

Т.В. Крупская, В.Н. Барвинченко, В.А. Касперский, В.В. Туров

МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ЛЕВОМИЦЕТИН—ВОДА—КРЕМНЕЗЕМ

Методами ^1H ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии изучены молекулярные взаимодействия в системе кремнезем—вода—левомицетин в широком диапазоне изменения концентрации компонент. Показано, что строение слоев межфазной воды и ее термодинамические характеристики зависят от поверхностной концентрации левомицетина. Исследована скорость высвобождения левомицетина в разные среды: воду, физиологический раствор, 96 % этиловый спирт, раствор соляной кислоты с рН 1.5.

Одним из перспективных направлений в создании медицинских препаратов последнего поколения является поиск композитных систем, состоящих из нескольких биоактивных компонент, взаимно усиливающих фармакологическое действие друг друга (синергетический эффект). Природа синергетических эффектов досконально не изучена. Однако обнаружено, что если в качестве одной из компонент выбран высокодисперсный кремнезем (ВДК) [1—4], то он не только проявляет детоксикационное действие за счет связывания токсических веществ, но и способствует повышению биологической активности ряда лекарственных средств [5]. Это стимулировало разработку лекарственных материалов на основе ВДК и адсорбционно закрепленных на его поверхности физиологически активных веществ, которые плохо растворимы в воде, но способны удерживаться на поверхности твердых частиц в течение довольно длительного времени даже после их контакта с водными средами [2, 5].

Синергетический эффект нанокompозитов на основе ВДК в значительной степени может определяться межфазными взаимодействиями и строением межфазных слоев на границе твердых гетерогенных частиц с биологической жидкостью. Причем наиболее существенными факторами, вероятно, являются взаимодействие лекарственного вещества с кремнеземной подложкой и зависимость параметров гидратации органо-минеральных частиц от доли поверхности кремнезема, занятой органической составляющей. Кроме того, на десорбцию и биологическую доступность лекарственных веществ большое влияние могут оказывать процессы взаимодействия твердых частиц с внутренними тканями организма или отдельными фрагментами биомакромолекул, однако на начальной стадии исследований можно ограничиться наиболее простой модельной системой — наночастица—вода.

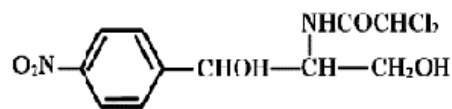
Целью настоящей работы было создание на основе ВДК и антибактериального препарата ле-

вомицетина наноразмерного биокомпозита, изучение механизма связывания лекарственного препарата с поверхностью частиц ВДК, его десорбции в водную среду и среды, моделирующие биологические жидкости, сопоставление адсорбционных характеристик с параметрами гидратации твердых частиц при разной концентрации адсорбированной фазы.

Левомицетин был выбран в качестве антибактериального агента, так как он обладает широким спектром действия — эффективен в отношении многих грамположительных и грамотрицательных бактерий. Механизм высокой антимикробной активности левомицетина связан с нарушением синтеза белков в микроорганизмах [8, 9]. В то же время он малотоксичен как для человека, так и для животных. Необходимо отметить, что дезинтоксикационный эффект левомицетина обусловлен только его антибактериальным действием, а не прямым действием на токсины [9].

Для изучения молекулярных взаимодействий в системе левомицетин—вода—кремнезем было проведено комплексное спектральное исследование с применением методов ^1H ЯМР, ИК- и УФ-спектроскопии.

Исследовалась субстанция левомицетина (D-(-)-трео-1-(*p*-нитрофенил)-2-дихлорацетиламинопропан-1,3-диола) фармакопейной чистоты производства фирмы Vaishali Pharmaceuticals (Китай):



Биологическая активность левомицетина (L_v) значительно зависит от пространственной конфигурации молекулы (все три теоретически возможных его стереоизомера почти полностью лишены антибиотических свойств). Он хорошо растворим в полярных органических растворителях и плохо растворим в воде, неполярных растворителях. Растворимость L_v в воде при комнатной температуре составляет 4.4 мг/мл, а в спирте — >20 мг/мл.

Известно, что инактивация Lv в водных растворах связана с гидролитическим отщеплением остатка дихлоруксусной кислоты. Реакция катализируется гидроксильными ионами, поэтому антибиотик весьма устойчив при pH 2—9.5, но легко инактивируется в щелочной среде. Близкое расположение двух атомов кислорода пропандиольной цепи приводит к формированию в кристаллическом антибиотике сильной внутримолекулярной водородной связи, образованной смежными гидроксильными группами [8, 9].

В работе использовали энтеросорбент Силикс — синтетический аморфный высокодисперсный кремнезем (аэросил марки А-300 с удельной поверхностью 300 м²/г производства Калушского экспериментального завода Института химии поверхности НАН Украины).

Адсорбционное закрепление левомицетина на поверхности высокодисперсного кремнезема проводили методом импрегнирования. Для этого навеску левомицетина растворяли в 100 мл 96 %-го этилового спирта. Затем к 5 г ВДК прибавляли спиртовые растворы левомицетина и тщательно перемешивали, после чего уравнивали при комнатной температуре на протяжении 24 ч, потом удаляли спирт медленным нагреванием (333 К, 3 ч). В результате было получено 6 образцов нанокompозита левомицетин—кремнезем с содержанием органического вещества в диапазоне 0.1—1 ммоль/г.

Для изучения высвобождения левомицетина в разные среды брали навеску образца 0.1 г с концентрацией антибиотика 1 ммоль/г, которую заливали 50 мл десорбирующего раствора (вода, физиологический раствор, раствор соляной кислоты с pH 1.5, 96 %-й этиловый спирт).

Спектры электронного поглощения растворов и отражения твердых образцов кремнезема, импрегнированного левомицетином, измеряли на спектрофотометре Specord M-40 (Karl Zeiss, Германия).

ИК-спектры высушенных при 60 °С образцов кремнезема с адсорбционно закрепленным Lv регистрировали на однолучевом инфракрасном Фурье-спектрометре Thermo Nicolet Nexus FT-IR (Германия). Для этого приготовленные образцы смешивали со свежепрокаленным KBr при весовом соотношении компонент 1:5.

СЭМ-фотографии частиц левомицетин—ВДК были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа марки JEOL 6100 (Optical Laboratory, Japan) с ускоряющим напряжением 18 кВ.

Спектры ¹H ЯМР снимали на ЯМР-спектро-

метре высокого разрешения Bruker WP-100 SY (Германия) с рабочей частотой 100 МГц и максимальной полосой пропускания 50 кГц. Температура в датчике регулировалась термоприставкой Bruker VT-1000 с точностью ± 1 К. Интенсивность сигналов определяли с помощью электронного интегратора, точность которого составляла ± 10 % при соотношении интенсивностей измеряемых сигналов 1:10. Для предотвращения переохлаждения суспензий концентрацию незамерзающей воды ($C_{ув}$) измеряли при нагревании суспензий, предварительно охлажденных до температуры 210 К.

Характеристики межфазных слоев воды устанавливали при помощи метода послойного вымораживания объемной и адсорбированной воды [10—13]. Сигнал молекул воды во льду (как и сигналы протонов в твердых составляющих образца) не вносил существенного вклада в спектры ¹H ЯМР из-за особенности методики исследования и короткого времени (~ 10⁻⁶ с) поперечной релаксации протонов в твердом состоянии. В сравнении с MAS ЯМР-спектроскопией, которая регистрирует как сигналы протонов адсорбированных молекул, так и твердого вещества (лед, протоны органических молекул в твердом состоянии, силанольные группы кремнезема), ¹H ЯМР-спектроскопия с послойным вымораживанием жидкой фазы позволяет регистрировать только сигналы протонов подвижных молекул незамерзающей воды, которая взаимодействует с поверхностью ВДК или адсорбировано закрепленными на ней малоподвижными молекулами (слоями) органических веществ. Исследование осуществлялось с использованием 5 мм измерительных ампул ЯМР с вставленной в средину ампулой 4 мм, в которой находился исследуемый образец. Этот прием использовался для предотвращения повреждения основной ампулы при замораживании влажных образцов или водных суспензий. Для измерения химического сдвига применялся внешний стандарт — дейтерохлороформ, который помещали в зазор между внешней и внутренней ампулами.

Условием замерзания воды на межфазной границе твердых тел является равенство свободной энергии Гиббса межфазной воды и льда. Поскольку свободная энергия межфазной воды понижена адсорбционными взаимодействиями ($\Delta G = G - G_0 < 0$, где G_0 — это свободная энергия льда при 273 К), она замерзает при $T < 273$ К. Изменение свободной энергии Гиббса и понижение температуры замерзания связаны соотношением [14]:

$$\Delta G = -0.036 \cdot (273 - T) . \quad (1)$$

Площадь под кривой $\Delta G(C_{uw})$ определяет межфазную энергию (γ_{SL}) — суммарную величину понижения свободной энергии Гиббса межфазной воды, обусловленную наличием границы раздела фаз [10]:

$$\gamma_{SL} = K \int_0^{C_{uw}^{\max}} \Delta G dC_{uw}, \quad (2)$$

где $C_{uw}^{\max} = C_{uw}$ при $T \rightarrow 273$ К.

В отличие от межфазных энергий на границе раздела фаз твердое тело—пар или твердое тело—пар—жидкость [11], величина γ_{SL} определяет межфазную энергию на границе раздела фаз твердое тело—жидкость. По зависимостям $\Delta G(C_{uw})$ могут быть рассчитаны параметры слоев сильно- и слабосвязанной воды — толщина слоя каждого типа воды (C_{uw}^s и C_{uw}^w для сильно- и слабосвязанной воды соответственно) и максимальные величины понижения свободной энергии в этих слоях (ΔG_s и ΔG_w) [12—15]. При этом под слабосвязанной водой понимают ту часть незамерзающей воды, для которой $\Delta G < 0.5$ кДж/моль.

На рис. 1, *a–z* приведены микрофотографии образцов, содержащих разную концентрацию Lv в диапазоне от 0.1 до 1 ммоль/г. Как видно из этого рисунка, строение частиц слабо зависит от концентрации импрегнирующей фазы. Частицы имеют неправильную форму и широкое распре-

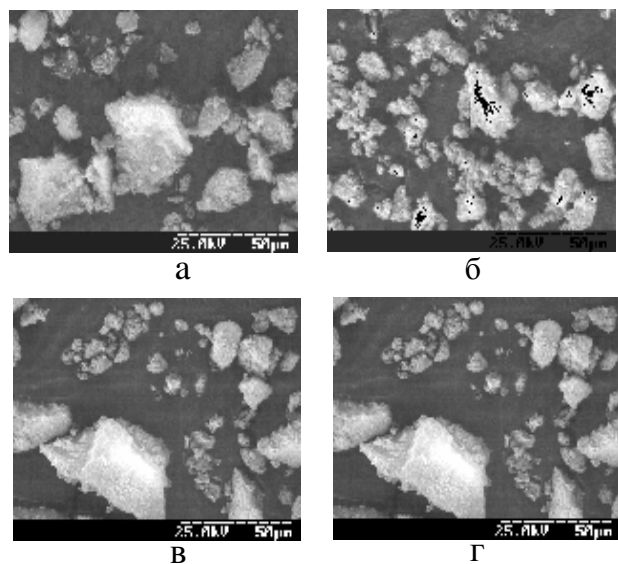


Рис. 1. Данные исследования СЭМ образцов левомицетин—кремнезем с разной концентрацией левомицетина: *a* — кремнезем (А-300); *б* — 0.1; *в* — 0.4; *z* — 1 ммоль/г.

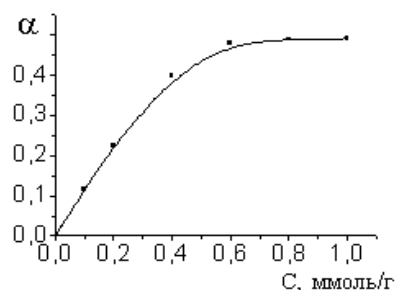


Рис. 2. Изменение степени возмущения (α) поверхностных ОН-групп ВДК ($\nu = 3748$ см⁻¹) в зависимости от количества левомицетина на поверхности SiO₂.

деление по размерам в диапазоне от единиц до десятков мкм. То есть они представляют собой крупные образования — агломераты, которые в свою очередь состоят из агрегатов и первичных частиц. Такое строение характерно и для частиц пирогенного кремнезема [14].

Взаимодействие слоя адсорбированного на поверхности SiO₂ Lv с подложкой изучали по изменениям ИК-спектральных характеристик поверхностных ОН-групп ВДК при варьировании поверхностной концентрации Lv (C_{Lv}) в пределах 0.1—1 ммоль/г. В спектрах могут быть идентифицированы полосы валентных и деформационных колебаний Lv и свободных валентных колебаний гидроксильных групп поверхности кремнезема (3748 см⁻¹). При увеличении C_{Lv} интенсивность полосы свободных гидроксильных групп ($\nu = 3748$ см⁻¹) уменьшается. Это обусловлено образованием водородных связей между электронодонорными группами антибиотика и протонами гидроксильных групп кремнезема.

На рис. 2 приведена рассчитанная на основании ИК-спектральных данных зависимость степени возмущения свободных силанольных групп от концентрации Lv. С ростом C_{Lv} степень возмущения увеличивается и достигает своего максимального значения (0.48) при $C_{Lv} = 0.6$ ммоль/г. Дальнейшее повышение концентрации Lv не приводит к увеличению степени замещения свободных силанольных групп. Возможно, это обусловлено формированием такого адсорбционного слоя, в котором часть гидроксильных групп недоступна для образования водородных связей с органическими молекулами — на поверхности формируются кристаллиты левомицетина.

Взаимодействие молекул Lv с поверхностью кремнезема также изучали, анализируя УФ-спектры поглощения его водных и спиртовых растворов, спектров отражения порошков адсорбции

онно закрепленного и чистого Lv (рис. 3). Приведены спектры отражения Lv (полоса при $\lambda_{\max} = 278$ нм) при концентрации импрегнирующей фазы в диапазоне 0.1—1 ммоль/г. Как видно из рис. 3, интенсивность полосы с $\lambda_{\max} = 278$ нм в спектрах отражения увеличивается с ростом поверхностной концентрации Lv. При этом максимум полосы совпадает с максимумом соответствующей полосы спектра молекулярной формы Lv и его водного раствора, что свидетельствует о том, что Lv сорбируется на поверхности ВДК в молекулярной форме.

Для измерения скорости высвобождения Lv, адсорбированного на поверхности ВДК, была исследована его десорбция с образца, в котором концентрация антибиотика составляла 1 ммоль/г, в разные типы жидких сред — воду, физиологический раствор, 96 %-й этиловый спирт, раствор соляной кислоты с pH 1.5 (рис. 4). Приведенные результаты свидетельствуют о том, что практически полное высвобождение Lv с поверхности крем-

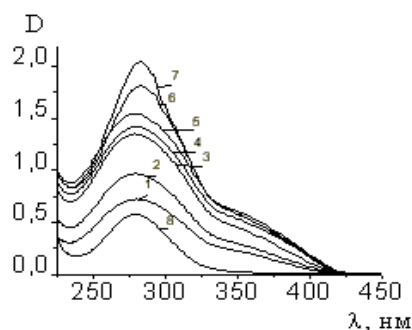


Рис. 3. Электронные спектры образцов чистого левомицетина и адсорбированного на поверхности ВДК с концентрацией: 1 — 0.1; 2 — 0.2; 3 — 0.4; 4 — 0.6; 5 — 0.8; 6 — 1 ммоль/г; 7 — чистый левомицетин; 8 — раствор левомицетина, $C_{Lv} = 1.25 \cdot 10^{-4}$ моль/л ($l = 1$ см).

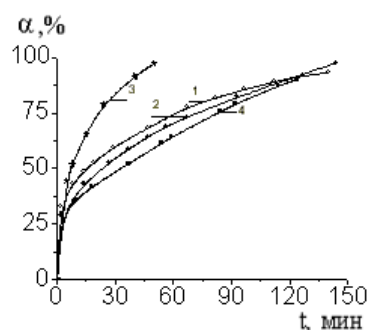


Рис. 4. Десорбция левомицетина (α) в разные растворители: 1 — вода (pH 6.43); 2 — физиологический раствор хлорида натрия 0.9 % (pH 6.19); 3 — спирт 96 % (pH 8.18); 4 — раствор соляной кислоты (pH 1.5).

незема в воду, соляную кислоту, физиологический раствор происходит более чем за 2 ч, тогда как в спирт — меньше, чем за час. Таким образом, при переходе от порошка левомицетина к левомицетину, адсорбционно закрепленному на поверхности кремнезема в биологических средах наблюдается значительный пролонгирующий эффект.

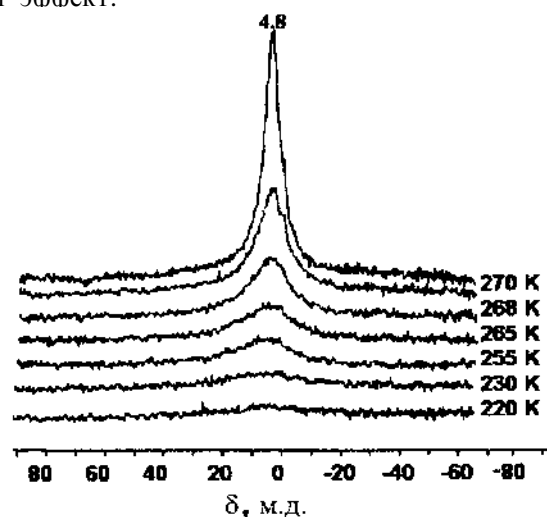


Рис. 5. Температурная зависимость формы спектров ^1H ЯМР воды в замороженной суспензии (9 % мас.) кремнезема, которая содержит 6.1 % мас. левомицетина.

Строение гидратной оболочки частиц кремнезема с адсорбционно закрепленным Lv может быть изучено на основании измерения интенсивностей сигналов незамерзающей воды при $T < 273$ К. На рис. 5 в качестве примера приведена температурная зависимость формы спектров ^1H ЯМР незамерзающей воды в 9 %-й водной суспензии кремнезема, которая содержит 0.2 ммоль/г (6.1 % мас.) Lv. Спектры представляют собой одиночный сигнал, максимум которого имеет химический сдвиг $\delta = 4.8$ м.д., который совпадает с химическим сдвигом жидкой воды. С понижением температуры интенсивность сигнала уменьшается благодаря частичному замерзанию межфазной воды, а его ширина увеличивается в соответствии с уменьшением времени поперечной релаксации, обусловленным понижением молекулярной подвижности воды [16]. Аналогичный вид имеют температурные зависимости изменения формы спектров для других образцов.

Зависимости концентрации незамерзающей воды (C_{lw}) от температуры и построенные на их основании, в соответствии с формулой (1), зависимости изменения свободной энергии Гиббса (ΔG)

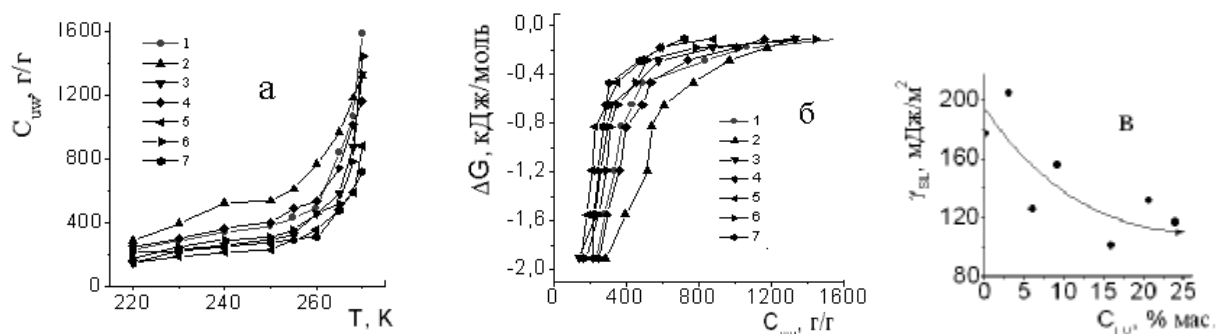


Рис. 6. Температурные зависимости концентрации незамерзающей воды (а) и построенные на их основе зависимости изменения свободной энергии Гиббса от концентрации незамерзающей воды (б); зависимость межфазной энергии от концентрации левомицетина (в): 1 — кремнезем (А-300); 2 — 0.1; 3 — 0.2; 4 — 0.4; 5 — 0.6; 6 — 0.8; 7 — 1 ммоль/г.

от C_{uw} для 9 %-х водных суспензий кремнезема с разным количеством адсорбционно закрепленного Lv, приведены на рис. 6, а, б. На зависимостях $\Delta G(C_{uw})$ можно выделить два участка, один из которых отвечает значительному изменению величины ΔG в относительно узком диапазоне изменения C_{uw} . Этот участок обусловлен сильносвязанной водой. Для другого участка величина изменения ΔG не превышает 0.5 кДж/моль, что отвечает признакам слабосвязанной воды. Характеристики слоев межфазной воды, полученные для всех исследованных образцов, и величины поверхностной энергии рассчитаны в соответствии с формулой (2) (табл. 1).

Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что с увеличением поверхностной концентрации Lv наблюдается тенденция к уменьшению концентрации как сильно-, так и слабосвязанной воды.

Т а б л и ц а 1

Характеристики слоев межфазной воды в замороженных водных суспензиях (9 % мас.) ВДК с адсорбционно закрепленным левомицетином

C_{Lv}		$-\Delta G^s$	$-\Delta G^w$	C_{uw}^w	C_{uw}^s	γ_{SL} , мДж/м ²
% мас.	ммоль/г	кДж/моль		г/г		
0	0	3.4	0.35	2.35	0.45	177
3.1	0.1	3.0	0.35	1.25	0.75	205
6.1	0.2	2.6	0.40	1.35	0.45	126
9.1	0.4	2.8	0.50	1.1	0.4	156
16.0	0.6	2.8	0.35	1.2	0.3	101
20.7	0.8	2.6	0.35	1.9	0.3	132
24.0	1.0	3.5	0.35	0.7	0.3	117

В величине ΔG^s , которая отображает изменение свободной энергии Гиббса в ближайшем к поверхности монослое адсорбированной воды, определенных закономерностей не наблюдается.

На рис. 6, в приведена зависимость поверхностной энергии от концентрации Lv ($\gamma_{SL}(C_{Lv})$), которая наиболее полно отражает взаимодействие твердых частиц с жидкой средой. Как видно из этого рисунка, поверхностная энергия адсорбционно модифицированного кремнезема с увеличением концентрации модификатора уменьшается почти вдвое — от 200 до 110 мДж/м². Это свидетельствует о существенном уменьшении в процессе модифицирования гидрофильных свойств дисперсных частиц. Вероятно, это обусловлено тем, что в органо-кремнеземных частицах гидрофильные центры молекул Lv участвуют в формировании водородных связей с поверхностью кремнезема, в то время как с водной средой контактируют преимущественно липофильные центры молекулы.

Для образца, содержащего на поверхности 0.4 ммоль/г (9 % мас.) Lv, было изучено влияние концентрации адсорбированной воды (C_{H_2O}) на характеристики ее связывания с поверхностью. В соответствии с данными рис. 2 выбранная поверхностная концентрация Lv отвечала монослойному покрытию кремнезема органическими молекулами. Изменение концентрации адсорбированной воды осуществлялось в интервале 0.24—3.6 г/г, что перекрывало весь диапазон состояния нанокompозита от гидратированных порошков до разбавленных суспензий. Результаты приведены в табл. 2 и на рис. 7, а–в. Первые 4 образца соответствуют гидратированным порошкам адсорбционно модифицированного ВДК, а последние два — суспензиям. Для порошков диапазон C_{H_2O}

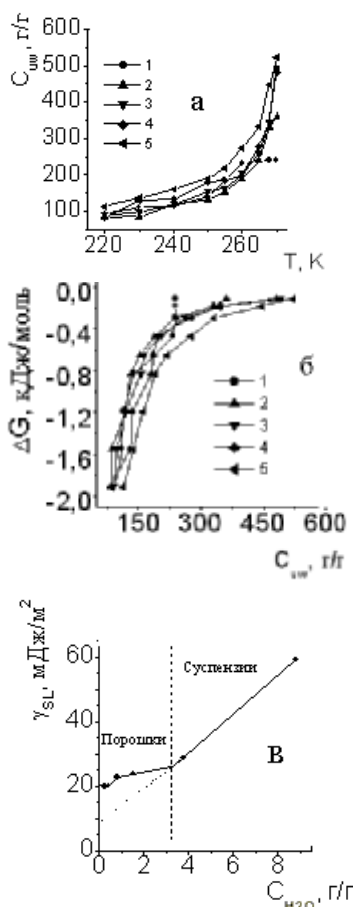


Рис. 7. Характеристики межфазных слоев воды для гидратированных порошков и водных суспензий системы ВДК—левомицетин: 1 — 0.24; 2 — 0.48; 3 — 0.8; 4 — 1.54; 5 — 3.76 г/г H_2O .

ограничен появлением жидкой фазы, а для суспензий — отсутствием расслоения в процессе замораживания образца (для замораживания необходимо 2—3 мин). Как видно из данных табл. 2, для порошков с ростом C_{H_2O} концентрация сильносвязанной воды остается постоянной, а гидратированность изменяется за счет увеличения концентрации слабосвязанной воды. Общее увеличение межфазной энергии (~ 4 мДж/м²) составляет около 20 % от первоначальной величины. Максимальная гидратированность порошка отвечает заполнению водой всех пустот в межчастичных зазорах без изменения расстояния между отдельными частицами. Ее можно рассчитать исходя из данных рис. 7, в, экстраполируя зависимость γ_{SL} (C_{H_2O}) к точке пересечения участков, отвечающих гидратированным порошкам и суспензиям ($C_{H_2O} = 3$ г/г).

Т а б л и ц а 2

Зависимость характеристик слоев межфазной воды от C_{H_2O} для кремнезема, содержащего на поверхности 0.4 ммоль/г (9 % мас.) левомицетина

C_{H_2O} , г/г	$-\Delta G^s$, кДж/моль	$C_{иw}^s$	$C_{иw}^w$	γ_{SL} , мДж/м ²
		г/г		
0.24	3.2	240	0	20.0
0.42	3.4	200	160	20.3
0.80	3.4	200	300	22.8
1.54	3.4	200	300	23.9
3.76	3.4	200	350	28.7
9.10	2.8	400	1100	59.3

С уменьшением концентрации твердой фазы величина γ_{SL} быстро увеличивается, что отвечает росту гидратированности частиц. Это обусловлено разрывом некоторого количества межчастичных связей. Поскольку система находится в равновесных условиях, изменение величины межфазной энергии частицы—вода должно компенсировать изменение энергии межчастичных взаимодействий. То есть разница в величине γ_{SL} при переходе от концентрированных к разбавленным суспензиям отражает энергию межчастичных взаимодействий. Из рис. 7, в следует, что для ВДК, адсорбционно модифицированного левомицетином, эта разница составляет около 35 мДж/м².

Таким образом, частицы нанокompозита, полученного путем импрегнирования левомицетином частиц ВДК, имеют размер, близкий к размеру частиц исходного кремнезема. Монослойное покрытие поверхности кремнезема достигается при концентрации левомицетина 0.6 ммоль/г. В процессе импрегнирования левомицетин взаимодействует с поверхностью кремнезема, образуя водородные связи с силанольными группами. Наибольшая степень замещения свободных силанольных групп составляет 0.48. Модифицирование кремнезема сопровождается гидрофобизацией его поверхности. В водных суспензиях гидратная оболочка частиц модифицированного кремнезема состоит из слоев сильно- и слабосвязанной воды. Органическая составляющая композита десорбируется с поверхности за относительно большой промежуток времени, что делает его перспективным для применения в качестве сорбента пролонгированного действия.

РЕЗЮМЕ. Методом ^1H ЯМР вивчено поведінку міжфазної води при сорбції різної кількості левоміцетину на високодисперсному кремнеземі (ВДК). Молекулярну взаємодію в системі левоміцетин—вода—ВДК досліджували методами ІЧ-, УФ-спектроскопії. Отримані результати показують, що структура шарів міжфазної води і її термодинамічні властивості сильно залежать від кількості адсорбованого левоміцетину. Досліджено швидкість вивільнення левоміцетину в різні середовища — воду, фізіологічний розчин, 96 %-й етиловий спирт, розчин соляної кислоти з рН 1.5.

SUMMARY. The investigations of molecular interactions in the system of silica—water—levomicetin in a wide range of concentration of a component, by the ^1H NMR-, UV- and IR-spectroscopies were studied. It is shown, that the structure of layers of interphaseal water and its thermodynamic characteristics strongly depend on superficial concentration of levomicetin. It is investigated desorption levomicetin in different types of liquid environments: water, a physiological solution, 96 % ethyl alcohol, a solution of a hydrochloric acid with 1.5.

1. Чуйко А.А., Погорельий В.К., Трахтенберг И. // Медична хімія. -2003. -№ 12. -С. 16—20.
2. Чуйко О.О., Пентюк О.О. Наукові принципи розробки лікарських препаратів на основі високодисперсного кремнезему. -Харків: Основа, 1998. -С. 35—51.
3. Пентюк О.О., Погорельий В.К., Чуйко Н.О. // Медична хімія. -2003. -5, № 1. -С. 95—99.

4. Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerisation, Colloids and Surface properties and Biochemistry. -New York: Wiley-Intersci., 1979.
5. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. А.А. Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.
6. Zaporozhets O.A., Shulga O.V., Nadzhafova O.Yu. et al. // Colloids and Surface A. -2000. -168. -P. 103—108.
7. Gun'ko V.M., Turov V.V., Barvinchenko V.N. et al. // Ibid. -2006. -278. -P. 102—122.
8. Егоров Н.С. Основы учения об антибиотиках. -М.: Изд-во МГУ, 1994.
9. Химия антибиотиков / Под ред. М.М. Шемякина. -М.: Изд-во АН СССР, 1961. -Т. 1.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник / Под ред. В.П. Глушкова. -М.: Наука, 1978. -Т. 2.
11. Тарасевич Ю.И. // Теорет и эксперим. химия. -2006. -42, № 2. -С. 87—91.
12. Туров В.В. Слои связанной воды и поверхностные силы в водных суспензиях высокодисперсных оксидов: Химия поверхности кремнезема. -Т. 1, ч. 1. -Киев, 2001. -С. 510—607.
13. Turov V.V., Barvinchenko V.N. // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. -1997. -8. -P. 125—132.
14. Gun'ko V.M., Turov V.V., Bogatyrev V.M. et al. // Adv. Colloid Interface Sci. -2005. -118. -P. 125—172.
15. Turov V.V., Leboda R. // Phys. and Chem. of Carbons. -2000. -27. -P. 67—124.
16. Mank V.V., Lebovka N.I. NMR Spectroscopy of Water in Heterogeneous Systems. -Kiev: Nauk. Dumka, 1988.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 18.05.2006

УДК 541.17 + 541.49

Н.А. Бурлаенко, Л.М. Погорелая, П.А. Манорик, В.Н. Гребенников, А.В. Шульженко

ЦИТРАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (II), НИКЕЛЯ (II) КАК СОРБЦИОННО-АКТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПЬЕЗОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СЕНСОРОВ НА АММИАК

Методом пьезокварцевого микровзвешивания изучено гетерофазное взаимодействие паров аммиака с цитратами меди (II) и никеля (II) в диапазоне концентраций NH_3 0.03—0.3 мг/л. Рассчитаны константы скорости k_1 , k_{-1} и константа равновесия K гетерофазных реакций. Установлено, что скорость сорбции/десорбции аммиака и устойчивость образовавшегося аддукта для медьсодержащего комплекса в несколько раз больше, чем для никельсодержащего. Цитратный комплекс меди (II), имея достаточно высокую сорбционную способность по отношению к аммиаку, может быть использован как чувствительное покрытие сенсора на NH_3 .

Поиск чувствительных покрытий для химических сенсоров, принцип действия которых основан на пьезокварцевом микровзвешивании (ПВ), является достаточно сложной задачей, что объясняется комплексом требований, предъявляемых

к их физико-химическим характеристикам. К числу таких требований, в первую очередь, относятся высокая чувствительность, селективность, способность к быстрому и обратимому взаимодействию с аналитом. При подборе чувствительных

© Н.А. Бурлаенко, Л.М. Погорелая, П.А. Манорик, В.Н. Гребенников, А.В. Шульженко, 2007