

О.М. Цендра, В.В. Лобанов

Механізм утворення сахаридної плівки на поверхні нанорозмірного кремнезему

*Інститут хімії поверхні НАН України, вул. Ген. Наумова, 17, 03164, Київ, Україна
тел. (044)422-96-60, oksynka@mail.ru*

Методом СУП МО ЛКАО у валентному наближенні РМЗ виконані розрахунки просторової будови та електронної структури ансамбля молекул глюкози, які утворюють протекторну плівку на гідроксильованій поверхні наночастинок кремнезему. Показано, що одна молекула глюкози взаємодіє з двома силанольними групами поверхні (тепловий ефект – 13 ккал/моль) за рахунок утворення водневих зв'язків. Незалежність теплового ефекту від кількості попередньо прищеплених до поверхні молекул глюкози вказує на відсутність латеральних взаємодій між ними. Встановлено, що, використовуючи молекули глюкози, не можливо досягти більш щільної плівки через відсутність на поверхні незадіяних силанольних груп.

Ключові слова: хімічне травлення, тверді розчини, кадмій телурид, травник, швидкість розчинення, хіміко-динамічне полірування.

Стаття поступила до редакції 27.07.2005; прийнята до друку 15.01.2006

Перенасиченість фармакопеї синтетичними медичними препаратами ставить перед фармацією ХХІ ст. завдання розробки таких композитів, в яких би їх носієм були речовини, що не завдають шкоди живому організму. Актуальною є й проблема покращення біосумісності клітин, макромолекул з різноманітними поверхнями [1]. Серед багатьох неорганічних матриць за комплексом унікальних властивостей і нешкідливості найперспективнішим виявився кремнезем [2].

Якими ж властивостями кремнезему обумовлена його унікальність?

Перш за все – це можливість одержувати в промислових масштабах наночастинок кремнезему розміром 10-20 нм в незабрудненій шкідливими домішками високодисперсній формі, що забезпечує велику питому площу поверхні. Вартами уваги є такі властивості кремнезему як нейтральність його водних витяжок та хімічна інертність, тобто, кремнезем дуже важко взаємодіє з кислотами при значеннях рН, властивих шлунково-кишковому тракту. Оскільки ширина забороненої зони аморфної форми SiO_2 складає ~ 8-9 еВ, то у цієї речовини практично відсутні окисно-відновні властивості, на відміну від інших речовин (наприклад, диоксиду титану), які також легко отримувати у високодисперсній формі.

Головна перевага органічно-неорганічних композитів на основі кремнезему полягає в забезпеченні пролонгованості дії лікарського засобу та в зростанні його біозасвоюваності [2].

Оскільки з експерименту надзвичайно важко або неможливо визначити структурні параметри і енергетику утворення та деструкції адсорбційних комплексів, то в багатьох випадках цінну інформацію можна отримати, використовуючи методи квантової хімії. Відомо, що найбільш точні результати можна отримати в рамках неемпіричних методів, але це пов'язано з великим обсягом розрахунків. Тому при розгляді біологічних систем і механізмів їх взаємодії з неорганічним носієм використовують так звані напівемпіричні методи, перевага яких полягає у відносній швидкості обчислень і в можливості одержання енергетичних та структурних параметрів не для 0 К, а для нормальних умов (300К, 1 атм). Тому розгляд механізму утворення сахаридної плівки проводився напівемпіричним методом РМЗ, що останнім часом знайшов дуже широке застосування [3].

Незважаючи на відносно невеликі розміри наночастинок кремнезему, все-таки на сьогодні неможливо врахувати всі її атоми. Тому використовують так зване кластерне наближення, за яким розглядається невелика ділянка поверхні і частина об'ємної фази, що межує з нею. Для компенсації граничних ефектів застосовують різні методи, один з яких (що й був застосований нами) полягає в насиченні обірваних зв'язків по периферії кластера атомами водню [4].

Оскільки високодисперсний кремнезем – це аморфна речовина, то детальне розташування атомів на його поверхні і в об'ємній фазі невідоме. Однак,

згідно експериментальних даних окремим ділянкам поверхні кремнезему притаманна структура, що незначно відрізняється від структури граней кристалічного кремнезему різних модифікацій. Зокрема, відомо, що для більшої частини поверхні кремнезему характерні мотиви грані (111) β -кристоаліту [4]. Тому за модель поверхні кремнезему правив кластер $(\text{SiO}_2)_{30}(\text{H}_2\text{O})_{22}$ із структурою грані (111) β -кристоаліту (рис.1).

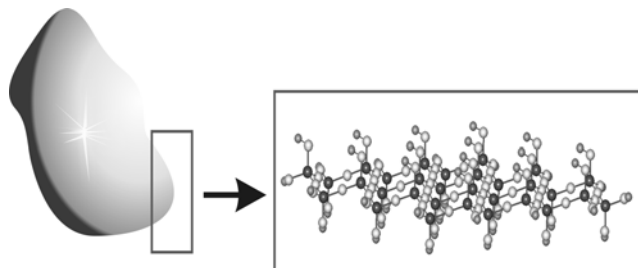


Рис. 1. Схематичне зображення кластера, що моделює ділянку грані (111) β -кристоаліту

При десорбції лікарського препарату з поверхні кремнезему на ній утворюється шар гідроксильних груп. Експериментально встановлено, що при контакті частинки кремнезему, поверхня якої гідроксильована, з клітиною еритроцита відбувається спочатку їх аглютинація, а потім пошкодження плазматичної мембрани []. Тому бажано перед нанесенням лікарського засобу на кремнезем попередньо сформувати на поверхні його частинок плівку органічної речовини, яка б запобігала руйнівному впливу на мембрану. Існує низка біологічних доказів перспективності застосування для згаданих цілей глюкози або її похідних [].

У роботі виконано розрахунки просторової будови та електронної структури ансамблю молекул глюкози, які утворюють протекторну плівку на поверхні наночастинок гідроксильованого кремнезему. Спочатку будувався кластер, що складається з ділянки грані (111) β -кристоаліту і однієї молекули глюкози (Glc). На наступному етапі до утвореної супрамолекулярної структури додавалась ще одна молекула Glc. Було встановлено, що незалежно від кількості адсорбованих молекул глюкози, кожна молекула взаємодіє з двома силанольними групами з тепловим ефектом 13 ккал/моль за рахунок утворення водневих зв'язків.

Незалежність теплового ефекту взаємодії молекули глюкози з модельним кластером від кількості попередньо прищеплених молекул вказує на відсутність латеральних взаємодій між ними. Адже на відміну від газової фази, в якій взаємодія відбувається між молекулами одного типу протягом всієї реакції, при адсорбції молекул із газової фази чи з розчину з поверхню твердого тіла кожна наступна молекула взаємодіє вже з іншою поверхневою сполукою, яка відрізняється від тієї, з якою прореагували попередні молекули. Звичайно, при взаємодії молекули скінченних розмірів з реальною поверхню твердого тіла, яку в масштабі партнера по

реакції можна вважати нескінченно великою, така диференціація стане помітною тільки при великих ступенях заповнення, що наближаються до одиниці.

Таблиця

Теплові ефекти реакцій послідовної адсорбції молекул глюкози з поверхню кремнезему

№ п/п	Реакція	ΔH , ккал/моль
1	$\text{SiO}_2 + \text{Glc} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot \text{Glc}$	14,9
2	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Glc} + \text{Glc} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot (\text{Glc})_2$	12,9
3	$\text{SiO}_2 \cdot (\text{Glc})_2 + \text{Glc} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot (\text{Glc})_3$	13,9
4	$\text{SiO}_2 \cdot (\text{Glc})_3 + \text{Glc} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot (\text{Glc})_4$	11,7
5	$\text{SiO}_2 \cdot (\text{Glc})_4 + \text{Glc} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot (\text{Glc})_5$	12,8
6	$\text{SiO}_2 \cdot (\text{Glc})_5 + \text{Glc} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot (\text{Glc})_6$	11,5
7	$\text{SiO}_2 \cdot (\text{Glc})_6 + \text{Glc} \rightarrow \text{SiO}_2 \cdot (\text{Glc})_7$	10,5

В даному випадку, очевидно, існує певна геометрична відповідність між розташуванням гідроксильних груп на поверхні β -кристоаліту і будовою молекули глюкози (рис.2). Така комплементарність, з одного боку, забезпечує

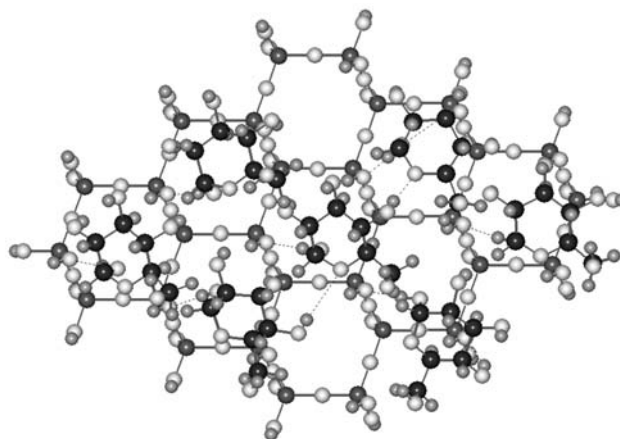


Рис. 2. Кластер, що моделює сахаридну плівку на поверхні наночастинки кремнезему

зв'язування молекули адсорбата адсорбентом, а з другого – утримує молекули глюкози на такій відстані одну від одної, на якій взаємодія між ними відбувається на рівні ван-дер-ваальсової без утворення хімічного зв'язку. Ця ж відповідність не дозволяє за допомогою молекул глюкози отримати щільнішу плівку через відсутність на поверхні незадіяних силанольних груп. Для одержання плівки з хімічними зв'язками між молекулами, що її утворюють, варто глюкозу замінити на її похідні з реакційноздатними замісниками.

Цендра О.М. – молодший науковий співробітник;
Лобанов В.В. – д. х. н., провідний науковий співробітник;

- [1] H. Arwin. Spectroscopic ellipsometry and biology: recent developments and challenges // *Thin Solid Films*, **313-314**, pp. 764-774 (1998).
- [2] *Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния*. Под ред. А.А.Чуйко. Наукова думка, К. 415 с. (2003).
- [3] Stewart J.J.P. MOPAC: A semiempirical molecular orbital program // *J. Computer-Aided Mol. Design*, **4**, pp. 1-105 (1990).
- [4] А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов. *Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции*. Наукова думка, К. 248 с. (1992).
- [5] N.P. Galagan, T.V. Kulyk, O.O. Chuiko. Materials on the basis of highly disperse silicas enhance viability of cells in biomedica // *Ukr.Biokhim. Zh.*, **74**(4), с. 204 (2002).
- [6] N.P. Galagan. Highly disperse silicas as materials which are able to increase efficiency of cryomedia for reproductive cells. Theses of Report at the 11th International Scientific-Practical Conference "Science and Social Problems of Society: Medicine, Pharmacy, Biotechnology", 21-23 May 2003, Kharkiv, 247.

O.M. Tsendra, V.V. Lobanov

Formation of Carbohydrate Film on the Surfaces of Nanodimension Silica

*Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine, General Naumov Str. 17, Kiev 03164, Ukraine
tel. (044)422-96-60, oksynka@mail.ru*

Calculations have been carried out of geometric and electronic structures of the ensemble of glucose molecules forming protecting film on the hydroxylated surfaces of silica nanoparticles. A glucose molecule has been shown to interact with two surface silanol groups (the heat effect is of 13 kcal/mol) due to formation of hydrogen bonds. The heat effect does not depend on the number of glucose molecules previously grafted to silica surface what testifies the absence lateral interaction. It has been established that achievement of compacter film using glucose molecules is impossible due to absence of free silanol groups on the surface.