

На правах рукописи

САЛМАХАЕВА АЛЬФИЯ МАНЦУРОВНА

**АДСОРБЦИЯ ТЕТРАЦИКЛИНА НА ОКСИДАХ КРЕМНИЯ,
АЛЮМИНИЯ И АЛЮМОСИЛИКАТАХ**

Специальность 02.00.04- Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Махачкала – 2011

Работа выполнена на кафедре аналитической и физической химии
ФГОУ ВПО «Астраханский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук,
профессор Алыкова Тамара Владимировна

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Гаматаева Барият Юнусовна
(ДГПУ)
кандидат химических наук,
профессор Татаева Сарижат Джабраиловна
(ДГУ)

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Орловский государственный
университет»

Защита состоится 27 апреля 2011 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.053.06 по защите диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата химических наук при Дагестанском государственном университете по адресу: 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а, химический факультет, аудитория 28.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Дагестанского государственного университета

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенные гербовой печатью, просим направлять ученому секретарю диссертационного совета по адресу: 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а, Дагестанский государственный университет; факс (8722) 68-23-26; E-mail: hmgas@mail.ru.

Автореферат разослан 26 марта 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент



Гасанова Х.М.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. Тетрациклины являются традиционными антибиотиками широкого спектра действия, которые используют в медицине, ветеринарии и пищевой промышленности. Один из представителей тетрациклиновых антибиотиков – тетрациклин – является важным средством при контроле за ростом и развитием злокачественных опухолей.

Тетрациклины обладают способностью образовывать внутрикомплексные соединения (хелаты) с двух- и многозарядными ионами металлов.

Важной характеристикой тетрациклинов является их способность адсорбироваться на оксидах металлов, полисахаридах, белках, нуклеиновых кислотах, труднорастворимых солях металлов, таких как фосфат кальция, фосфат магния, карбонат кальция, а также компонентах биологических структур, таких как костная ткань, волосы и др. Исследованию сорбции тетрациклинов посвящено небольшое число работ, а интерес к данной проблеме со временем становится всё большим и большим. Весьма важным является изучение сорбции тетрациклинов для очистки и технологического накопления и получения энтеросорбентов на их основе. Вообще, общих задач может быть много, но в каждом отдельном случае необходимы результаты исследований в направлении, связанном с биохимией, аналитической химией, технологией производства тетрациклинов.

Вместе с тем важной составной частью исследований в области сорбционного концентрирования тетрациклинов является раскрытие механизмов их сорбции на различных сорбентах, но во всех случаях преследуется какая-то главная цель, например, создание общей картины хелатирующей способности отдельных фрагментов тетрациклинов по отношению к ионам металлов различной природы и сорбентам. Такая задача может быть решена с использованием эксперимента, но важным является и теоретическое изучение сорбционных процессов с использованием квантово-химических методов. На сегодняшний день имеются лишь единичные работы, посвящённые теоретическому исследованию взаимосвязи между сорбцией и строением антибиотиков.

В ряде случаев поглотительная способность сорбентов по отношению к сорбатам имеет особенности, которые не укладываются в общие положения теории адсорбции. Здесь требуются серьезные теоретические исследования, например, изучение моделей кластеров сорбентов и моделей сорбатов, несущих электроноакцепторные или электронодонорные функции, а также экспериментальное изучение равновесных и энергетических характеристик сорбционных процессов. Именно эти задачи решались в результате изучения сорбции тетрациклина на оксидах кремния, алюминия и алюмосиликатах.

Целью работы явилось изучение адсорбции тетрациклина на оксидах кремния, алюминия и алюмосиликатах.

Для достижения поставленной цели было необходимо:

- исследовать влияние рН и температуры растворов на адсорбцию тетрациклина сорбентом СВ-1, силикагелями КСМГ, 60 А и оксидом алюминия;
- изучить изотермы сорбции, рассчитать константы, предельное значение сорбции и термодинамические параметры (изменение энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала);
- изучить кинетику сорбции тетрациклина на различных сорбентах и рассчитать основные характеристики образования активированных сорбционных комплексов;
- изучить десорбцию тетрациклина с различных сорбентов;
- провести квантово-химические исследования формирования адсорбционных комплексов в системе «тетрациклин – сорбент»
- сопоставить теоретические значения энергии сорбции на кластерах разной структуры и сравнить их с экспериментально найденными энергетическими характеристиками сорбции.

Совпадение энергии сорбции экспериментальной и теоретически рассчитанной для какого-либо кластера позволяет сделать выбор места атаки тетрациклином какого-то определённого кластера.

- изучить сорбцию ионов железа (III) на силикагеле КСМГ, на котором сорбирован тетрациклин, и возможность формирования на нём интенсивно окрашенного соединения, в котором один и тот же элемент находится в виде ионов с различной степенью окисления.

Результаты изучения сорбционных процессов могут быть использованы для разработки технологий сорбционного технологического концентрирования и высокочувствительных методов определения тетрациклина в различных объектах.

Научная новизна. Теоретически обоснованы и экспериментально установлены механизмы адсорбции тетрациклина на алюмосиликатах, оксидах кремния и алюминия.

Практическая значимость. Теоретические и экспериментальные исследования сорбции тетрациклина на минеральных сорбентах могут стать основой для трактовки механизмов сорбции других физиологически активных веществ. Результаты исследований могут быть применены в аналитической химии и для концентрирования тетрациклинов с целью их определения или технологического накопления.

Положения, выносимые на защиту:

- результаты экспериментального изучения статистики и кинетики сорбции тетрациклина на оксидах кремния, алюминия и алюмосиликатах;
- результаты квантово-химических расчетов формирования адсорбционных комплексов в системе «тетрациклин – сорбент»;
- выдвигаемые теоретические положения адсорбции тетрациклина на природных минеральных сорбентах;

- результаты изучения формирования тетрациклином, адсорбированном на силикагеле, координационных соединений, обладающих высоким светопоглощением;

- способ определения тетрациклина в биологических жидкостях.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены на Международных и Всероссийских конференциях, среди которых:

XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. (Москва, 2007), научно-практическая конференция «Экология биосистем: проблемы изучения, индикации и прогнозирования» (Астрахань, 2007), VI Всероссийский научный семинар «Химия и медицина» (Уфа, 2007), 10-ая Международная конференция «Актуальные проблемы современной науки» (Самара, 2007), II Международная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии» (Астрахань, 2008), Всероссийская научная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения» (Махачкала, 2008), III Всероссийская конференция-школа «Высокореакционные интермедиаты химических реакций» (Астрахань, 2008), Научно-практическая конференция «Физико-химические, биологические и медицинские аспекты нанотехнологий» (Астрахань, 2008), II Международный форум «Аналитика и аналитики» (Воронеж, 2008), III-ий Международный конгресс студентов и молодых учёных «Мир Науки» (Алматы, 2009), III Международная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии» (Астрахань, 2009), Международная конференция «Инновационные технологии в управлении, образовании, промышленности» (Астрахань, 2010).

Обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций. Полученные научные положения и выводы, приведенные в диссертационной работе, являются результатом исследований, выполненных с применением различного современного научно-исследовательского оборудования и взаимодополняющих методов на экспериментальной базе Астраханского государственного университета, с применением статистических методов и компьютерной техники, что делает положения диссертации достоверными. Выводы основаны на полученных экспериментальных фактах.

Личный вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоит в непосредственном участии в проведении экспериментов и расчётов, анализе полученных результатов, а также в написании статей, докладов и тезисов докладов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 15 работ: в том числе 4 статьи в журналах, входящих в список ВАК, 1 патент на изобретение, 11 статей и тезисов докладов в материалах Международных и Российских конференций.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающей 102 источника.

Работа изложена на 123 страницах машинописного текста, содержит 39 рисунков, 16 таблиц и 2 приложения.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, ее научная новизна и практическая значимость.

В главе I обобщены литературные данные по физико-химическим характеристикам тетрациклиновых антибиотиков, по механизмам воздействия тетрациклина (ТЦ) на структурные элементы живых организмов. Приведены данные о комплексных соединениях ТЦ с ионами металлов, об образовании интенсивно флуоресцирующих соединений при комплексообразовании тетрациклиновых антибиотиков с ионами металлов, находящихся в формах полимерных координационных соединений $\text{Be}_3(\text{OH})_3^{3+}$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Ga}_3(\text{OH})_6^{3+}$, $\text{Zr}_3(\text{OH})_4^{8+}$, $\text{Zr}_4(\text{OH})_8^{8+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$. В этой же главе изложены данные о сорбентах, используемых для концентрирования антибиотиков и различных физиологически активных веществ, также приведены общие положения теории адсорбции на оксидах органических соединений с функциональными группами аналогичными функциональным группам в молекуле тетрациклина.

Глава II посвящена экспериментальному изучению сорбционного концентрирования тетрациклина на оксидах кремния, алюминия и алюмосиликатах.

В качестве сорбентов в работе были использованы силикагель КСМГ технический, размолотый, промытый водой и высушенный при температуре $100 - 105^\circ\text{C}$ до постоянной массы (остаточная влажность $\sim 2\%$); силикагель для колоночной хроматографии 60 А, оксид алюминия для тонкослойной хроматографии; сорбент СВ-1 – продукт нехимической переработки опок Астраханской области.

Минералогический состав опок изучен на основании химического, термографического, рентгенографического и электронномикроскопического методов анализа.

В результате химического анализа установлено, что опоки Астраханской области имеют следующий основной состав: $\text{SiO}_2 - 75-80\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 - 18-23\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,5-1,0\%$, $\text{H}_2\text{O} - 0,2-0,5\%$, $\text{CaSO}_4 - 0,3-0,5\%$, $\text{CaCO}_3 - 0,12-0,8\%$.

Термографический анализ свидетельствует о том, что изучаемые опоки относятся к опаловым породам с примесью кварца и глинистых минералов.

Электронномикроскопическими исследованиями установлено, что опоки сложены в основном опаловидным кремнеземом, агрегаты частиц которых имеют размеры от 1 до 3 микрон в поперечнике. В исследованных образцах наблюдается наличие мелких студнеобразных частиц различного размера, что свидетельствует о полидисперсности опок Астраханской области.

На рентгенограммах опок Астраханской области четко прослеживаются линии α -кварца, причем содержание аморфной фазы незначительно.

В целом, на основании рентгенографических исследований можно сделать заключение, сводящееся к тому, что кристаллическая структура опок сходна со структурой α -кварца, но речь идет не о чистых структурах α -кварца, а о различных метастабильных формах кремнезема.

Были проведены адсорбционно-структурные исследования использованных сорбентов: определение размеров частиц турбидиметрическим методом (метод Геллера) и удельной поверхности сорбентов. Удельную поверхность сорбентов определяли двумя способами: адсорбцией изопропанола из растворов различной концентрации и адсорбцией кристаллического фиолетового. Одновременно была изучена адсорбция на активном угле марки АУ 644 ($S_{уд} = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$). Это позволило более корректно оценить результаты определения удельной поверхности наших сорбентов.

По первому способу сорбцию изучали по изменению поверхностного натяжения изопропилового спирта различной концентрации до и после сорбции методом отрыва кольца. Сорбцию Γ (моль/г) оценивали через величины исходной ($C_{исх}$), равновесной концентраций изопропилового спирта и массы сорбента.

$$\Gamma = \frac{(C_{исх} - [C]) \cdot V}{m}, \text{ где } V - \text{объем раствора (дм}^3\text{), } m - \text{масса сорбента (г)}.$$

Предельную сорбцию (Γ_{∞}) определяли путём графического решения уравнения Ленгмюра. Удельную поверхность рассчитывали по формуле:

$$S_{уд} = \Gamma_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0,$$

По второму способу измеряли оптические плотности растворов кристаллического фиолетового до и после сорбции активным углем, а также исследуемыми сорбентами. Удельную поверхность рассчитывали по формуле:

$$S_{уд} = S_{уд \text{ угля}} \cdot \frac{\Delta_x}{\Delta_0}, \text{ где } \Delta_0 - \text{разность оптических плотностей растворов кри-}$$

сталлического фиолетового до и после сорбции активным углем, Δ_x – разность оптических плотностей растворов кристаллического фиолетового до и после сорбции исследуемыми сорбентами.

Таблица 1. Общая характеристика сорбентов

Маркировка сорбентов	Радиус частиц	Удельная поверхность $S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$ (1 способ)	Удельная поверхность $S_{уд}$, $\text{м}^2/\text{г}$ (2 способ)
СВ-1	0,1-0,12 мкм	192	995
Силикагель КСМГ	0,5-0,15 мкм	140	760
Оксид алюминия	60-200 мкм	110	580
Силикагель 60 А	60-200 мкм	85	450

Как видно из результатов, приведённых в табл. 1, значения удельной поверхности сорбентов, полученных двумя способами, различны: это зависит от структуры сорбатов.

Было изучено влияние рН на сорбцию ТЦ различными сорбентами (рис.1)

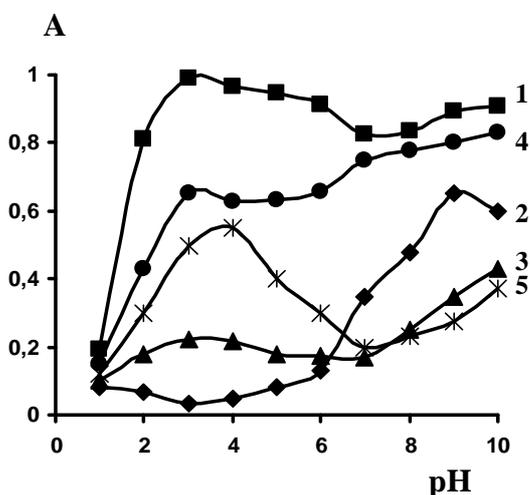


Рис. 1. Влияние рН на оптические плотности растворов ТЦ до (1) и после адсорбции сорбентом СВ-1 (2), силикагелем КСМГ (3), силикагелем 60 А (4), оксидом алюминия (5). $C_{\text{тц}} - 10^{-5}$ моль/дм³, $T - 298\text{K}$, $\mu = 0,05$ (KCl), кювета $l = 3$ см, $\lambda - 430$ нм.

Согласно экспериментальным данным адсорбция ТЦ на сорбенте СВ-1, силикагелях КСМГ и 60 А наиболее эффективно проходит в диапазоне рН от 2 до 6, на оксиде алюминия при рН от 6 до 8. Дальнейшие исследования для всех сорбентов проводились при рН 3, а для оксида алюминия – при рН 8.

Общая характеристика сорбционных процессов оценена на основании изучения изотерм сорбции, некоторые из которых приведены на рис. 2.

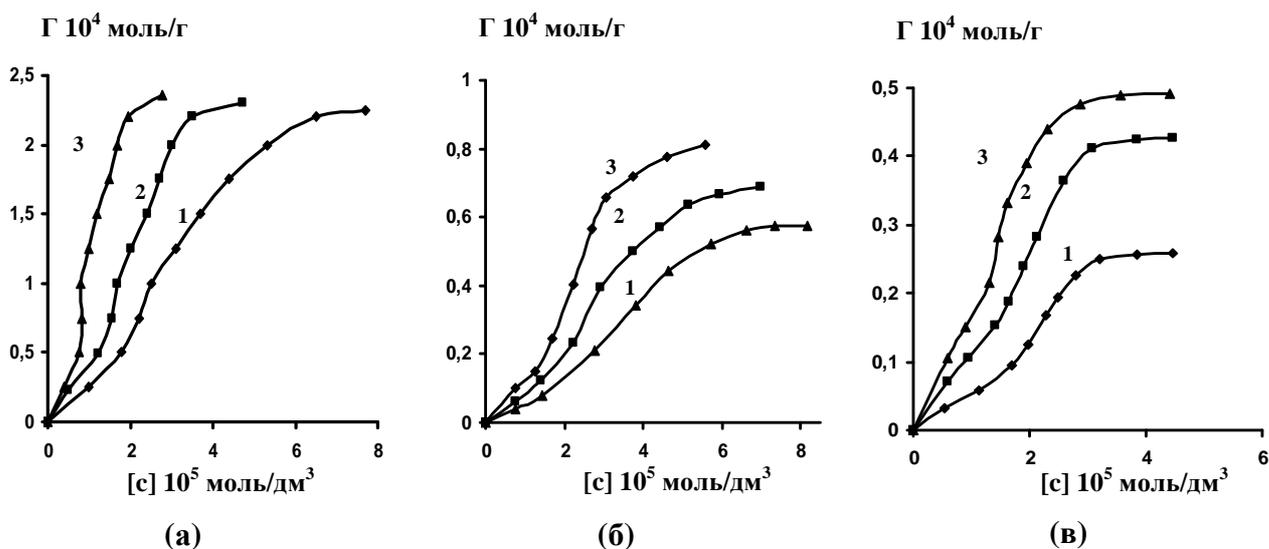


Рис. 2. Изотермы сорбции ТЦ сорбентом СВ-1 (а), силикагелем КСМГ (б), оксидом алюминия (в). 1 – 313 К; 2 – 298 К; 3 – 278 К.

Как видно из рис. 2, изотермы сорбции ТЦ на сорбентах СВ-1, силикагеле КСМГ и оксиде алюминия можно отнести к S-типу, т.е. это изотермы по Ленгмюру.

В литературе подобные закономерности объясняются усилением притяжения между молекулами сорбата и их переориентацией, а также возникновением конкуренции молекул растворителя за активные центры сорбента

На основе изотерм сорбции, путем графического решения уравнения Ленгмюра в прямолинейной форме, определили предельную сорбцию Γ_{∞} и константы сорбции K для трёх температур.

Различие в адсорбции при разных температурах позволило рассчитать термодинамические характеристики сорбции: изменение энтальпии, изобарно-изотермического потенциала и энтропии, необходимые для трактовки механизма сорбции.

Изменения энтальпии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и энтропии сорбции (ΔS) были рассчитаны с использованием следующих уравнений:

$$\Delta H = \frac{R \cdot T_i \cdot T_k \cdot \ln \frac{K_i}{K_k}}{T_k - T_i}, \text{ где } K_i \text{ и } K_k - \text{ константы, соответствующие температурам } T_i \text{ и } T_k.$$

$$-\Delta G_i = RT_i \ln K_i; \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Результаты расчётов Γ_{∞} , ΔH , ΔG и ΔS сорбции ТЦ на изученных сорбентах приведены в табл. 2.

Таблица 2. Основные характеристики сорбции тетрациклина на различных сорбентах

Сорбент	Константы сорбции $\cdot 10^{-2}$			- ΔH , кДж/моль	- ΔG , кДж/моль	ΔS , Дж/моль·К	Γ_{∞} , мг/г
	K_{313}	K_{298}	K_{278}				
Сорбент СВ-1	1,85	2,20	3,0	10,47	13,36	9,68	120
Силикагель КСМГ	1,1	1,75	2,3	9,4	12,8	11,4	40
Силикагель 60 А	0,5	0,25	0,3	7,2	7,97	3,2	2
Оксид алюминия	0,75	0,95	1,22	8,41	11,3	9,7	24

Результаты, приведённые в табл. 2, свидетельствуют о том, что наибольшая сорбция ТЦ наблюдается на сорбенте СВ-1, достаточно хорошо сорбирует ТЦ силикагель КСМГ и оксид алюминия, что касается силикагеля 60 А, то результаты эксперимента говорят о его низких сорбционных характеристиках по отношению к ТЦ. Отрицательные значения изменений изобар-

но-изотермического потенциала и энтальпии свидетельствуют о самопроизвольном экзотермическом процессе сорбции.

Тетрациклин сорбируется на СВ-1 с образованием прочных адсорбционных комплексов, которые не разрушаются при действии широкого спектра неорганических и органических растворителей. А что касается других сорбентов, то десорбция ТЦ подкисленным соляной кислотой этанолом с силикагеля КСМГ происходит на 99 %, а с силикагеля 60 А и оксида алюминия – на 95%.

Кинетика сорбции тетрациклина на различных сорбентах исследована методом динамических выходных кривых, которые приведены на рис. 3.

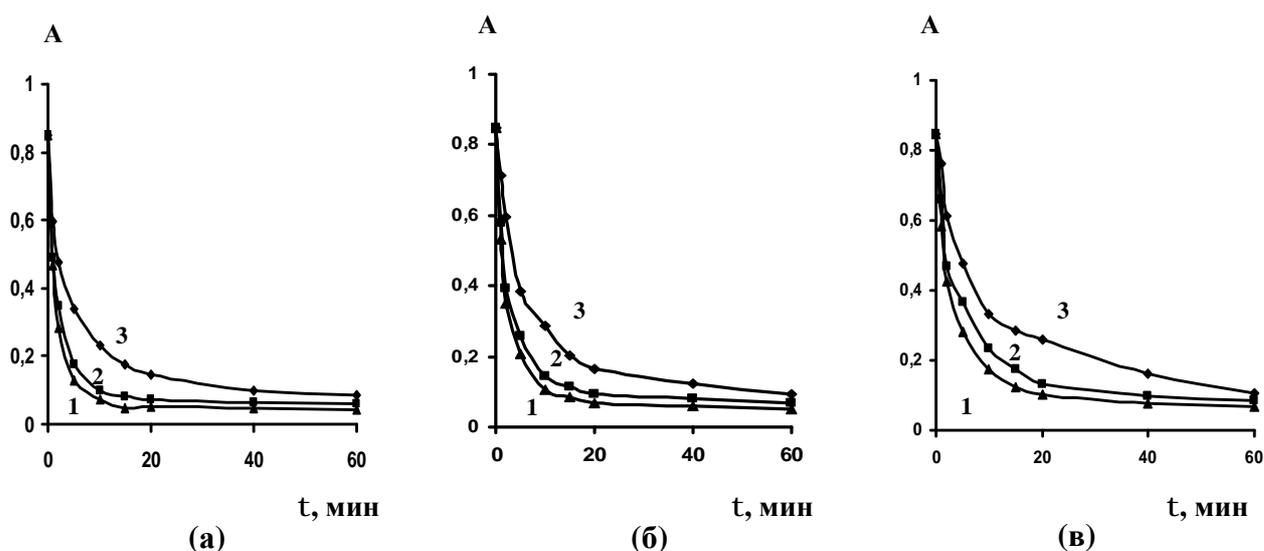


Рис. 3. Изотермы кинетики сорбции ТЦ сорбентом СВ-1 (а), силикагелем КСМГ (б), оксидом алюминия (в). 1 - 278 К, 2 – 298 К, 3 –313 К.

Рассчитанные по экспериментальным данным, с использованием кинетического уравнения первого порядка, значения констант скоростей, позволили по графику Аррениуса в координатах « $\ln K - 1/T$ » рассчитать величины энергии активации процесса образования активированного комплекса:

Прямая на графике отсекает от вертикальной оси отрезок численно равный логарифму предэкспоненциального фактора ($\ln PZ_0$) в уравнении Аррениуса: $\ln K = \ln PZ_0 - \frac{E_{акт}}{R} \cdot \frac{1}{T}$. Тангенс угла наклона прямой $tgj = -\frac{E_{акт}}{R}$.

Использование уравнения Эйринга: $\ln pZ_0 = 10,36 + \ln T + \frac{\Delta S^\#}{R}$ позволило рассчитать изменение энтропии активации ($S^\#$) образования активированного адсорбционного комплекса (табл. 3).

Таблица 3. Термодинамические характеристики кинетики сорбции тетрациклина на различных сорбентах

Сорбент	$-\ln pZ_0$	$E_{\text{акт}}$, кДж/моль	$-\Delta S^{\#}_{298}$, Дж/моль К
Сорбент СВ-1	2,15	10,5	151,2
Силикагель КСМГ	1,75	9,65	118,9
Оксид алюминия	2,23	8,64	151,9

Анализ результатов, полученных при исследовании статики и кинетики сорбции, позволяет считать, что сорбция ТЦ на сорбентах СВ-1, силикагеле КСМГ и оксиде алюминия протекает в две стадии. Начальная стадия взаимодействия в системе тетрациклин-сорбент – это процесс, связанный с формированием активированного адсорбционного комплекса, сопровождающийся отрицательным изменением $\Delta S^{\#}$ и небольшим значением $E_{\text{акт}}$, (табл. 3). Это означает, что начальная стадия сорбции – это односторонний процесс закрепления тетрациклина на сорбенте. Далее активированный комплекс переходит в более устойчивое состояние, когда происходит перераспределение связей и вытеснение воды из координационной сферы сорбента, при этом величина ΔS возрастает (табл. 2).

В чисто прикладном плане изучение кинетики сорбции даёт возможность судить о времени, при котором практически всё сорбируемое вещество будет поглощено сорбентом. Вначале процесс сорбции ТЦ как на сорбенте СВ-1, так и на силикагеле КСМГ и оксиде алюминия идёт быстро, по крайней мере при 278 К за 1...2 мин половина сорбата переходит на сорбент. За время от 2 до 20 минут практически весь ТЦ переходит на сорбент и прочно удерживается на нём.

Полученные экспериментальные результаты, основные термодинамические характеристики сорбции ТЦ на различных сорбентах, были использованы вместе с квантово-химическими методами исследования для моделирования механизмов адсорбции

Глава III посвящена моделированию механизмов адсорбции тетрациклина на оксидах кремния, алюминия и алюмосиликатах.

Были сопоставлены энергетические характеристики сорбции, полученные при экспериментальном изучении сорбции с такими же величинами, рассчитанными с использованием квантово-химических методов.

Совпадение энергии сорбции, экспериментальной и теоретически рассчитанной для какого-либо кластера, позволяет сделать выбор места атаки тетрациклином какого-то определённого кластера.

Квантово-химические расчеты адсорбции молекул тетрациклина на поверхности оксидов кремния, алюминия и алюмосиликатов выполнены с использованием кластерного подхода неэмпирическими методами. Расчеты выполнены методом РМ3 по программам MOPAC 97 и GAMESS.

Начальная геометрия молекул сорбатов и кластеров выбиралась по справочным данным (длины связей и валентные углы), а также с использованием общих принципов образования различных структур органических и неорганических соединений. Эти данные уже заложены в систему МОРАС. Проводилась полная оптимизация геометрии молекул во всех случаях. Критерий по норме градиента оптимизации составил 0,1.

Кластеры содержали следующие активные центры поверхности алюмосиликатов и кремнезема: неполностью координированный атом Al (льюисовский кислотный центр), силанольную $\equiv\text{SiOH}$ и силоксановую $=\text{Si=O}$ группы, адсорбированные молекулы воды, мостиковую OH-группу (бренстедовские кислотные центры).

Граничные условия для кластеров, т.е. влияние атомов, находящихся в объеме твердого тела, на атомы поверхностной группировки, входящие в состав кластера, учитывали при помощи модели орбитально-стехиометрического кластера (ОСК). В основе модели ОСК – разделение твердого тела на ковалентно-квазинеzависимые кластерные псевдо ячейки с использованием от граничных атомов (ГА) гибридных локализованных орбиталей (ГЛО), ориентированных внутрь кластера. Так как выделяемый фрагмент представляет собой кристаллическую псевдо ячейку, орбитальный, электронный и остовный состав ОСК, моделирующего объемный фрагмент идеального кристалла, должен соответствовать стехиометрии моделируемого объекта. В базисный набор ОСК входят все валентные атомные орбитали и электроны внутренних атомов, а от граничных атомов – только те ГЛО, которые отвечают σ -связям с внутренними атомами. Число электронов и заряд остова, вносимые в ОСК от ГА (которые в общем случае могут быть и дробными), соответствуют доле ГЛО, участвующих в базисе ОСК. Суммарное по всем атомам число электронов, число базисных орбиталей и суммарный заряд остова должны быть равными или кратными тем целым величинам, которые соответствуют формульной единице моделируемой структуры. Переход от ОСК, моделирующего объемную структуру твердого тела, к кластерным моделям поверхностных центров, осуществляется разделением «объемного» ОСК на составные части, соответствующие моделируемым центрам поверхности. Граничные связи кластеров сорбентов замыкали на ГА кремния Si^* . Каждый атом Si^* вносит в базис ОСК одну sp^3 -гибридную орбиталь, ориентированную в сторону соседнего внутрикластерного атома кислорода, один электрон и заряд остова 1. Это означает, что ГА кремния участвуют в ОСК не целиком, а только «частью» (одной четвертью), соответствующей доле его участия в химической связи с соседним атомом кислорода.

Использованные в расчетах модели кластеров, содержащих активные центры поверхности оксидов кремния, алюминия и алюмосиликатов, приведены на рис. 4.

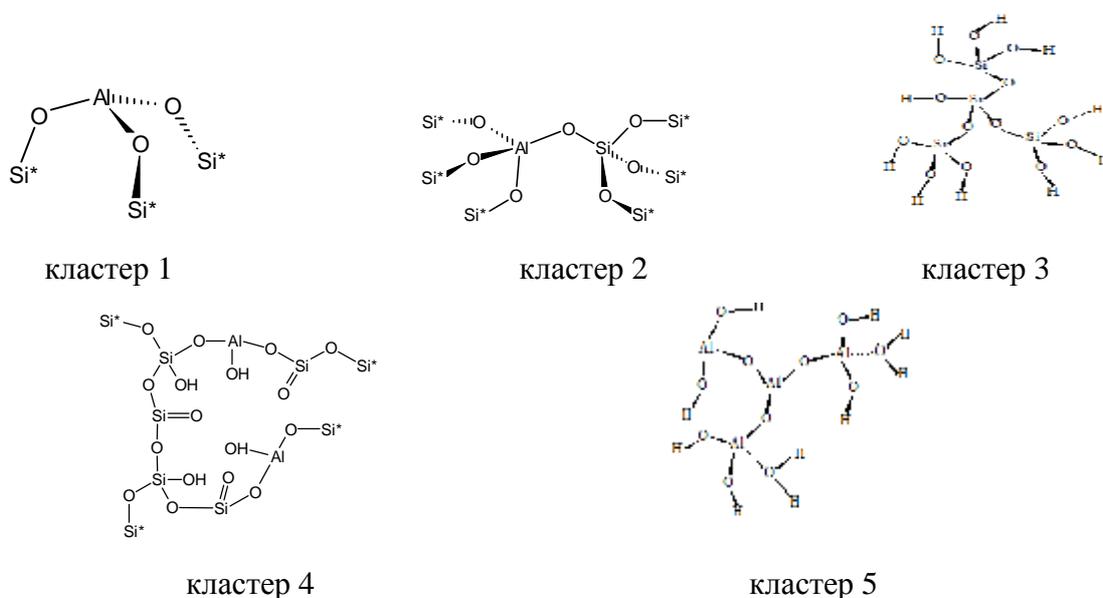


Рис. 4. Структуры кластеров сорбентов

Были рассчитаны полные энергии сорбатов, кластеров и адсорбционных комплексов (АК). Теплоту адсорбции $\Delta E_{\text{расч}}$ рассчитывали как разность между полной энергией АК и суммой полных энергий кластера и молекулы сорбата.

Анализ результатов, полученных при экспериментальном изучении адсорбции на поверхности оксидов кремния, алюминия и алюмосиликатов, позволил сделать заключение: тетрациклин образует с алюмосиликатами прочные адсорбционные комплексы. Это положение было обосновано квантово-химическими расчётами энергии образования адсорбционных комплексов тетрациклина с кластерами 1 – 5.

Сравнение экспериментальных и теоретических адсорбций тетрациклина при моделировании его адсорбции на кластере 1 – 5 приведено в табл. 4.

Таблица 4. Энергии адсорбции тетрациклина, полученные в результате квантово-химических расчетов ($\Delta E_{\text{расч}}$) и эксперимента ($\Delta E_{\text{эксп}}$) (кДж/моль).

Сорбат	– $\Delta E_{\text{расч}}$ для кластеров				
	КЛ-1	КЛ-2	КЛ-3	КЛ-4	КЛ-5
Тетрациклин	8,15	8,2	9,35	10,5	8,5
	– $\Delta E_{\text{эксп}}$ для сорбентов				
	Оксид алюминия	Силикагель КСМГ		СВ-1	
	8,41	9,4		10,47	

Анализ экспериментального и теоретического изучения адсорбции тетрациклина, содержащего целый набор различных функциональных групп,

ские соединения, содержащие первичную, вторичную и четвертичную аминогруппы. Такие группы атомов характерны для тетрациклиновых антибиотиков.

Таким образом, адсорбция тетрациклина сорбентом СВ-1 связана с участием в сорбционном процессе акцептора электронных пар – положительно заряженного азота и доноров электронных пар – кислорода силанольных, силоксановых и мостиковых групп кластеров сорбента СВ-1. Одновременно адсорбция ТЦ сопровождается образованием различных видов связей: водородных, Ван-дер-Ваальсовых и ионных.

Глава IV посвящена исследованию формирования тетрациклином, адсорбированном на силикагеле, координационных соединений, обладающих высоким светопоглощением.

Наряду с результатами изучения адсорбции тетрациклина на различных сорбентах была также изучена сорбция ионов железа на силикагеле КСМГ, на котором сорбирован тетрациклин, и формирования на нём координационного соединения, в котором один и тот же элемент находится в виде ионов с различной степенью окисления. Известно, что такие координационные соединения обладают высоким светопоглощением в видимом диапазоне спектра.

При рН 3, оптимальном для сорбции тетрациклина на силикагеле КСМГ, одинаково хорошо сорбируется как железо, так и тетрациклин. Вместе с тем любой из кремнезёмов имеет силанольные и силоксановые группы, расположенные не только по поверхности сорбента, но и в порах, в которых эти группы располагаются по кольцу. В эти поры захватывается протонированный азот тетрациклина, при этом образуется прочный адсорбционный комплекс. Тетрациклин имеет возможность образовывать соединение большой прочности с железом в форме $Fe_2(OH)_2^{4+}$ с $pK_{уст} = 7,38$. Это же железо с силанольными и силоксановыми группировками, расположенными на поверхности силикагеля, образует соединение с $pK_{уст} = 3,5 - 4$ и легко смывается с поверхности сорбента 0,1 М раствором уксусной кислоты. Таким образом можно достичь того, что на поверхности силикагеля будет оставаться только комплексное соединение железа с тетрациклином, причём количество железа эквивалентно количеству тетрациклина.

Тетрациклин в области рН ниже 6 адсорбируется на силикагелях по механизму, который можно описать так: протонированная диметиламиногруппа тетрациклина имеет вакантную орбиталь и легко координируется с p-электронами силанольных и силоксановых групп силикагеля. Если в растворе имеются ионы Fe^{3+} , то они вступают в реакцию с тетрациклином по гидроксильным и карбонильным группам, наиболее вероятным местом присоединения является гидроксильная группа ароматического кольца (кольцо D) и карбонильная группа гидроароматического кольца (кольцо C), хотя не исключаются и другие места присоединения Fe^{3+} к тетрациклину.

означает, что начальная стадия сорбции – это односторонний процесс закрепления тетрациклина на сорбенте. Далее активированный комплекс переходит в более устойчивое состояние, когда происходит перераспределение связей и вытеснение воды из координационной сферы сорбента, при этом величина ΔS возрастает.

4. На основании кластерного подхода при квантово-химических расчетах и проведения эксперимента разработаны теоретические основы адсорбции тетрациклина на оксидах кремния, алюминия и алюмосиликатах. Установлено, что при оптимальном рН сорбции тетрациклина на оксиде алюминия у сорбента формируются кластеры, содержащие гидроксильные группы. Это означает, что в области максимальной сорбции на оксиде алюминия между сорбентом и сорбатом возникают водородные связи и возникает достаточно сильное электростатическое взаимодействие, при этом также наблюдается взаимодействие Ван-дер-Ваальсовых сил.

На силикагеле КСМГ максимальная сорбция тетрациклина наблюдается в слабокислой среде. В слабокислой среде силикагель имеет кластер, аналогичный кластеру оксида алюминия в нейтральной и слабощелочной среде, поэтому в области максимальной сорбции для силикагеля характерны электростатические взаимодействия, формирование водородных связей, а также Ван-дер-Ваальсовые взаимодействия.

Сорбент СВ-1 является сорбентом универсальным. Адсорбция происходит от слабокислой до щелочной среды. Сорбент СВ-1 содержит как в кислой, так и слабощелочной среде за счёт оксидов алюминия и кремния, группы, характерные отдельно для оксида кремния и отдельно для оксида алюминия. Установлено, что природные алюмосиликаты (опоки) сформированы таким образом, что их активные поверхности представляют собой кластеры различных конфигураций и важное место среди этих кластеров принадлежит особым образованиям из силанольных и силоксановых групп, которые являются аналогом известных в органической химии макроциклических соединений, имеющих внутримолекулярную полость для связывания ионов и молекул. Захват такими макроциклами положительно заряженного азота тетрациклина приводит к необратимой сорбции, т.е. происходит процесс образования донорно-акцепторных связей за счёт вакантных мест у азота и пар p -электронов кислорода силанольных, силоксановых и мостиковых групп сорбентов. Сорбаты прочно садятся на сорбент и не элюируются обычными растворителями, в том числе и разбавленными минеральными кислотами.

5. Исследована возможность формирования тетрациклином, адсорбированном на силикагеле, координационных соединений, обладающих высоким светопоглощением. Установлено, что тетрациклин в области рН ниже 6 адсорбируется на силикагелях по механизму, который можно описать так: протонированная диметиламиногруппа тетрациклина имеет вакантную орбиталь и легко координируется с p -электронами силанольных и силоксановых групп силикагеля. Если в растворе имеются ионы Fe^{3+} , то они вступают в реакцию с

тетрациклином по гидроксильным и карбонильным группам, причём чаще всего считается наиболее вероятным местом присоединения гидроксильная группа ароматического кольца и карбонильная группа гидроароматического кольца, хотя не исключаются и другие места присоединения Fe^{3+} к тетрациклину. Ион Fe (III) в соединении с тетрациклином на сорбенте образует интенсивно окрашенный комплекс с $K_4[Fe(CN)_6]$, причём интенсивность окраски меняется в зависимости от концентрации тетрациклина.

На основании полученных результатов разработана методика определения тетрациклина в биологических жидкостях с использованием колориметрической тест-шкалы.

Основные публикации Салмахаевой А.М. по теме диссертации

Статьи, опубликованные в периодических изданиях, рекомендованных ВАК

1. Алыкова Т.В., Салмахаева, А.М. Сорбционное концентрирование тетрациклина и его соединения с Fe (III) на силикагеле КСМГ // Изв. высш. учебн. заведений. Химия и химическая технология. 2008. Т. 52. № 5. С. 39-43.
2. Алыкова Т.В., Салмахаева, А.М. Изучение сорбционного концентрирования тетрациклина сорбентом СВ-1 // Экологические системы и приборы. 2007. №9. С. 38-39.
3. Салмахаева А.М. Исследование сорбционного концентрирования тетрациклина на различных сорбентах // Естественные науки. Журнал фундаментальных и прикладных исследований. 2009. Т. 29. № 4. С. 190-199.
4. Алыкова Т.В., Салмахаева А.М. О механизме адсорбции органических соединений на оксидах кремния, алюминия и алюмосиликатах // Геология, география и глобальная энергия. 2010. № 4 (39). С. 91-98.

Патент на изобретение

5. Алыков Н.М., Алыкова Т.В., Салмахаева А.М. Способ экспрессного сорбционно-цветометрического определения тетрациклина в моче. Патент на изобретение № 2350950. Заявл. № 2007128393/15, 23.07.2008. Опубл. 27.03.2009. Бюл № 9.

Другие публикации автора

6. Алыкова Т.В., Салмахаева А.М. Концентрирование тетрациклина минеральным сорбентом при анализе биологических материалов // Тез. докл. XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. М. 2007. С. 66.
7. Салмахаева А.М. Метод концентрирования и количественного определения тетрациклина в биологических объектах // Тез. докл. VI Всеросс. научн. семинара «Химия и медицина». Уфа 2007. С. 88-89.
8. Алыкова Т.В., Салмахаева, А.М. Экспресс-метод определения тетрациклина в биологических жидкостях // Труды 10-й международной конференции «Актуальные проблемы современной науки». Самара, 2007. С. 13-16.
9. Алыкова Т.В., Салмахаева А.М. Экспресс диагностика злокачественной опухоли желудка // Мат. II Международной конференции «Фунда-

ментальные и прикладные проблемы современной химии». Астрахань, 2008. С. 119-123.

10.Алыкова Т.В., Салмахаева А.М., Айтемова И.Р. Новые методики определения тетрациклина в лекарственных формах и в биологических жидкостях // Мат. Всеросс. научн. конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии и материаловедения». Махачкала 2008. С. 175-176.

11.Алыкова Т.В., Салмахаева А.М., Айтемова И.Р. Способ экспрессного определения тетрациклина в моче // Мат. научно-практ. конференции «Физико-химические, биологические и медицинские аспекты нанотехнологий». Астрахань 2008. С.52-53.

12.Алыкова Т.В., Салмахаева А.М. Сорбционно-цветометрическое определение тетрациклина в биологических жидкостях // Рефераты докладов II Международного форума «Аналитика и аналитики». Воронеж 2008. С. 22-26.

13.Салмахаева А.М., Айтемова И.Р. Высокоэффективные методы определения тетрациклина с целью использования их в биологии и медицине // Материалы III-го Международного конгресса студентов и молодых учёных «Мир Науки». Алма-Ата 2009. С. 62-63.

14.Салмахаева А.М., Алыкова Т.В. Механизм сорбции тетрациклина на силикагеле КСМГ // Мат. III Международной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы современной химии». Астрахань, 2009. С. 119-123.

15.Алыкова Т.В., Салмахаева А.М. Моделирование механизмов адсорбции молекул тетрациклина активными центрами поверхности кремнезема и алюмосиликатов // Мат. Международной конференции «Инновационные технологии в управлении, образовании, промышленности». Астрахань, 2010. С. 75-77.