

Н.С.Настасієнко, Н.П.Галаган, В.О.Покровський

ДОСЛІДЖЕННЯ БУДОВИ АДСОРБЦІЙНОГО ШАРУ ПОЛІОЛІВ НА ПОВЕРХНІ ВИСОКОДИСПЕРСНОГО КРЕМНЕЗЕМУ МЕТОДАМИ ТПД МС ТА ІЧ-СПЕКТРОСКОПІЇ

Здійснено модифікування високодисперсного кремнезему (ВДК) сорбітом, манітом та ксилітом методом імпрегнації, а також сорбіту методом адсорбції з водного середовища. Отримані ІЧ-спектри кремнеземів, модифікованих поліолами, свідчать про участь силанольних груп кремнезему в утворенні водневих зв'язків з поліолами. Наявність незбурених ОН-груп поверхні кремнезему (3750 см^{-1}) при концентрації поліолів на поверхні більшій, ніж силанольних груп, свідчить про формування асоціатів сорбіту на поверхні. Методом ТПД МС виявлено різницю в термічному розкладі поліолів у конденсованому стані та іммобілізованих на поверхні кремнезему. Встановлено, що десорбція поліолів відбувається в дві стадії. Термічний розклад сорбіту, іммобілізованого на поверхні кремнезему, супроводжується виділенням фрагменту з масою 110 а.о.м.

ВСТУП. ВДК та матеріали на їх основі можуть бути компонентами кріосередовищ для репродуктивних клітин [1, 2]. Відомо [3, 4], що структурними фрагментами рецепторів клітинної поверхні є вуглеводи. Модифікування поверхні ВДК поліолами ксилітом, сорбітом та манітом, відомих своїми кріозахисними властивостями, підвищить його біосумісність з клітинною суспензією за рахунок забезпечення хімічної спорідненості до мембрани клітин. Оскільки відомо, що моноцукри, похідними яких є поліоли, не адсорбуються на поверхні кремнезему [5—7], то в якості методів модифікування, крім адсорбції, можна також використовувати імпрегнацію, яка дозволяє нанести на поверхню кремнезему задану кількість модифікатора і є менш трудомістка. Дія модифікованих кремнеземів на клітини залежатиме від будови адсорбційного шару поліолів. Поєднання аналізу адсорбційних даних, результатів ІЧ-спектрального та ТПД МС-дослідження ВДК, модифікованих поліолами, яке часто використовується для вивчення адсорбованих біомолекул на кремнеземі [8—10], дозволить визначити будову адсорбційного шару поліолів на поверхні кремнезему.

Мета роботи — дослідження фізико-хімічних властивостей ВДК, модифікованих поліолами, за допомогою адсорбції та імпрегнації.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. Використовували аморфний пірогенний високодисперсний кремнезем — аеросил марки А-300 (Дослідно-експериментальний завод Інституту хімії поверхні НАН України, Калуш, Україна), попе-

редньо прогрітий при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Питома поверхня ВДК, визначена методом низькотемпературної десорбції аргону [11], становила $266\text{ м}^2/\text{г}$. В якості поліолів застосовували ксиліт (фармацевтичний, “Малахіт”, Україна), сорбіт (фармацевтичний, ВАТ “ІСН Макробиофарм”, Росія) та маніт (фармацевтичний, Китай).

Метод адсорбції. Розчини сорбіту, ксиліту та маніту одержували шляхом розчинення точних наважок у воді та наступного розведення до необхідної концентрації.

Концентрацію поліолів визначали за допомогою фотоколориметричного методу [12], використовуючи фотоелектроколориметр марки КФК-2. На першому етапі розчин поліолу змішували з розчином біхромату калію в сірчаній кислоті (суміш 1 частини насиченого розчину двохромово-кислого калію з 6 частинами концентрованої сірчаної кислоти) в співвідношенні 1:1 і нагрівали на киплячій водяній бані протягом однієї хвилини. При цьому хром переходив із шестивалентної в трьохвалентну форму і давав зелене забарвлення. Після чого розчин колориметрували при 440 нм і порівнювали отримані результати з калібрувальною кривою та знаходили рівноважну концентрацію поліолу в розчині.

Адсорбцію поліолів проводили в статичних умовах при кімнатній температурі. У пробірці з наважками ВДК по 100 мг додавали по 10 мл розчину поліолу з певною концентрацією і отриману суміш перемішували протягом 0.5 год . Після цього суміш центрифугували при 4000 об/хв протягом 15 хв . Величину адсорбції (А) визнача-

ли за різницею концентрацій поліолу в розчині перед та після взаємодії з кремнеземом: $A = ((C_0 - C_p)V)/m$, де C_0 та C_p — вихідна та рівноважна концентрація поліолу в розчині відповідно, V — об'єм розчину.

Для кількісного обрахунку початкової ділянки ізотерми типу S3 використовували лінеаризоване рівняння Фрумкіна [13]:

$$\ln(\Theta/(C_p(1-\Theta))) = 2a\Theta + \ln B,$$

де B — адсорбційна стала; a — атракційна стала, значення якої визначається енергією взаємодії типу молекула-молекула; C_p — рівноважна концентрація сорбіту в розчині. Ступінь заповнення Θ оцінювали за формулою $\Theta = A/A_\infty$, де A — кількість адсорбованої речовини; A_∞ — ємність моношару, яку встановлювали графічно за величиною плато на ізотермі адсорбції [13].

Вільну енергію адсорбції визначали за рівнянням:

$$-\Delta G = -RT \ln(B/0.0018).$$

Адсорбційну площу сорбіту розраховували за формулою [14]: $\omega = S_{\text{пит}}/A_\infty N_A$, де $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро; $S_{\text{пит}}$ — питома поверхня кремнезему. Концентрацію сорбіту на поверхні кремнезему при рН 7 обчислювали за рівнянням [14]: $\alpha = A_\infty/S_{\text{пит}}$.

Дослідження адсорбції поліолів на кремнеземі проводили в області концентрацій 18—55 ммоль/л, які придатні для визначення використаним фотоколориметричним методом. Адсорбцію сорбіту здійснювали при рН 7. Кислотність розчинів контролювали за допомогою іонміру U-130.

Метод імпрегнації. До кремнезему масою 1 г додавали 20 мл 0.5 %-го водного розчину поліолу. Суміш ретельно перемішували і залишали сушитись на відкритому повітрі. Для видалення надлишкової вологи отримані зразки подрібнювали і додатково витримували протягом 5 год в сушильній шафі при температурі 50 °С.

Інфрачервона спектроскопія. ВДК, модифіковані сорбітом, вивчали методом ІЧ-спектроскопії [15]. До всіх кремнеземів додавали KBr у кількості 5 % від загальної маси зразку та ретельно перетирали в агатовій ступці протягом однакового проміжку часу. Сорбіт, вихідний

кремнезем (А-300) та кремнезем, модифікований сорбітом, досліджували в області від 400 до 4000 см⁻¹ за допомогою приладу Thermo Nicolet Nexus FTIR, використовуючи методику зняття спектру відбивання.

Температурно-програмована десорбційна мас-спектрометрія [10]. Поліолу піддавали впливу температури, яку змінювали за лінійним законом. Легкі продукти термічного розкладу та термічної десорбції, що виділялись із зразку під дією температури, реєстрували та досліджували за допомогою мас-спектрометра. Обладнання для температурно-програмованої десорбційної мас-спектрометрії включає однополярний квадрупольний мас-аналізатор МХ-7304А (Суми, Україна), вакуумну систему на основі насосу НМД 0.16-1, точний терморегулятор з підігрівальним елементом РІФ-101, кварцево-молібденову трубку для зразків та комп'ютерну систему реєстрації спектрів. Діапазон мас становить 1—400 а.о.м., а чутливість — 10⁻⁸ г. Швидкість підвищення температури в дослідженнях становила 1 °С/хв.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Адсорбція сорбіту на поверхні високодисперсного кремнезему [16]. Ізотерми адсорбції сорбіту за класифікацією Гільса [17] належать до S-типу. Для обрахунку отриманої ізотерми застосовано рівняння Ленгмюра та БЕТ, але найкращого узгодження з експериментальними даними досягнуто при використанні формули Фрумкіна (рис. 1). Параметри адсорбції сорбіту на ВДК наведено нижче:

A_m , ммоль/г	a	B , л/моль	$-\Delta G$, кДж/моль	R^2
0.50	2.46	2.68	15.72	0.95

Ізотерма адсорбції сорбіту в координатах рівняння Фрумкіна відповідає початковій ділянці експериментальної ізотерми [13]. S-тип ізотерм свідчить про значну конкуруючу адсорбцію

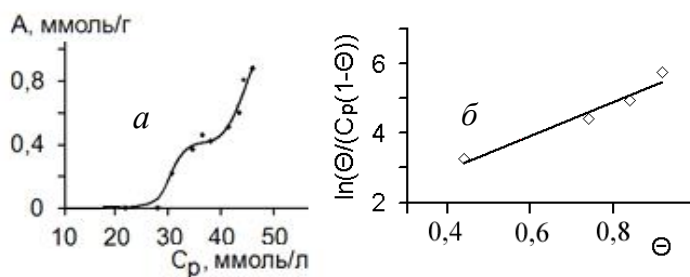


Рис. 1. Ізотерми адсорбції сорбіту на поверхні ВДК: а – експериментальна; б – в координатах рівняння Фрумкіна.

молекул розчинника (води) [17]. Цим, на нашу думку, обумовлена відсутність адсорбції сорбіту в області малих концентрацій. Значний вплив розчинника на адсорбцію поліолів також виявлено в роботі [18], де при їх адсорбції в умовах газового дисперсійного середовища досягається більший ступінь покриття поверхні, ніж у випадку імпрегнації.

Розраховані параметри адсорбції та тип отриманих ізотерм свідчать про наявність атракційної взаємодії в адсорбційному шарі [13]. Зокрема, збільшення концентрації сорбіту в розчині супроводжується збільшенням сили взаємодії між адсорбованими молекулами, порівняно з силою взаємодії між розчиненою речовиною та адсорбентом [17], що сприяє адсорбції сорбіту у вигляді асоціатів, які формувалися на поверхні кремнезему. Подібний характер адсорбції на кремнеземі виявлено для аміноцукрів [19].

Зменшення інтенсивності смуги поглинання в області 3750 см^{-1} (рис. 2), яку відносять до валентних коливань зв'язку О–Н силанольних груп поверхні кремнезему [13], вказує на утворення водневого зв'язку силанольних груп з ОН-групами молекул сорбіту. Зважаючи на умови експерименту, не виключено, що зменшення смуги поглинання при 3750 см^{-1} частково зумовлене адсорбцією води, оскільки при достатньо високій поверхневій активності розчинника можливе включення його молекул до моношару [17]. Свідченням високої поверхневої активності розчинника може бути S-тип отриманих ізотерм [13] та експериментальні дані, одержані в роботі [18].

Широку смугу поглинань в області $3590\text{—}3420\text{ см}^{-1}$ відносять до поглинань ОН-груп молекул сорбіту як вільних, так і тих, що беруть участь в міжмолекулярних та внутрішньо молекулярних водневих зв'язках [20, 21]. У цій області також можуть проявлятися коливання різних типів молекул води, адсорбованих на поверхні ВДК [22]. Тому ця частина ІЧ-спектру не є інформативною для встановлення участі ОН-груп сорбіту в зв'язку з поверхнею кремнезему.

Про наявність сорбіту на поверхні кремнезему свідчать смуги поглинань при 2890 та 2940 см^{-1} , віднесені до симетричних та асиметричних валентних коливань груп CH_2 молекули сорбіту

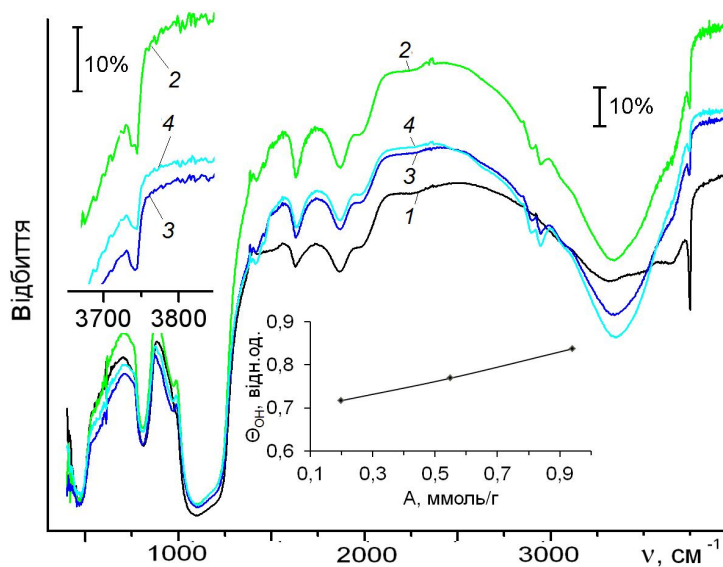


Рис. 2. ІЧ-спектри ВДК, модифікованого сорбітом методом адсорбції. Вміст сорбіту: 1 — 0; 2 — 0.94; 3 — 0.55; 4 — 0.2 ммоль/г.

та смуги в області $1300\text{—}1410\text{ см}^{-1}$, які відповідають деформаційним коливанням метиленових груп [21]. Зміна спектру близько 975 см^{-1} зумовлена валентними коливаннями вуглецевого скелету молекул сорбіту [21]. Отже, отримані ІЧ-спектри ВДК, модифікованих сорбітом шляхом адсорбції з водного середовища, можуть вказувати на дисперсійну взаємодію молекул сорбіту з поверхнею ВДК та утворення водневих зв'язків між силанольними групами ВДК та молекулами сорбіту.

З рис. 2 видно, що частина ОН-груп поверхні кремнезему (3750 см^{-1}) залишаються незбудованими навіть при кількості сорбіту ($A=0.94\text{ ммоль/г}$ (3.54 мкмоль/м^2)) більшій, ніж концентрація силанольних груп ВДК ($2\text{—}2.7\text{ мкмоль/м}^2$ [23]). Цей факт може означати те, що молекули сорбіту адсорбуються у вигляді асоціатів, що підтверджується даними літератури [18], а також узгоджується з виглядом отриманих нами ізотерм. Зокрема, при утворенні плато на ізотермі (рис. 1) концентрація сорбіту на поверхні ВДК ($\alpha=1.88\text{ мкмоль/м}^2$) менша, ніж концентрація силанольних груп. При цьому адсорбційна площа молекули сорбіту ($\omega=0.88\text{ нм}^2$), порівняно з площею проекції сорбіту на поверхню кремнезему (0.43 нм^2), завищена. Отже, наявне на ізотермах плато не пов'язане з утворенням суцільного моношару сорбіту на поверхні крем-

незему, а зумовлене заміною центрів адсорбції, зокрема силанольних груп поверхні ВДК на ОН-групи попередньо адсорбованих молекул сорбіту. Це узгоджується з дослідженнями [18], згідно з якими, зважаючи на різнобічну спрямованість ОН-груп поліолів відносно вуглецевого ланцюга, певна частина її гідроксильних груп буде орієнтована назовні, тому, яке б положення молекула модифікатора не зайняла на поверхні кремнезему, кожна наступна молекула з приблизно однаковою імовірністю буде взаємодіяти як із уже адсорбованою молекулою, так із ще незайнятою поверхнею кремнезему.

Орієнтацію молекул сорбіту на поверхні кремнезему з отриманих ІЧ-спектрів встановити неможливо. Завищене значення адсорбційної площі сорбіту порівняно з його трьома площами-проекціями на поверхню (0.427, 0.284, 0.117 нм²) дозволяє молекулі поліолу розміщуватися на поверхні ВДК як вертикально, так і горизонтально. З даних роботи [13] випливає, що ізотерми S-типу характерні для адсорбції, коли адсорбовані молекули взаємодіють між собою чи з молекулами розчинника, розміщуючись на поверхні адсорбенту вертикально. Відстань між кінцевими атомами вуглецю (0.547 нм [24]) дещо менша, ніж середня відстань між ОН-групами на поверхні кремнезему (0.6—0.7 нм² [25]). Тому в зв'язуванні з поверхнею кремнезему може брати участь лише одна ОН-група молекули сорбіту. Таким чином, наведені дані вказують на вертикальне розташування молекул сорбіту.

Встановлено, що ксиліт та маніт, на відміну від сорбіту, не адсорбуються на ВДК ні з водного, ні з етанольного розчину [16]. Це зумовлено різними гідратаційними властивостями цих сполук [26—28]. Наприклад, відомо, що сорбіту властива негативна гідратація [26], ксиліту — позитивна [27], а маніту негативна, але з меншими значеннями ентальпій [28].

Імпрегнація поліолів на поверхні високодисперсного кремнезему. ІЧ-спектри ВДК, модифікованих манітом та ксилітом за допомогою імпрегнації (рис. 3), є ідентичними до ІЧ-спектрів кремнезему, модифікованих сорбітом методом адсорбції (рис. 2). Зокрема, присутні смуги поглинання симетричних і асиметричних валентних коливань груп СН₂ (2890 та 2940 см⁻¹), а також смуги в області 1300—1410 см⁻¹, які відповідають деформаційним коливанням метиленових

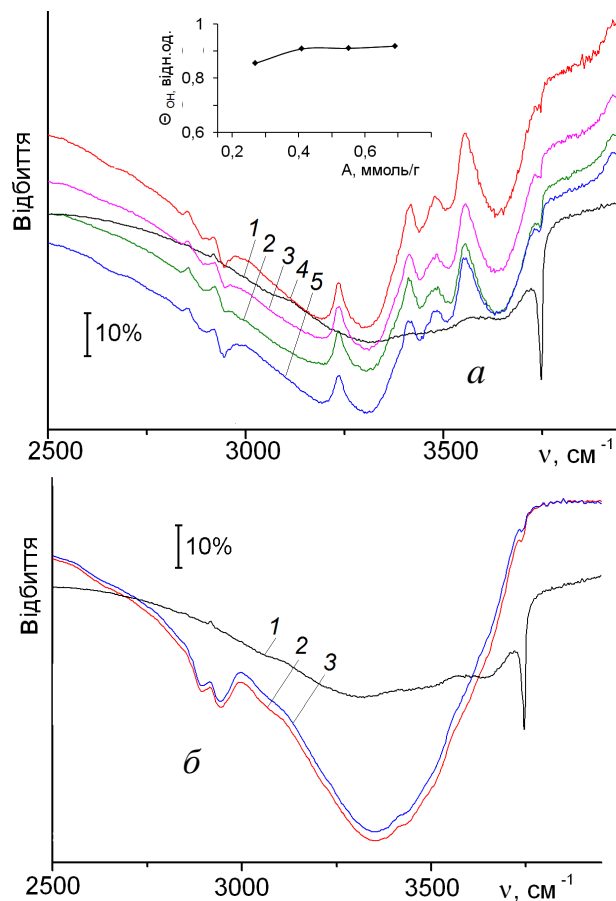


Рис. 3. ІЧ-спектри ВДК, модифікованого манітом (а) та ксилітом (б) методом імпрегнації. Вміст маніту: 1 – 0; 2 – 0.27; 3 – 0.41; 4 – 0.55; 5 – 0.69 ммоль/г; ксиліту: 1 – 0; 2 – 0.33; 3 – 0.71 ммоль/г.

груп [21]. Зменшення інтенсивності смуги поглинання, що відноситься до валентних коливань зв'язку О–Н силанольних груп кремнезему (3750 см⁻¹), при збільшенні кількості маніту та ксиліту на його поверхні свідчить про участь силанольних груп в утворенні водневих зв'язків з поліолами. Зважаючи на можливу адсорбцію води як на кремнеземі, так і на молекулах поліолів, точний кількісний аналіз отриманих даних неможливий, але це не заважає якісній оцінці змін, що відбулися в результаті модифікування. З рис. 3 видно, що при кількості адсорбованих поліолів на поверхні ВДК (для маніту — 0.69, ксиліту — 0.71 ммоль/г) більший, ніж концентрація силанольних груп, частина ОН-груп поверхні кремнезему залишається незбуреною. Отже, при імпрегнації, як і у випадку адсорбції сорбіту, мо-

лекули поліолів розташовуються на поверхні кремнезему у вигляді асоціатів, що узгоджується з результатами, отриманими в роботі [18].

Дослідження поліолів методом ТПДМС. З отриманих термограм поліолів у конденсованому стані (рис. 4) виявлено, що їх термічний розклад відбувається в одну стадію [29]. Перелік зареєстрованих сполук (таблиця) містить переважно продукти, утворені в результаті перегрупувань в умовах високих температур, що ускладнює встановлення механізмів термічного розкладу. Продуктам з масами 68 та 82 а.о.м., виявленим при розкладі ксиліту, сорбіту та маніту, відповідають фуран та метилфуран [30], оскільки отримані мас-спектри містять всі маси, характерні для деструкції цих молекул [31]. Фуран та метилфуран

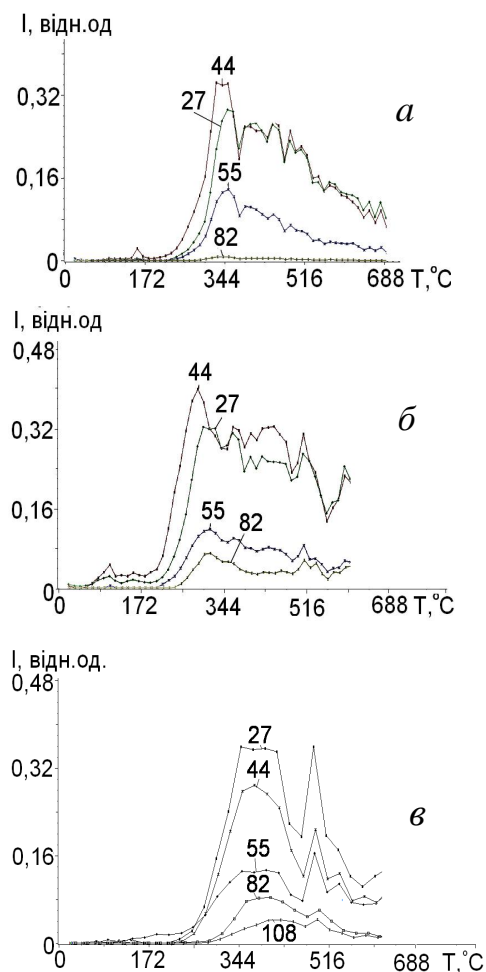
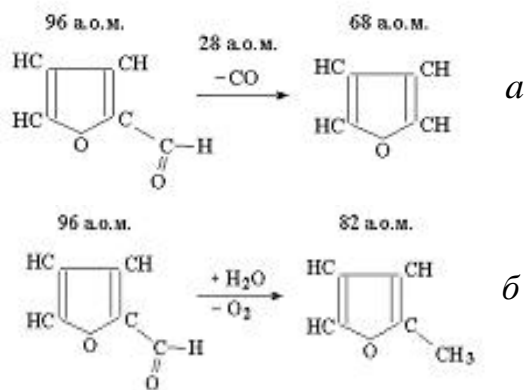


Рис. 4. Термограми розкладу ксиліту (а), сорбіту (б) та маніту (в) у конденсованому стані для фрагментів з масами 27, 44, 55, 80, 82 а.о.м.

Інтерпретація продуктів розкладу, зареєстрованих при ТПДМС-дослідженні ксиліту, сорбіту та маніту в конденсованому стані

Масове число, а.о.м.	Можлива інтерпретація
15	CH ₃
26	Ацетилен C ₂ H ₂
27	Фрагмент ацетальдегіда C ₂ H ₃
28	CO, C ₂ H ₄
29	СНО
31	Альдегід CH ₃ O
44	Ацетальдегід C ₂ H ₃ O
55	Фрагмент акролеїну C ₂ H ₂ CO
56	Акролеїн C ₂ H ₂ CON
58	Пропіоновий альдегід CH ₃ CH ₂ СНО
68	Фуран C ₄ H ₄ O
82	Метилфуран C ₄ H ₃ OCH ₃
96	Фурфурол C ₅ H ₄ O ₂

можуть бути результатом перетворення фурфуролу (96 а.о.м.), лінія якого присутня в мас-спектрах сорбіту та ксиліту, але характеризується невисокою інтенсивністю. Механізм утворення фурану (а) та метилфурану (б) наведено нижче:



Підтвердженням запропонованої інтерпретації продуктів з масами 68, 82, та 96 а.о.м. служить робота [32], де вказано, що гліколи та інші поліоли можуть зазнавати внутрішньо-молекулярної дегідратації, в результаті чого утворюються циклічні ефіри, зокрема фурфурол, який вважається сировиною для синтезу фурану та метилфурану [30]. Отримані ТПДМС-дані узгоджуються з результатами дослідження сорбіту методом піролітичної мас-спектрометрії в поєд-

нанні з газо-хроматографічним аналізом утворених фрагментів [33]. У роботі [33] серед продуктів розкладу також було виявлено фуран та метилфуран та висунуте припущення, що вони є результатом деструкції альдегіду (31 а.о.м.), ацетальдегіду (44 а.о.м.) і пропіонового альдегіду (58 а.о.м.) з наступною окислювальною циклізацією продуктів деструкції. Наявність в ТПД мас-спектрах фрагментів з масами, ідентичними зареєстрованим у [33], а також відсутність маси 96 а.о.м. для маніту є підставою вважати запропоновані перетворення ще одним можливим механізмом утворення фурану та метилфурану.

Слід відмітити, що для термічного розкла-

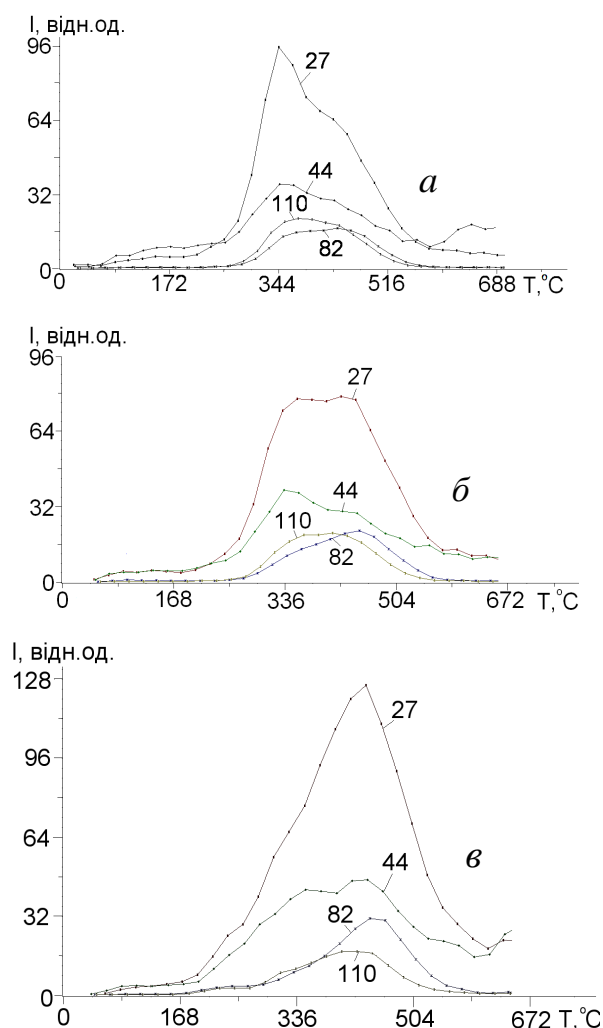


Рис. 5. Термограми розкладу сорбіту, адсорбованого на поверхні ВДК, для фрагментів 27, 44, 82, 110 а.о.м. Вміст сорбіту: 0.46 (а), 0.50 (б), 0.90 ммоль/г (в).

ду маніту, на відміну від сорбіту, характерна наявність фрагменту з масою 108 а.о.м. Інтерпретація цієї маси потребує додаткових досліджень. Відсутність цього фрагменту при розкладі сорбіту, ймовірно, пов'язана з різними конформаціями цих молекул у кристалічному стані [34], які передбачають різну орієнтацію їх ОН-груп у просторі, що при нагріванні приводить до різних механізмів деструкції цих поліолів.

При ТПД МС-дослідженні сорбіту, іммобілізованого на ВДК (рис. 5) методом адсорбції, виявлено дві стадії десорбції (344 і 430 °C) та виділення сполуки з масою 110 а.о.м. Відсутність на мас-спектрах фрагментів з масами більшими, ніж 110 а.о.м., ускладнює її інтерпретацію. Цій масі може відповідати декілька сполук, зокрема один із трьох ізомерів дигідроксібензолу ($C_6H_4(OH)_2$) [25], який утворюється в результаті замикання в цикл молекули сорбіту та виділення чотирьох молекул води, а з іншого боку — метилфурфурол, який є частковим продуктом карамелізації гексоз і вважається індикатором дії високих температур [35]. Отримані мас-спектри сорбіту містять всі маси, характерні для запропонованих сполук. Таким чином, у результаті адсорбції сорбіту на поверхні ВДК характер його розкладу змінився, порівняно зі зразком у конденсованому стані. При цьому з рис. 5 видно, що зі збільшенням кількості адсорбованого сорбіту на поверхні ВДК інтенсивність виділення фрагментів на другій стадії розкладу зростала. На основі аналізу ТПД МС-даних, результатів дослідження адсорбції сорбіту на кремнеземі та отриманих ІЧ-спектрів запропоновано припущення, що перша стадія термічного розкладу (344 °C) пов'язана з розкладом молекул сорбіту, які утворюють водневий зв'язок з силанольними групами кремнезему, а друга (430 °C) — з деструкцією молекул сорбіту, які утворюють асоціати на поверхні ВДК.

З рис. 6 видно, що десорбція всіх поліолів, іммобілізованих на кремнеземі шляхом імпрегнації, також відбувається в дві стадії. Набір мас у мас-спектрах ксиліту та маніту відповідає масам, зареєстрованим при розкладі поліолів у конденсованому стані. У випадку десорбції сорбіту, іммобілізованого на кремнеземі за допомогою імпрегнації, виявлено фрагмент з масою 110 а.о.м., як і для адсорбованого поліолу. Отримані дані можуть вказувати на подібну будову адсорб-

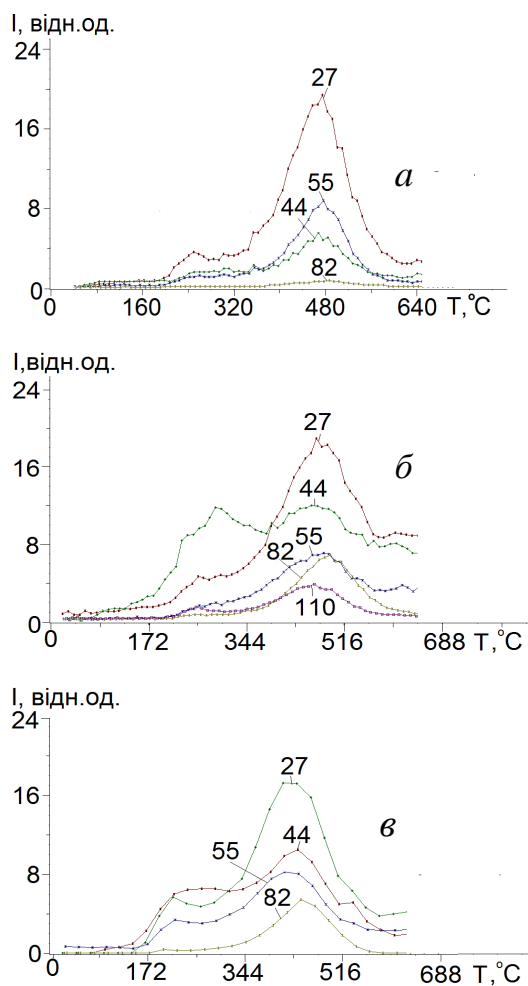


Рис. 6. Термограми розкладу ксиліту (а), сорбіту (б) та маніту (в), іммобілізованих на ВДК шляхом імпрегнації, для фрагментів з масами 27, 44, 55, 82 а.о.м.

ційного шару поліолів на поверхні ВДК, модифікованих методом адсорбції та імпрегнації.

Слід відмітити, що для всіх поліолів, іммобілізованих способом імпрегнації, виявлено збільшення інтенсивності виділення продуктів на другій стадії розкладу порівняно з адсорбованим сорбітом, тоді як кількість поліолів на поверхні була однаковою. Отже, у випадку імпрегнації доля молекул-модифікаторів, які утворюють водневі зв'язки з силанольними групами кремнезему, менша, ніж при використанні адсорбції.

ВИСНОВКИ. Здійснено адсорбцію сорбіту на поверхні ВДК. Ізотерми адсорбції, які належать до S-типу, та розраховані параметри адсорбції свідчать про наявність атракційної вза-

ємодії в адсорбційному шарі на поверхні кремнезему. Виконано модифікування кремнезему сорбітом, ксилітом та манітом за допомогою імпрегнації. ІЧ-спектри кремнезевів, модифікованих поліолами, є подібними. Зменшення інтенсивності смуги поглинання валентних коливань зв'язку О–Н силанольних груп поверхні кремнезему (3750 см^{-1}) при збільшенні кількості поліолів на поверхні кремнезему свідчить про участь силанольних груп кремнезему в утворенні водневого зв'язку з молекулами поліолів. Наявність на ІЧ-спектрах модифікованих кремнезевів незбурених ОН-груп кремнезему (3750 см^{-1}) при перевищенні кількості адсорбованих поліолів над концентрацією силанольних груп вказує на адсорбцію молекул поліолів у вигляді асоціатів.

Встановлено, що термічний розклад поліолів у конденсованому стані та іммобілізованих на кремнеземі супроводжується рекомбінацією утворених фрагментів та виділенням фурану і метилфурану (68 та 82 а.о.м.). Виявлено дві стадії десорбції поліолів з поверхні кремнезему (344, 430 °С), на відміну від розкладу поліолів у конденсованому стані. Десорбція сорбіту супроводжується виділенням фрагменту з масою 110 а.о.м. Запропоновано можливу інтерпретацію цього фрагменту.

РЕЗЮМЕ. Осуществлено модифицирование высокодисперсного кремнезема сорбитом, манитом и ксилитом методом импрегнации, а также сорбитом методом адсорбции из водной среды. Полученные ИК-спектры кремнеземов, модифицированных полиолами, свидетельствуют об участии силанольных групп кремнезема в образовании водородных связей с молекулами полиолов. Наличие невозмущенных ОН-групп на поверхности кремнезема (3750 см^{-1}) при концентрации полиолов большей, чем силанольных групп, свидетельствует о формировании ассоциатов сорбита на поверхности. Метод ТПД МС позволил обнаружить разницу в термическом разложении полиолов в конденсированном состоянии, а также иммобилизованных на поверхности кремнезема. Обнаружено, что десорбция полиолов происходит в две стадии. Термическое разложение сорбита, иммобилизованного на поверхности кремнезема, сопровождается выделением фрагмента массой 110 а.о.м.

SUMMARY. The modification of ultrafine silica by sorbitol, manitol and ksylitol was done by impregnation method and also by adsorption from water solution

for sorbitol. Obtained mass spectra of polyols testify in favor of participation of silanol hydroxyl groups of silica in formation of hydrogen bonds with polyols. Presence of unperturbed OH surface groups of silica (3750 cm^{-1}) at surface polyol concentrations higher than concentration of silanol groups confirms formation of sorbitol associates on the silica surface. TPD MS allowed to observe difference in thermal decomposition of polyols between those in condensed state and immobilized on the silica surface. It was found out that desorption of polyols takes place in two stages. Thermal decomposition of sorbitol immobilized on the silica surface was accompanied by evolution of a fragment with mass 110 a.u.

ЛІТЕРАТУРА

1. Недава В.Е., Чуйко А.А., Бегма І.А. та ін. // Зоотехнія. -1990. -№ 8. -С. 63—65.
2. Недава В.Е., Смирнова О.І., Журавель М.П. и др. // Сельскохозяйственная биология РАСХ. Сер. Биология животных. -1992. -№ 4. -С. 20—25.
3. Галаган Н.П. // Кремнеземы в медицине и биологии. Сб. науч. тр. / Под ред. А.А.Чуйко. -Киев; Ставрополь, 1993. -С. 212—234.
4. Геннис Р. Биомембраны. Молекулярная структура и функции. -М.: Мир, 1997.
5. Кулик Т.В. Автореф. дис. ... канд. хім. наук: -Київ, 2000.
6. Полеся Т.Л. Автореф. дис. ... канд. мед. наук: -Винница, 1992.
7. Чуйко А.А., Власова Н.Н., Давиденко Н.К., Погорельский В.К. // Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния. -Киев: Наук. думка, 2003. -С. 116—144.
8. Покровский В.А., Яцимирский К.Б., Назаренко В.А. та ін. // Теорет. и эксперимент. химия. -1987. -23, № 3. -С. 377—380.
9. Покровский В.А., Власова Н.Н., Давиденко Н.К. и др. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 12. -С. 1257—1260.
10. Pokrovskiy V.A. // Mass Spectrometry. -1995. -9, № 7. -P. 588—591.
11. Экспериментальные методы в адсорбции и молекулярной хроматографии / Под ред. А.И.Киселева, В.П.Древинга. -М.: Изд-во Москов. гос. ун-та, 1973.
12. Гродзинский А.М., Гродзинский Д.М. Краткий справочник по физиологии. -Киев: Наук. думка, 1970.
13. Нечаев Е.А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. -Харьков: Вищ. шк., 1989.
14. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. -М.: Высш. шк., 1973.
15. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. -М.: Мир, 1982.
16. Настасієнко Н.С., Галаган Н.П., Покровський В.О. // Хімія, фізика та технологія поверхні. -2013. -4, № 2. -С. 178—187.
17. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: пер. с англ. М.М.Дубинина / Под. ред. Г.Парфита, К.Рочестера. -М.: Мир, 1986.
18. Носач Л.В. // Фізика і хімія тв. тіла. -2006. -№ 3. -С. 540—543.
19. Кулик Т.В. / 36. наук. пр. “Нанофізика, наносистеми, наноматеріали”. -Київ: Академперіодика, 2004. -Т. 2, вип. 2. -С. 681—690.
20. Шрайнер Р. Идентификация органических соединений. -М.: Мир, 1983.
21. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. -Минск: Наука и техника, 1972.
22. Киселёв А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений. -М.: Наука, 1972.
23. Лобанов В.В., Горлов Ю.И. // Химия поверхности кремнезема. -Киев, 2001.
24. Grigera J.R. // J. Chemical Soc. Faraday I. -1988. -84. -P. 2603—2608.
25. Брей В.В., Горлов Ю.И., Король Э.Н. и др. // Теорет. и эксперимент. химия. -1982. -18, № 1. -С. 122—125.
26. Stern J.H., O'Connor M.E. // J. Phys Chem. -1972. -76, № 21. -P. 3076—3078.
27. Carlevaro M., Caffarena R.E., Grigera R.J. // Int. J. Biological Macromolecule. -1998. -23. -P. 149—155.
28. Derbyshire H.M., Feldman Y, Blan C.R. et al. // J. Pharm. Sciences. -2002. -91, № 4. -P. 1080—1088.
29. Настасієнко Н.С., Місчанчук Б.Г., Галаган Н.П. // Хімія, фізика та технологія поверхні. Зб. наук. праць ін-ту хімії поверхні НАН України. -Київ: Вид. дім “КМ Академія”, 2004. -Вип. 10. -С. 198—201.
30. Гороновский И.Т., Назаренко Ю.П., Некрыч Е.Ф. Краткий справочник по химии. -Киев: Наук. думка, 1974.
31. NIST Chemistry WebBook. NIST Standard Reference Database Number 69 / <http://webbook.nist.gov/chemistry/>
32. Кисманов Б.Х. Химия гидроксилсодержащих соединений. -Душанбе: Изд-во Таджик. ун-та, 1982.
33. Инагаки Хияси // Miyakonjo Thech. Coll. -1983. -№ 17. -С. 25—34.
34. Jeffrey G.A., Kim H.S. // Carbohydrate Res. -1970. -14. -С. 207—216.
35. Madigan D., Perez A., Clements M. // J. Amer. Soc. Brewing Chem. -1998. -№ 56. -P. 146—151.