моноаминокислоты

Изменения характеристических полос аэросила в ИКС активированных смесей аэросила, например, с глицином после МА аналогичны таковым в ИКС рассмотренных нами активированных систем. Так, в ИКС смеси SiO_2 + глицин в массовом соотношении 8 : 1 (см. рис. 7) после МА в течение 3 мин исчезают полосы, характерные для валентных и деформационных колебаний групп NH_3^+ — области $3400\text{--}2300$, $2200\text{--}2050$ и $1550\text{--}1450\text{ см}^{-1}$ соответственно, а также полоса ν_{as} COO^- ($1700\text{--}1550\text{ см}^{-1}$) [24, 25]. Вместо указанных полос появляются следующие полосы: широкая диффузная с едва заметными максимумами 3650 и 3250 см^{-1} в области $3700\text{--}2700\text{ см}^{-1}$ и широкая с максимумом 1635 см^{-1} . Однако, в отличие от ИКС активированных

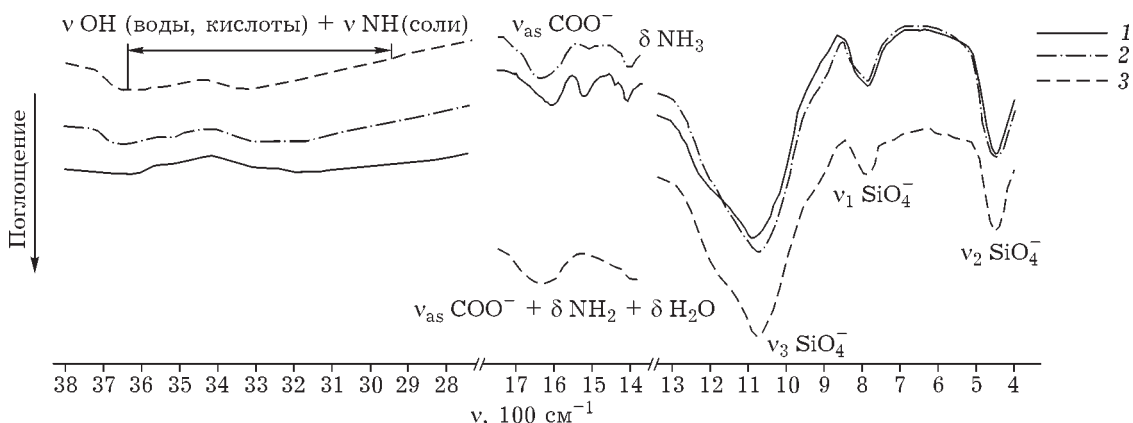


Рис. 7. ИКС смеси аэросила с аминокислотой до (1) и после МА в течение 3 (2), 5 мин (3). Массовое соотношение аэросил : кислота = 8 : 1.

смесей аэросила с ароматическими кислотами, в данном случае полоса вне плоскостных деформационных колебаний ρ H₂O “связанной” воды практически незаметна (см. рис. 7, область 950–850 см⁻¹).

Подобные изменения полос, принадлежащих колебаниям групп NH₃⁺ и COO⁻ аминокислот, наблюдали авторы [26] при изучении МА лейцина с тальком и фенилаланина с каолином, тальком, SiO₂ и α -, γ -Al₂O₃ [8]. Они предположили, что лейцин и фенилаланин в продуктах активации находятся в состоянии NH₂CHRCOO⁻, причем атомы азота, и кислорода связаны с носителем. На основании изложенного, а также учитывая тот факт, что в ИКС активированных смесей аэросил + глицин полоса ρ H₂O молекул воды, связанных с диоксидом, практически отсутствует, мы полагаем, что взаимодействие аэросила с глицином происходит без участия молекул воды. При этом в образующемся композиционном материале аминокислоты взаимодействуют с основными центрами на поверхности носителя, а карбоксильные группы взаимодействуют с его кислотными центрами.

В ИКС смеси глицин + аэросил после МА полоса в области 3700–2700 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям групп NH₂ молекул воды, возможно, связанных с анионом глицина и аэросилом [21, 24, 26]. Полосу с максимумом 1635 см⁻¹ следует отнести к нескольким колебаниям: антисимметричным валентным колебаниям групп COO⁻ глицина [24, 25], молекул воды [21–23] и деформационным колебаниям групп NH₂ [24, 25]. Перекрывание этих полос не позволяет определить положение каждой из них. На дифрактограммах таких образцов отсутствуют рефлексы аминокислотной кислоты.

ВЫВОДЫ

1. Методами ИКС и РФА изучено механохимическое взаимодействие непрокаленного аэросила с биологически активными органическими кислотами и установлено образование химической связи между компонентами композиционных материалов аэросил/БАВ.

2. Показано, что в случае одно-, многоосновных и ароматических кислот молекулы абсорбционной воды аэросила служат связующим звеном между носителем и мономерными молекулами кислот: аэросил – абсорбционная вода – кислота. Молекулы воды образуют водородные связи с основными поверхностными центрами аэросила и с гидроксильными карбоксильными группами мономерных молекул кислоты. Водородные связи кислоты с водой достаточно прочные.

3. В случае гидроксикислот, в том числе и ароматических, в процессе их механохимического взаимодействия с аэросилом участвуют как основные, так и кислотные поверхностные центры аэросила: гидроксигруппы (фенольные) взаимодействуют с кислотными центрами, а гидроксильные карбоксильные группы, как и гидроксильные группы COOH кислот, образуют водородные связи с молекулами абсорбционной воды, связанными водородными связями с основными центрами на поверхности аэросила.

4. Установлено, что аминокислоты глицина частично депротонируются при взаимодействии с основными активными центрами аэросила на его поверхности, а группы COO⁻ взаимодействуют с его кислотными центрами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Бутягин П. Ю., Берлин А. А., Калмансон А. Э., Блюменфельд Л. А. // *Высокомолекулярные соединения*. 1959. Т. 1, № 6. С. 865–869.
- 2 Isobe T., Senna M. // *Сиб. хим. журн.* 1991. Вып. 5. С. 25–31.
- 3 Liao J., Senna M. // *Thermochim. Acta.* 1992. Vol. 210, No. 1. P. 89–102.
- 4 Watanabe T., Liao J., Senna M. // *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 115, No. 2. P. 390–394.
- 5 Косова Н. В., Девяткина Е. Т., Аввакумов Е. Г. // *Докл. РАН.* 1996. Т. 347, № 4. С. 489–492.
- 6 Косова Н. В., Девяткина Е. Т., Аввакумов Е. Г., Денисова Т. А., Журавлев Н. А., Асанов И. П. // *Химия уст. разв.* 1998. Т. 6, № 2. С. 127–130.
- 7 Avvakumov E., Senna M., Kosova N. *Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies.* Boston–Dresden–London: Kluwer Acad. Publ., 2001. 340 p.
- 8 Ikekawa A., Hayakawa S. // *Сиб. хим. журн.* 1991. Вып. 5. С. 19–24.
- 9 Watanabe T., Hasegawa S., Wakiyama N., Usui F., Kusai A., Isobe T., Senna M. // *J. Solid State Chem.* 2002. Vol. 164, No. 1. P. 27–33.
- 10 Шахтшнейдер Т. П., Мызь С. А., Михайленко М. А., Медведева А. С., Болдырев В. В. // *Сб. тр. науч.-практ.*

- конф. с междунар. участием “Нанотехнологии и наноматериалы для биологии и медицины”. Новосибирск, 2007. ч. I. С. 150–157.
- 11 Цендра О. М., Лобанов В. В., Гребенюк А. Г. // Материалы Первой междунар. науч. конф. “Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина”. Минск, 2008. Минск: Белорусская наука, 2008. С. 619–620.
 - 12 Здравков А. В., Никоноров Н. В., Асеев В. А., Химич Н. Н. // Материалы Первой междунар. науч. конф. “Наноструктурные материалы – 2008: Беларусь – Россия – Украина”. Минск, 2008. Минск: Белорусская наука, 2008. С. 667.
 - 13 Yariv S., Birnie A. C., Farmer V. C., Mitchell B. D. // *Chem. Ind.* 1967. P. 1744–1745.
 - 14 Григорьева Т. Ф., Ворсина И. А., Барина А. П., Болдырев В. В. // *Неорган. материалы.* 1996. Т. 32, № 2. С. 214–220.
 - 15 Григорьева Т. Ф., Ворсина И. А., Барина А. П., Ляхов Н. З. // *Неорган. материалы.* 1997. Т. 33, № 8. С. 998–1000.
 - 16 Ворсина И. А., Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ляхов Н. З. // *Химия уст. разв.* 2000. Т. 8, № 6. С. 783–788.
 - 17 Ворсина И. А., Григорьева Т. Ф., Барина А. П., Ляхов Н. З. // *Химия уст. разв.* 2000. Т. 8, № 6. С. 679–684.
 - 18 Самуйлова Л. В., Пучкова Т. В. *Косметическая химия.* ч. 1. М.: Школа косметических химиков, 2005. 300 с.
 - 19 Плюснина И. И. *Инфракрасные спектры минералов.* М.: Изд-во МГУ, 1977. 175 с.
 - 20 Накамото К. *Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений.* М.: Мир, 1966. 411 с.
 - 21 Юхневич Г. В. *Инфракрасная спектроскопия воды.* М.: Наука, 1973. 208 с.
 - 22 Эйзенберг Д., Каузмэн В. *Структура и свойства воды.* Л.: Гидрометеиздат, 1975. 280 с.
 - 23 Баличева Т. Г., Лобанова О. А. *Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений.* Л.: Изд-во ЛГУ, 1983. 117 с.
 - 24 Беллами Л. *Инфракрасные спектры сложных молекул.* М.: Изд-во иностр. лит., 1963. 590 с.
 - 25 Socrates G. *Infrared Characteristic Group Frequencies.* New York etc.: John Wiley&Sons, 1980. 226 p.
 - 26 Ikekawa A., Hayakawa S. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1984. Vol. 57, No. 5. P. 889–890.