

В ИК-спектре КРС I (рис. 2) наблюдаются уширенные за счет электрон-фононного взаимодействия линии колебательной структуры в области 900—1400 см⁻¹ и непрерывное поглощение, обусловленное возбуждением электронов проводимости, начиная с 900 см⁻¹.

Это позволяет оценить для соединения ширину запрещенной зоны ≈ 0.11 эВ. Ее значение для КРС III, оцененное по началу непрерывного поглощения в ИК-спектре, несколько меньше значения, полученного из резистивных измерений, что может быть связано с влиянием материала контакта на измеряемую величину.

Несмотря на то, что полупроводниковые КРС I—III являются изоструктурными [5], их электрофизические свойства и модели проводимости существенно различны. При одинаковом типе слоистой упаковки кристаллов КРС фульваленов с гексавольфрамат-анионом проводимость немонотонно зависит от размеров катион-радикала и определяется также потенциалом ионизации и поляризуемостью донора [6].

РЕЗЮМЕ. Вивчено ІЧ-спектри катіон-радикальних солей (КРС) біс(етилентіолло)тетратіофульвалену (ЕТ), тетратіофульвалену (ТТФ) і тетраметилтетратіофульвалену (ТМТТФ) складу (ЕТ)₂W₆O₁₉, (ТТФ)₂W₆O₁₉

та (ТМТТФ)₂W₆O₁₉. На монокристалах КРС виміряна провідність у широкому температурному інтервалі. Сполуки є напівпровідниками. Обговорюються моделі їх провідності та зв'язок зі структурою.

SUMMARY. IR-spectra of radical-cation salts (RKS) bis (ethylenedithiolo) tetrathiafulvalene (ET), tetrathiafulvalene (TTF) and tetramethyltetrathiafulvalene (TMTTF) of composition (ET)₂W₆O₁₉, (TTF)₂W₆O₁₉ and (TMTTF)₂W₆O₁₉. Conductivity on RKS single crystals was measured in high temperature interval. The compounds are semiconductors. It's models of and conductivity and connection with structure are discussed.

ЛИТЕРАТУРА

1. Coronado E., Clemente-Leon M., Galan-Mascaros J.R. et al. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. -2000. -P. 3955—3961.
2. Lapinski A., Starodub V., Golub M. et al. // Synthetic Metals. -2003. -**138**, № 3. -P. 483—489.
3. Coronado E., Gimenez-Saiz C., Gomez-Garsia C.J. // Coord. Chem. Rev. -2005. -**249**. -P. 1776—1796.
4. Long D.-L., Cronin L. // Chem. Eur. J. -2006. -№ 12. -P. 3698—3706.
5. Кажева О.Н., Александров Г.Г., Дьяченко О.А. и др. // Вестн. Харьков. национ. ун-та. Химия. -2010. -Вып. 19(42). -С. 144—149.
6. Kazheva O.N., Alexandrov G.G., Kravchenko A.V. et al. // Inorg. Chem. -2011. -**50**. -P. 444—450.

Харьковский национальный университет им. В.Н.Каразина

Поступила 05.07.2011

УДК 544.183.25

Н.Н.Камнева, А.П.Бойченко, В.В.Иванов, В.В.Марков, Л.П.Логинова

КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЛЕНДРОНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДЕ И УЛЬТРАМИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ БРИДЖ 35

Получены константы диссоциации 4-амино-1-гидроксипутилендифосфоновой (алендроновой) кислоты, а также константы устойчивости комплексов Ca²⁺ и Mg²⁺ с алендронатом в воде, мицеллярном растворе Бридж 35 и смешанном растворителе вода—этанол. Полуэмпирическими квантово-химическими методами доказана большая устойчивость цвиттер-ионной формы алендроновой кислоты, а также установлены места координации Ca²⁺. В мицеллярной среде сила алендроновой кислоты по всем исследованным ступеням диссоциации увеличивается, а в смешанном растворителе наблюдается рост рK_{а3} по сравнению с водным раствором. В среде вода—этанол возрастает устойчивость комплексов Ca²⁺ и Mg²⁺ с алендронатом. Выявленное влияние растворителей на протолитические и комплексообразующие свойства указывает на отсутствие простой аналогии между водно-органическими средами и ультрамикрорегетерогенными мицеллярными растворами неионногенных поверхностно-активных веществ.

© Н.Н.Камнева, А.П.Бойченко, В.В.Иванов, В.В.Марков, Л.П.Логинова, 2012

ВВЕДЕНИЕ. Аминодифосфоновые кислоты (АДФК) содержат фрагмент со связью P–C–P, аналогичный пирофосфату, который является строительным материалом костной ткани и влияет на метаболизм кальция [1–3]. В настоящее время аминокислоты широко используются для лечения костных заболеваний [4]. Активность аминокислот может быть связана с формированием комплексов с кальцием [5, 6], поэтому данные об их протолитических и комплексобразующих свойствах, а также строении кислот и металлокомплексов в растворах представляют особый интерес для изучения эффективности лекарств на основе аминокислотных кислот [7, 8]. Однако свойства протолитов в водных растворах и ультрамикрорегерогенных биологических системах могут значительно различаться, что стимулирует поиск простых и стабильных сред для исследования процессов ионизации, комплексообразования, агрегации и т.п. в условиях, имитирующих условия протекания реакций в биологических системах [9]. Организованные среды — мицеллярные растворы поверхностно-активных веществ (ПАВ) являются хорошими кандидатами на роль биомиметиков [10–12]. Так, например, растворы неионного ПАВ Бридж 35 широко используются для изучения равновесий и процессов распределения между внеклеточной жидкостью и мембраной по данным мицеллярной жидкостной хроматографии [13, 14]. Однако возникает вопрос об аналогии между влиянием мицеллярных сред на протолитические и комплексообразующие свойства веществ и влиянием смешанных водно-органических растворителей, которые часто используют в качестве среды-биомиметика [15].

Наиболее популярным препаратом второго поколения лекарственной группы бисфосфонатов является натриевая соль 1-гидрокси-4-аминобутилиден-1,1-дифосфоновой (алендроновой) кислоты. В настоящей работе изучено влияние мицеллярной среды Бридж 35 и водно-органической среды вода—этанол на константы диссоциации алендроновой кислоты и комплексообразование алендроната с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} ; полуэмпирическими квантово-химическими методами определены устойчивые конформеры кислоты и металлокомплексов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Фармакопейный стандарт субстанции алендроната натрия

тригидрат был предоставлен АТ Стома, Харьков. Исходный раствор хлороводородной кислоты с концентрацией 0.10 М готовили разбавлением концентрированного раствора HCl (х.ч., пл. 1.173 г/см³) и стандартизовали по навескам карбоната натрия. Исходный раствор KOH, свободный от карбонатов, готовили по методике [16, с. 27–29], а раствор NaOH — по методике [17]. Полученные растворы щелочей стандартизовали по навескам адипиновой кислоты. Рабочие растворы HCl, NaOH и KOH готовили разбавлением исходного раствора непосредственно перед титрованием. В качестве фонового электролита применяли KCl (ч.д.а., Донецкий завод химреактивов) или NaCl (фарм., Химлаборреактив). Для приготовления сред для титрования использовали неионогенное ПАВ Бридж 35 (Мерк, Германия) и спирт этиловый ректифицированный. Растворы солей CaCl_2 и MgCl_2 с концентрацией 0.10 М готовили по навескам их солей и стандартизовали комплексонометрически. Для приготовления всех растворов применялась свободная от карбонатов бидистиллированная вода.

Потенциометрические титрования выполнены при температуре 25.0 ± 0.1 °С. Ячейка состояла из стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 и полужелеза сравнения ЭВЛ-1М3. рН-метрическую ячейку градуировали по стандартным буферным растворам с рН 3.56, 4.01, 6.86 и 9.18. Разность потенциалов измеряли по компенсационной схеме (потенциометр Р-307, нуль-инструмент рН-метр рН 121) со стандартным отклонением не выше 0.2 мВ. В качестве среды использовали мицеллярные растворы Бридж 35 с концентрацией 0.10 моль/л и смешанный растворитель вода—этанол с объемной долей последнего 50 %. Ионную силу 0.10 моль/л во всех растворах поддерживали добавками KCl или NaCl. Концентрация алендроната натрия в титруемых растворах составляла $1.00 \cdot 10^{-3}$ М, объем титруемого раствора — 20 мл. Для определения констант диссоциации раствор алендроната натрия титровали раствором KOH или NaOH с концентрацией $3.00 \cdot 10^{-3}$ М. При изучении комплексообразования методом конкурентной рН-метрии титруемый раствор содержал $1.00 \cdot 10^{-3}$ М алендроната натрия и $1.00 \cdot 10^{-3}$ М ионов кальция или магния.

Данные потенциометрических титрований обрабатывали по программе CLINP 2.1 (<http://www-chemo.univer.kharkov.ua>) [18]. Найденные в

Т а б л и ц а 1

Энергии и дипольные моменты для различных конформеров алендроновой кислоты и комплексов Ca^{2+} с алендронатом, рассчитанные различными полуэмпирическими методами

Метод	Алендроновая кислота (рис. 1,а)		Комплекс CaHL^-	Комплекс CaH_2L (рис. 1,б)	
	Молекулярная форма, конформер I	Цвиттер-ионная форма, конформер II		конформер III	конформер IV
MNDO	-3.0614 / 2.857 *	-3.0625 / 4.166 *	-3.3325	-3.3315	-3.3315
AM1	-3.2783 / .937	-3.2785 / 4.140	-3.3605	-3.2770	-3.2770
PM3	-3.0246 / 2.929	-3.0250 / 4.013	-3.0161	-3.0122	-3.0080
PM6	-3.0610 / 2.844	-3.0614 / 4.273	-3.0563	-3.0560	-3.0559

* Энергия, $\cdot 10^{-8}$ Дж/моль / дипольный момент, Д.

параллельных титрованиях значения показателей константы ионизации усредняли, применяя подход, предложенный в работе [19], учитывающий корреляцию значений констант, полученных из одного эксперимента, и их дисперсии. Подход реализован нами в виде модуля программы MATLAB 7.0 (<http://www.mathworks.com/>) [12]. Для построения диаграмм распределения по значениям констант диссоциации использовали программу HySS2009 (<http://www.hyperquad.co.uk/>), для полуэмпирических квантово-химических расчетов энергий и дипольных моментов молекул — программы МОРАС 2009 (<http://www.MORAS2009.com/>) [20] и HyperChem 6.0 (<http://www.hyper.com/>). Расчеты проводили с учетом среды с диэлектрической проницаемостью 56.15.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Согласно литературным данным, наиболее вероятной формой существования электронейтральных форм аминокислот является цвиттер-ион, который находится в равновесии с молекулярной формой [21]. Результаты квантово-химических расчетов, проведенные полуэмпирическими методами MNDO, AM1, PM3 и PM6, также указывают на большую устойчивость цвиттер-ионного конформера (табл. 1, рис. 1, а) даже без учета сольватации аминогруппы и фосфоновых групп молекулами воды. Стабилизация цвиттер-иона (конформер II, рис. 1, а) проходит за счет внутримолекулярной компенсации положительного заряда протонированной аминогруппы.

Таким образом, протолитические равновесия алендроновой кислоты в водных растворах

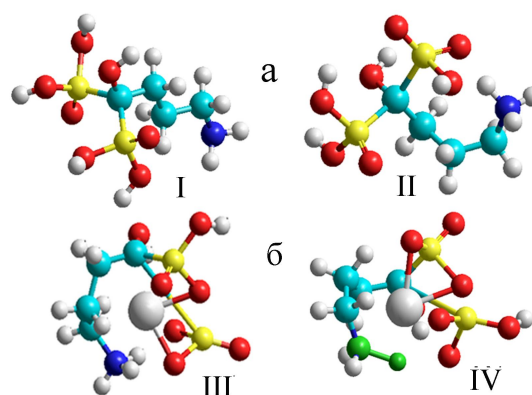
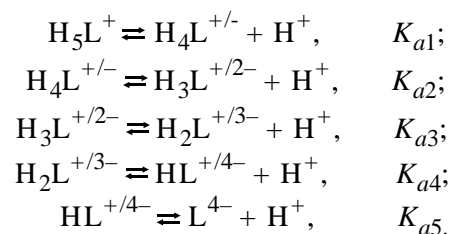


Рис. 1. Структура молекулярной (I) и цвиттер-ионной (II) формы алендроновой кислоты, а также комплекса CaH_2L , в котором ион кальция координирован по фосфоновым группам одного атома фосфора (III) и двум различным атомам фосфора (IV).

включают диссоциацию протонированной аминогруппы и двух фосфоновых групп в соответствии со следующей схемой:



При этом считается, что бетаиновый протон АДФК отщепляется последним (K_{a5}) [21], а геминальная гидроксильная группа не диссоциирует до рН 13 [23]. Ранее нами были переопределены

константы диссоциации алендроновой кислоты в водных растворах и показана возможность ее количественного определения в лекарственных формах методом потенциометрического титрования [12]. В табл. 2 представлены показатели констант диссоциации алендроновой кислоты в воде, а также полученные нами данные для мицеллярной среды Бридж 35 и смешанного растворителя вода—этанол.

Показатели констант диссоциации, определенные в мицеллярной среде, называют кажущимися, так как рН измеряют в объеме водной фазы, а протолитические формы кислоты могут находиться как в водной фазе, так и в мицеллярной псевдофазе [24, 25]. Поскольку в литературе известны данные о комплексообразовании некоторых дифосфоновых кислот с ионами натрия [3, 26], представлялось интересным проверить, насколько зависят константы диссоциации от типа титранта (раствор NaOH и KOH). Анализ данных табл. 2 показывает, что значения pK_a в среде вода—этанол не зависят от природы катиона в составе щелочи, что согласуется с ранее установленной нами возможностью использовать раствор NaOH в качестве титранта при количественном определении алендроновой кислоты [12].

В мицеллярной среде неионогенного ПАВ Бридж 35 наблюдается усиление кислотности алендроновой кислоты (табл. 2). Увеличение pK_{a3} в водно-органическом растворителе по сравнению с водным раствором объясняется стабилизацией частицы с меньшим суммарным зарядом, то есть H_3L^{+2-} . При этом очевидно, что противоположный эффект среды в случае раствора неионогенного ПАВ должен рассматриваться как специфическое влияние ультрамикрорегерогенной среды. Интересно, что pK_{a4} уменьшается как в мицеллярной среде Бридж 35, так и в смешанном растворителе вода—этанол, хотя в первом случае эффект выражен гораздо сильнее. Аномальное увеличение силы кислоты в водно-органическом растворителе может быть связано с изменением порядка диссоциации протонов и отщеплением бетаинового протона на этой ступени, когда суммарный заряд продуктов диссоциации не меняется. На такую возможность указывается и в работе [21] для памидроновой кислоты. Однако значение pK_{a5} в водно-этанольной среде также уменьшается, что может объясняться только диссоциацией бетаинового протона. Поэтому факт умень-

Т а б л и ц а 2

Показатели констант диссоциации pK_{an} алендроновой кислоты в водной, мицеллярной среде Бридж 35 и смешанном растворителе вода—этанол

pK_{an}	Водный раствор 0.10 М KCl [12]*	Водный 0.10 М раствор Бридж 35, 0.10 М KCl*	Вода—этанол 50 % (по объему)	
			0.10 М KCl*	0.10 М NaCl**
pK_{a3}	6.38 ± 0.03	5.79 ± 0.05	7.4 ± 0.10	7.4 ± 0.02
pK_{a4}	10.68 ± 0.06	6.75 ± 0.05	9.4 ± 0.2	9.58 ± 0.04
pK_{a5}	11.4 ± 0.23	8.66 ± 0.04	10.5 ± 0.4	10.45 ± 0.07

* Титрант — раствор KOH, ** NaOH.

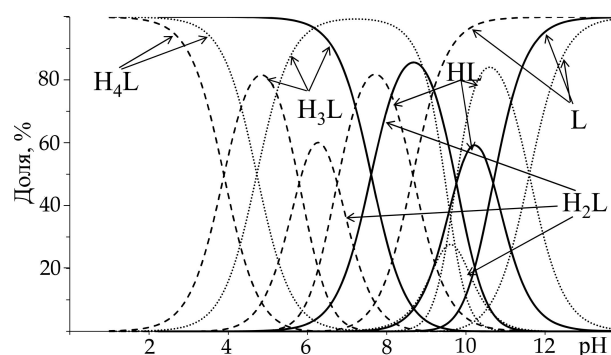


Рис. 2. Долевая диаграмма распределения протолитических форм алендроновой кислоты в водных растворах (точечная линия), мицеллярных растворах Бридж 35 (пунктирная линия) и в смешанном растворителе вода—этанол (сплошная линия).

шения значений pK_{a4} и pK_{a5} в водно-этанольной среде можно объяснить, предполагая, что конформеры HL^{+4-} и HL^{3-} находятся в равновесии, константа которого изменяется при переходе от водных растворов к водно-этанольным растворам и ультрамикрорегерогенной среде.

Сближение значений pK_{a3} — pK_{a5} приводит к сужению областей преобладания промежуточных протолитических форм. Кроме того, значительное уменьшение pK_{a5} в мицеллярной среде Бридж 35 способствует смещению областей преобладания всех протолитических форм алендроновой кислоты в область более низких значений рН (рис. 2).

Изучение комплексообразования ионов кальция и магния с алендроновой кислотой мето-

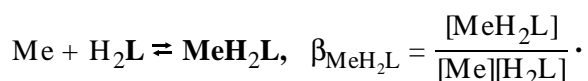
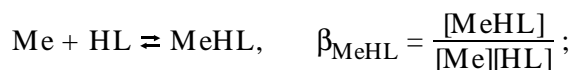
дами молекулярной спектроскопии затруднено отсутствием хромофоров и флуорофоров в ее молекуле. Поэтому для получения данных о модели комплексообразования и константах устойчивости комплексов ионов кальция и магния с алендронатом в воде, мицеллярных растворах Бридж 35 и среде вода—этанол нами был использован метод конкурентной рН-метрии. Комплексы $MeHL$, MeH_2L (заряды комплексов не приведены) образуются во всех изученных системах. Кроме того, в мицеллярных растворах Бридж 35 из-за преобладания депротонированного аниона L^4 уже при рН 8.6 зафиксировано образование комплексов MeL (рис. 3). Логарифмы констант устойчивости комплексов, соответствующие уравнениям реакций, приведенным ниже, представлены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Логарифм констант устойчивости комплексов кальция и магния с алендроновой кислотой в водных, мицеллярных растворах Бридж 35 и смешанном растворителе вода—этанол

Комп-лекс	Водный раствор 0.10 М КСl*	Водный 0.10 М раствор Бридж 35, 0.10 М КСl*	Вода—этанол 50 % (по объему)	
			0.10 М КСl*	0.10 М NaCl**
CaH_2L	2.35 ± 0.2	4.03 ± 0.10	5.2 ± 0.3	5.2 ± 0.1
$CaHL$	6.09 ± 0.11	5.29 ± 0.08	7.0 ± 0.4	6.6 ± 0.2
CaL	—	7.85 ± 0.06	—	—
MgH_2L	3.01 ± 0.15	3.59 ± 0.07	5.4 ± 0.2	5.1 ± 0.2
$MgHL$	6.62 ± 0.07	4.19 ± 0.07	6.9 ± 0.3	6.6 ± 0.3
MgL	8.29 ± 0.08	6.15 ± 0.05	—	—

* Титрант — раствор КОН, ** NaOH.



В смешанном растворителе вода—этанол наблюдается увеличение устойчивости комплексов кальция и магния с алендронатом, что согласуется

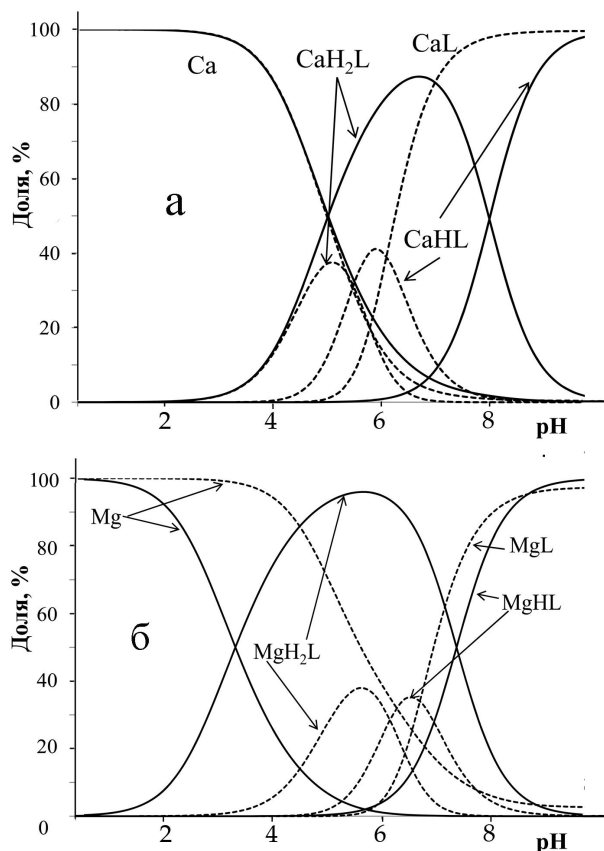


Рис. 3. Долевые диаграммы распределения комплексов ионов кальция (а) и магния (б) с алендронатом в мицеллярных растворах Бридж 35 (пунктирная линия) и в смешанном растворителе вода—этанол (сплошная линия). Концентрации Me и L — $1.00 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

с общими закономерностями влияния смешанных растворителей на комплексообразование металлов с анионами многоосновных органических кислот. В то же время в мицеллярной среде Бридж 35 наблюдается увеличение устойчивости комплекса MeH_2L и уменьшение устойчивости комплекса $MeHL$, что свидетельствует о специфике влияния ультрамикрорегрогенной среды неионного ПАВ на комплексообразование.

Долевые диаграммы распределения ионов металлов и комплексов в мицеллярной и водно-этанольной среде значительно различаются. Так в водно-этанольной среде в диапазоне рН от 4.6 до 8.0 преобладает комплекс MeH_2L , в то время как в мицеллярной среде Бридж 35 области преобладания комплексов MeH_2L и $MeHL$ очень узкие (рис. 3).

Результаты полуэмпирических квантово-химических расчетов (табл. 1) также подтверждают

большую устойчивость комплекса CaHL по сравнению с CaH_2L . Интересно также, что более выгодным является координация ионами кальция оксигрупп, которые соединены с различными атомами фосфора, вследствие чего образуется более устойчивая симметричная структура (рис. 1, б). Это согласуется с известными данными о координации дифосфоновых кислот другими металлами [27].

ВЫВОДЫ. Таким образом, данные о протолитических и комплексообразующих свойствах алендроновой кислоты в водно-этанольной среде и в мицеллярной среде Бридж 35 свидетельствуют об отсутствии простой аналогии между влиянием ультрамикрорегерогенной среды неионогенного ПАВ и смешанных растворителей на равновесия многоосновных кислот. В среде вода—этанол наблюдается рост pK_{a3} алендроновой кислоты, а в мицеллярной среде Бридж 35 — уменьшение pK_{a3} по сравнению с водными растворами. Во всех случаях эффект ультрамикрорегерогенной среды неионогенного ПАВ Бридж 35 выражен гораздо сильнее, чем смешанного растворителя вода—этанол, и требует дальнейшего изучения. В смешанном растворителе вода—этанол устойчивость комплексов ионов кальция и магния с алендронатом увеличивается по сравнению с водным раствором, что согласуется с представлениями о стабилизации менее заряженных форм при уменьшении диэлектрической проницаемости среды (при объемной доле этанола 50 % в смешанном растворителе диэлектрическая проницаемость составляет 56.15). В то же время в мицеллярной среде Бридж 35 устойчивость комплексов MeH_2L увеличивается, а комплексов MeHL — уменьшается, что приводит к сужению областей образования комплексов MeHL как для ионов кальция, так и для ионов магния.

РЕЗЮМЕ. Отримано константи дисоціації 4-аміно-1-гідроксибутилідендифосфонової (алендронової) кислоти, а також константи стійкості комплексів Ca^{2+} та Mg^{2+} з алендроновою кислотою у воді, мицеллярному розчині Бридж 35 та змішаному розчиннику вода—етанол. Напівемпіричними квантово-хімічними методами доведено більшу стійкість цвіттер-іонної форми алендронової кислоти, а також встановлено місця координації Ca^{2+} . У мицеллярному середовищі сила алендронової кислоти за всіма дослідженими ступенями дисоціації збільшується, а у змішаному розчиннику спостерігається збільшення pK_{a3} у порівнянні з водним

розчином. Стійкість комплексів Ca^{2+} и Mg^{2+} з алендроновою кислотою зростає при переході від водного розчину до середовища вода—етанол. Виявлені ефекти впливу середовищ на протолітичні та комплексоутворюючі властивості свідчать про відсутність простої аналогії між водно-органічними розчинниками та ультрамикрорегерогенними мицеллярними розчинами неіонних ПАВ.

SUMMARY. Dissociation constants of 4-amino-1-hydroxybutylidenediphosphonic (alendronic) acid and stability constants of complex formation of Ca^{2+} and Mg^{2+} with alendronic acid in water, micellar solution of Brij 35 and mixed solvent water—ethanol were obtained. The higher stability of zwitterionic form of alendronic acid was proved and the places of Ca^{2+} coordination were determined by using the semi-empirical quantum-chemical methods. The strength of alendronic acid increases for all investigated steps of dissociation in micellar medium, but in mixed solvent the increasing of pK_{a3} is observed in comparison with aqueous solution. In water—ethanol medium stability of complexes of Ca^{2+} и Mg^{2+} with alendronic acid is increased. The revealed effects of the solvents on protolytic properties and complex formation denote the absence of simple analogy between water-organic media and ultramicroheterogenous micellar solutions of nonionic surfactants.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fleisch H., Graham R., Russell G., Francis Marion D. // Science. -1969. -**165**. -P. 1262—1264.
2. Francis Marion D., Graham R., Russell G., Fleisch Herbert // Ibid. -1969. -**165**. -P. 1264—1266.
3. Матковская Т.А., Попов К.И., Юрьева Э.А. Бисфосфонаты. Свойства, строение и применение в медицине. -М.: Химия, 2001.
4. Fleisch Herbert. Bisphosphonates in bone diseases. From the laboratory to the patient. -New York: Academic Press, 2000.
5. Russell R.G.G., Rogers M.J. // Bone. -1999. -**25**, № 1. -P. 97—106.
6. Grabenstetter R.J., Cilley W.A. // J. Phys. Chem. -1971. -**75**. -P. 676—682.
7. Cong H.Le., Boichenko A.P., Levin I.V. et al. // J. Mol. Liq. -2010. -**154**. -P. 76—81.
8. Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Петровский П.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2000. -№ 6. -С. 1051—1063.
9. Treiner C. // J. Coll. Interf. Sci. -1983. -**93**, № 1. -P. 33—42.
10. Boichenko A.P., Dung L.T.K., Loginova L.P. // J. Sol. Chem. -2011. -DOI: 10.1007/s10953-011-9703-5.
11. Loginova L.P., Yakovleva E.Yu., Galat M.N., Boichenko A.P. // J. Mol. Liq. -2009. -**145**. -P. 177—181.
12. Boichenko A.P., Markov V.V., Kong H.Le et al. //

- Central European J. Chem. -2009. -7, № 1. -P. 8—13.
13. Bermudez-Saldana J.M., Escuder-Gilabert L., Medina-Hernandez M.J. et al. // J. Chromatogr. B. -2007. -852, № 1-2. -P. 353—361.
14. Torres-Cartas S., Martyn-Biosca Y., Villanueva-Camascas R.M. et al. // Eur. J. Med. Chem. -2007. -42, № 11-12. -P. 1396—1402.
15. Gustavo Gonzalez A., Herrador M. Angeles, Asuero A.G. // Int. J. Pharm. -1992. -84. -P. R1—R4.
16. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. -Л.: Химия, 1964.
17. Сусленикова В.М., Киселева Е.К. Руководство по приготовлению титрованных растворов. -Изд. 6-е, перераб. -Л.: Химия, 1978.
18. Холін Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения. -Харьков: Фолио, 2000.
19. Бугаевский А.А., Никишина Л.Е., Мутин А.В. и др. // Укр. хим. журн. -1990. -56, № 7. -С. 775—778.
20. Rocha G.B. et al. // J. Comp. Chem. -2006. -№ 27(10). -P. 1101—1111.
21. Матвеева А.Г., Пасечник М.П., Петровский П.В. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2000. -№ 6. -С. 1051—1063.
22. Бойченко А.П., Марков В.В., Иващенко А.Л. и др. // Вісн. Харків націон. ун-ту. Сер. Хімія. -Вип. 15(38). -2007. -С. 62—69.
23. Popov K., Niskanen E., Ronkkomaki H., Lajunen H.J.L. // New J. Chem. -1999. -23. -P. 1209—1213.
24. Мчедлов-Петросян Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах. -Харьков: Изд-во ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004.
25. Mchedlov-Petrosyan N.O. // Pure Appl. Chem. -2008. -80, № 7. -P. 1459—1510.
26. Логинова Л.П., Левин И.В., Матвеева А.Г. и др. // Изв. АН СССР. Сер. хим. -2004. -№ 9. -С. 1919—1925.
27. Tsaryk N.V., Kozachkova A.N., Trachevskii V.V. et al. // Russ. J. Coord. Chem. -2008. -34, № 7. -P. 493—498.

Харьковский национальный университет им. В.Н. Каразина

Поступила 05.07.2011

УДК 544.723.21

О.М.Пузій, О.І.Піддубна

КИСЛОТНО-ОСНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ ФОСФОРОВМІСНИХ ВУГЛЕЦЕВИХ АДСОРБЕНТІВ

Методом потенціометричного титрування досліджено кислотно-основні властивості фосфоровмісних вуглецевих адсорбентів, одержаних карбонізацією співполімеру стиролу та дивінілбензолу у присутності фосфорної кислоти. Показано, що потенціометричне титрування у поєднанні з розрахунками розподілення поверхневих груп за константами дисоціації є ефективним методом дослідження кислотно-основних властивостей вуглецевих адсорбентів. З використанням цього методу виявлено, що фосфоровмісні вуглецеві матеріали містять чотири типи поверхневих груп. У залежності від значення константи дисоціації поверхневі групи можуть бути віднесені до фосфоровмісних та сильнокислих карбоксильних; слабкокислих карбоксильних; фосфоровмісних (друга константа дисоціації) та лактонних або енольних та фенольних груп. При додатковому окисненні фосфоровмісного вугілля зростає загальна концентрація поверхневих груп та виникає новий різновид поверхневих груп лактонно-енольного типу.

ВСТУП. Активоване вугілля є найуживанішим адсорбентом загального призначення. Порувате вугілля використовують як адсорбент у харчовій промисловості, біотехнології, у сільському господарстві, для захисту органів дихання та у медицині. Вуглецеві адсорбенти застосовують для розділення речовин, зберігання метану та водню, як електродні матеріали у літій-йонних акумуляторах, суперконденсаторах та паливних елементах. Вугілля також здавна використовують

як носій каталітично активних речовин.

Відомо, що властивості вуглецевих адсорбентів визначаються їх поруватою структурою та хімією поверхні [1]. Так, наприклад, для фізичної адсорбції важливими є розмір та об'єм пор [2, 3], а для специфічної адсорбції, поверхневих реакцій та хемосорбції важливу роль відіграє хімія поверхні [3]. Легкість, з якою вугілля вступає у взаємодію з іншими елементами, визначає розмаїття модифікацій вуглецевих адсорбентів. Хімія по-

© О.М.Пузій, О.І.Піддубна, 2012