

навіть у змішаному розчиннику, ймовірно, внаслідок просторових ускладнень, пов'язаних з будовою молекули алілацетоацетату, яка містить оксоалільний замісник в  $\alpha$ -положенні хелатного циклу. Його лінійна будова може ускладнювати входження третього аніона  $\text{alacac}^-$  у координаційну сферу іона  $\text{Ln}^{3+}$ .

Аналіз зміни констант утворення в ряду лантанідів підтверджує ці висновки. Як видно з рис. 1, константи утворення загалом зростають у ряду лантанідів зі зменшенням іонного радіусу, оскільки зв'язок між іонами  $\text{Ln}^{3+}$  та донорними атомами кисню ліганду за своєю природою є переважно іонним. Цю тенденцію чітко видно у церієвій підгрупі (La – Sm). Проте в кінці ітрієвої підгрупи (Er – Lu) значення  $\lg K_1$  та  $\lg K_2$  практично однакові у межах похибки досліду, тобто зменшення довжини зв'язку метал-ліганд за рахунок лантанідного стиснення не впливає на стійкість цих комплексів, що може бути викликано стеричними ускладненнями для лантанідів з найменшими іонними радіусами. До того ж алілацетоацетат є слабкою кислотою (у досліджуваному розчиннику  $\text{p}K_{\text{дис.}} = 12,29 \pm 0,02$ ) і, отже, його лантанідні комплекси схильні до гідролізу. Тому при підвищенні рН утворення *трис*-комплексів стає не вигідним і в осад випадають оксо-гідроксокомплекси.

### Список використаних джерел:

1. Berezhnytska O., Savchenko I., Denysova Z., Rusakova N., Fedorov Ya., Veligura L., Rogovtsov O., Trunova E. The new nanosized systems on the basis Eu (III) complexes as precursors for organic electroluminescent diodes // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 2014. – Vol. 590. – P. 58–65.
2. Hubert-Pfalzgraf L. G., Miele-Pajot N., Papiernik R., Vaissermann J. A novel example of self-assembly in lanthanide chemistry: synthesis and molecular structure of  $[\text{Na}(\text{EtOH})_6][\text{Y}_9(\mu_4\text{-O})_2(\mu_3\text{-OH})_8\{\mu\text{-}\eta^2\text{-MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{OEt}\}_8\{\eta^2\text{-MeC}(\text{O})\text{CHC}(\text{O})\text{OEt}\}_8]$  // *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* – 1999. – P. 4127–4130.
3. Давиденко Н. К., Жолдаков А. А. Устойчивость бензоилацетонатных комплексов редкоземельных элементов в водно-метанольном растворе // *Журн. неорг. химии.* – 1967. – Т. 12. – С. 1195–1198.

**Роїк Н.В.**

*кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник;*

**Бєлякова Л.О.**

*доктор хімічних наук, професор;*

**Дзязько М.О.**

*провідний інженер,*

*Інститут хімії поверхні імені О.О. Чуйка*

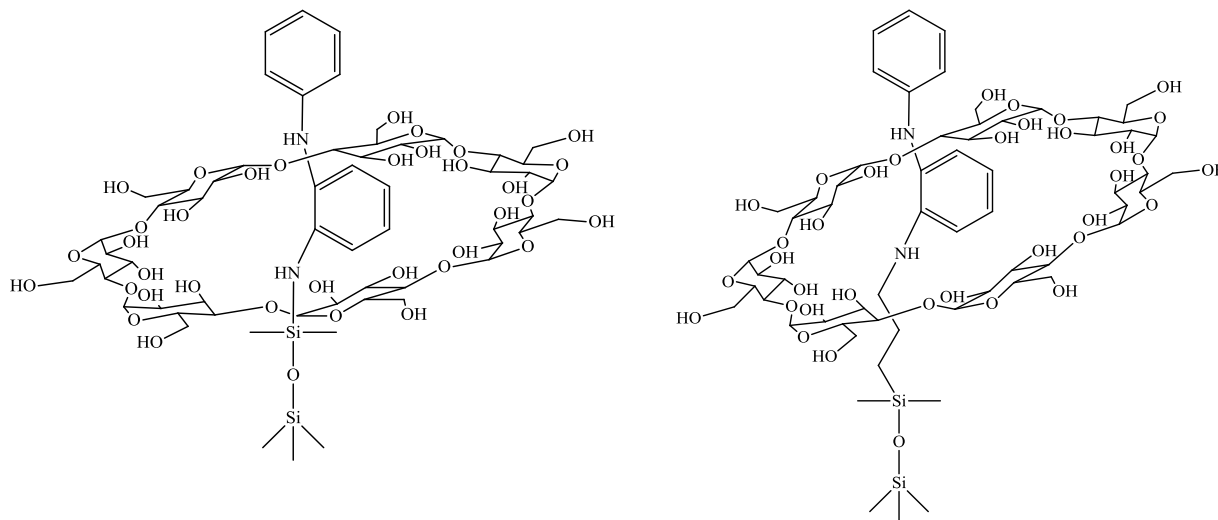
*Національної академії наук України*

## ВПЛИВ В-ЦИКЛОДЕКСТРИНУ НА ПРОТОЛІТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМІВ ТИПУ МСМ-41 З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ АРОМАТИЧНИМИ АМІНОГРУПАМИ

МСМ-41 – кремнезем з гексагонально впорядкованою мезопористою структурою, високою площею поверхні (до 1500 м<sup>2</sup>/г), вузьким розподілом пор

за розміром (діаметр 2–5 нм) та великим загальним об'ємом пор (до 1.2 см<sup>3</sup>/г). Присутність в поверхневому шарі кремнезему високореакційних силанольних груп відкриває широкі можливості для цілеспрямованого хімічного модифікування як поверхні пор, так і зовнішньої поверхні частинок. Ці унікальні властивості зумовлюють значний інтерес до МСМ-41 в області транспортування біологічно активних сполук, зокрема контрольованої доставки та вивільнення. Оскільки значення рН здорових та вражених клітин відрізняється між собою, перспективним є створення кремнеземних систем, у яких контроль над вивільненням біологічно активних сполук з внутрішньопорового простору відбуватиметься під впливом зміни кислотності середовища. В літературі продемонстровано ефективність поверхневих супрамолекулярних комплексів, розташованих поблизу входів у пори носія, у процесах рН-контрольованого вивільнення діючої речовини [1–5]. Принцип їх дії базується на залежності міцності комплексу, який утворюється між мобільною складовою та поверхневими групами, від рН середовища.

Нами було здійснено пост-синтетичне модифікування зовнішньої поверхні частинок мезопористого кремнезему типу МСМ-41 ( $S=1003$  м<sup>2</sup>/г,  $d=2.42$  нм) ароматичними аміногрупами, що можуть брати участь в комплексоутворенні з  $\beta$ -циклодекстрином ( $\beta$ -CD), утворюючи поверхневі рН-контрольовані наноклапани (Рисунок). Хімічну будову поверхневого шару синтезованих органокремнеземів встановлено на основі результатів ІЧ спектрального та хімічного аналізу поверхневих сполук, а структурні параметри розраховано за даними рентгеноструктурного аналізу та низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту.



**Рис. Схематичне зображення поверхневих комплексів включення, утворених за участю N- [N'-(N'-феніл)-2-амінофеніл]-аміноалкільних груп та  $\beta$ -циклодекстрину**

Згідно одержаних результатів, закріплення N- [N'-(N'-феніл)-2-амінофеніл]-амінометильних та N-[N'-(N'-феніл)-2-амінофеніл]-3-амінопропільних груп на поверхні кремнезему приводить до зменшення питомої поверхні ( $S=839$  м<sup>2</sup>/г та  $S=782$  м<sup>2</sup>/г відповідно). Зменшення діаметру пор при цьому не відбувається, що доводить іммобілізацію функціональних груп виключно на зовнішній поверхні частинок.

Методом потенціометричного титрування було вивчено вплив  $\beta$ -CD на протолітичні властивості поверхневих ароматичних аміногруп. Встановлено, що при еквімолярному співвідношенні N- [N'-(N'-феніл)-2-амінофеніл]-амінометильних чи N- [N'-(N'-феніл)-2-амінофеніл]-3-амінопропільних груп та макромолекул  $\beta$ -CD в досліджуваній системі присутні аміногрупи, які відрізняються за основністю. Одночасно з вільними ароматичними аміногрупами ( $pK_a = 4.66$  та  $pK_a = 4.83$  відповідно), в поверхневому шарі кремнезему присутня частина аміногруп, що утворює супрамолекулярний комплекс з олігосахаридом ( $pK_a = 5.26$  та  $pK_a = 5.31$  відповідно). Зменшення константи протонування ароматичної аміногрупи, розташованої поблизу поверхні кремнезему, відбувається в результаті її екранування макромолекулою  $\beta$ -CD. Супрамолекулярні структури, розташовані поблизу входів у пори носія, здатні регулювати вивільнення біологічно активної речовини з внутрішньопорового простору під впливом зміни рН середовища.

### Список використаних джерел:

1. Yang Y.-W. Towards biocompatible nanovalves based on mesoporous silica nanoparticles / Y.-W. Yang // *Med. Chem. Commun.* – 2011. – V. 2. – P. 1033–1049.
2. Nguyen T. D., Leung K. C.-F., Liong M., Pentecost C. D., Stoddart J. F., Zink J. I. Construction of a pH-driven supramolecular nanovalve / T. D. Nguyen // *Org. Lett.* – 2006. – V. 8, № 15. – P. 3363–3366.
3. Angelos S., Yang Y.-W., Patel K., Stoddart J. F., Zink J. I. pH-responsive supramolecular nanovalves based on cucurbit [6] uril pseudorotaxanes / S. Angelos // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2008. – V. 47. – P. 2222–2226.
4. Meng H., Xue M., Xia T., Zhao Y.-L., Tamanoi F., Stoddart J. F., Zink J. I., Nel A. E. Autonomous in vitro anticancer drug release from mesoporous silica nanoparticles by pH-sensitive nanovalves / H. Meng // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 12690–12697.
5. Park C., Oh K., Lee S.C., Kim C. Controlled release of guest molecules from mesoporous silica particles based on a pH-responsive polypseudorotaxane motif / C. Park // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2007. – V. 46. – P. 1455–1457.

**Стецик В.В.**

*кандидат хімічних наук, доцент,  
Донецький національний університет*

## ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО АНАЛІЗУ З ОДНОЧАСНИМ ПРОТІКАННЯМ В ОДНІЙ СИСТЕМІ ТИТРИМЕТРИЧНИХ РЕАКЦІЙ РІЗНИХ ТИПІВ

Важливим напрямком розвитку класичної титриметрії є розробка методів окремого визначення компонентів складних сумішей. При цьому з методів фіксації кінцевої точки титрування (КТТ) візуальний індикаторний є зручнішим і більш експресним в порівнянні з потенціометричним варіантом. При визначенні складу сумішей одним з типових прийомів є проведення кількох окремих визначень, в яких різними титриметричними методами на основі титриметричних реакцій різних типів послідовно визначають різні компоненти. Але аналіз ситуації показує можливість суміщення деяких окремих визначень в