

- Amsterdam: Elsevier, 1996.- P. 411—433.
5. *Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Бондаренко С.В. и др.* // Теорет. и эксперим. химия. -2008. -**44**, № 5. -С. 315—320.
  6. *Ono S.S., Matsuoka O., Yamamoto S.* // Microporous and Mesoporous Materials. -2001. -**48**, № 1—3. -P. 103—110.
  7. *Snoswell D.R.E., Duan J., Fornasiero D., Ralston J.* // J. Coll. Interface Sci. -2005. -**286**, № 2. -P. 526—536.
  8. *Suprunowicz Z., Jaroniec M., Gawdzik J.* // Chromatographia. -1976. -**9**, № 4. -P. 161—167.
  9. *Тарасевич Ю.И., Рак В.С., Бондаренко С.В. и др.* // Журн. физ. химии. -1992. -**66**, № 12. -С. 3310—3315.
  10. *Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Енчен Й. и др.* // Коллоид. журн. -1993. -**55**, № 1. -С. 20—25.
  11. *Janchen J., Stach H., Uytterhoeven L., Mortier W.J.* // J. Phys. Chem. -1996. -**100**, № 30. -P. 12489—12493.
  12. *Дубинин М.М., Астахов В.А.* // Изв. АН СССР. Сер. хим. -1971. -№ 1. -С. 5—21.
  13. *Dubin M.M.* // Progress in Surface and Membrane Science. -Vol. 9. -New York: Academ. Press, 1975. -P. 170.
  14. *Rudzinski W., Everett D.H.* Adsorption of Gases on Heterogeneous Surfaces. -London: Academ. Press, 1992.
  15. *Киселев А.В.* Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции и хроматографии. -М.: Высш. шк., 1986.
  16. *Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И., Лозе У., Штах Х.* // Укр. хим. журн. -1996. -**62**, № 1. -С. 18—21.
  17. *Шахпаронов М.И., Каперский Б.Г., Левин В.В.* // Журн. физ. химии. -1972. -**46**, № 2. -С. 498—500.
  18. *Misawa M., Fukunaga T.* // J. Chem. Phys. -1990. -**93**, № 5. -P. 3495—3502.

Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев

Поступила 17.06.2010

УДК 541.123.2

Н.В. Старостенко, **В.И. Марченко**, Е.И. Гетьман, С.Н. Лобода, Л.В. Пасечник

## СИНТЕЗ КРЕМНИЕВЫХ АПАТИТОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

Синтезированы полукерамическим способом и исследованы методом рентгенофазового анализа соединения  $\text{Ca}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$  и  $\text{Sr}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$ , где Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb. Методом Ритвельда уточнена структура  $\text{Ca}_4\text{Pr}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}^\bullet$ .

**ВВЕДЕНИЕ.** Соединения со структурой апатита нашли применение в различных областях науки и техники. К наиболее известной сфере относится медицина, где преимущественно применяются материалы на основе гидроксиапатита кальция  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Замещая одни элементы другими, можно синтезировать большое количество соединений различного состава, которые относятся к структурному типу апатита, но заметно отличаются от своего родоначальника по свойствам. При введении в структуру апатита кремния значительно возрастают биосовместимость и биоактивность материалов, используемых в медицине, а также улучшаются их остеоиндуктивные характеристики [1—3]. Апатиты, содержащие кремний и редкоземельные элементы, могут использоваться в качестве селективных катализаторов в реакциях органического синтеза [4], электролитов для твердооксидных топливных ячеек [5], люми-

несцентных материалов [6] и т.д. Однако, несмотря на заманчивость получения модифицированных апатитов, систематическое изучение силикатных апатитов не проводилось. В литературе приводятся данные рентгенофазового анализа по отдельным образцам, содержащим некоторые лантаноиды [3, 5, 7, 8]. Описанные методы синтеза требуют применения специальных установок (прокаливание под давлением, в атмосфере инертных газов, азота), использования платиновых и серебряных тиглей и т.д. [7—9].

В предлагаемой работе приводятся результаты изучения возможности синтеза кремнийсодержащих апатитов по полукерамической методике с использованием в качестве кремниевого компонента тетраэтоксисилана. Такая методика позволяет несколько снизить температуру получения однофазных образцов по сравнению с синтезом из оксидов по керамической технологии. Этот метод

© Н.В. Старостенко, **В.И. Марченко**, Е.И. Гетьман, С.Н. Лобода, Л.В. Пасечник, 2010

синтеза менее трудоемкий и дорогостоящий, чем описанные в литературе. В качестве исследуемых объектов выступают соединения состава  $A_4Ln_6(SiO_4)_6O$ , где  $A = Ca, Sr$ ;  $Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ .

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.** В качестве исходных реагентов для синтеза использовали:  $CaCO_3$ ,  $Sr(NO_3)_2$  квалификации ос.ч.,  $(NH_4)_2HPO_4$  — х.ч.,  $La_2O_3$  — ЛаО-СС,  $Pr_6O_{11}$  — ПО-2,  $Nd_2O_3$  — НО-СС ОСТ 48-197-81,  $Sm_2O_3$  — Смо-1,  $Eu_2O_3$  — Ев-ИС5-17,  $Gd_2O_3$  — ГдО-Г,  $Tb_2O_3$  — ТбО-4,  $Dy_2O_3$  — ОСТ-48-200-84,  $Ho_2O_3$  — ГоО-2,  $Er_2O_3$  — ОСТ-48-4-182-42,  $Tm_2O_3$  — ТуО-3,  $Yb_2O_3$  — ИбО-Е,  $HNO_3$  — ос.ч., тетраэтоксисилан (ТЭОС)  $(C_2H_5O)_4Si$  — ч.д.а. Взвешивание проводили на аналитических весах ВЛА-200 с точностью 0.0002. Рентгенофазовый анализ выполняли на дифрактометре ДРОН-3 с использованием медного отфильтрованного излучения. Скорость вращения счетчика 1—2 град/мин. Для уточнения кристаллической структуры применяли массив данных, полученный из порошковой рентгенограммы в интервале углов от 15 до  $140^\circ$  ( $2\theta$ ). Шаг сканирования и время экспозиции в каждой точке составляли соответственно  $0.05^\circ$  и 3 с. Уточнение проводили с использованием программы FullProf\_Suite.

Образцы получали полукерамическим методом синтеза. Предварительно рассчитанные массы исходных реагентов помещали в химический стакан и растворяли в азотной кислоте. В отдельных случаях для более быстрого и полного растворения компонентов в раствор добавляли перекись водорода и нагревали. Дальнейшую подготовку проводили двумя способами.

В первом случае к раствору исходных компонентов добавляли стабилизирующие добавки, этиловый спирт и рассчитанный объем ТЭОС, то есть проводили кислотный гидролиз ТЭОС, для чего растворы оставляли на сутки в состоянии покоя до перехода их в гелеобразное состояние. Из полученных образцов удаляли растворитель, а сухие остатки прокаливали при температуре от 600 до 1200—1350  $^\circ C$ , с шагом 100  $^\circ C$ .

Во втором случае к начальным растворам, кроме различных добавок (в зависимости от вводимого редкоземельного элемента), прибавляли значительный объем этилового спирта, с целью предотвращения кислотного гидролиза ТЭОС.

После введения в раствор ТЭОС сразу же выпаривали жидкость, а сухие остатки прокаливали при температуре от 600 до 1120—1300  $^\circ C$  с шагом 100  $^\circ C$  и гомогенизацией в агатовой ступке между отдельными стадиями синтеза.

Длительность отжига при каждой из температур в обоих случаях составляла не менее 6 ч. Общее время прокаливания — не менее 60 ч.

**ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Согласно полученным данным установлено, что с использованием первой методики удается получить силикат-апатиты, модифицированные редкоземельными элементами (РЗЭ). Рассмотрим соединения состава  $Ca_4Ln_6(SiO_4)_6O$ . Образцы синтезированы при конечной температуре отжига 1200  $^\circ C$ . Как видно из рентгенограмм соединений состава  $Ca_4Ln_6(SiO_4)_6O$ , представленных на рис. 1, в большинстве случаев (за исключением образцов с тулием и иттербием) фиксируются наборы линий, соответствующих структуре апатита, смещенных в сторону больших углов, что соответствует вхождению атомов РЗЭ в структуру. Однако на рентгенограммах образцов с тулием и иттербием присутствуют также отражения с незначительной интенсивностью, которые можно отнести к структуре оксидов соответствующих РЗЭ. Это указывает на то, что синтез данных образцов либо не завершен, либо невозможен при данных условиях.

С использованием второй методики при температуре 1120  $^\circ C$  получены однофазные образцы кальциевого апатита, модифицированного всеми РЗЭ (кроме иттербия). Образец с иттербием со-

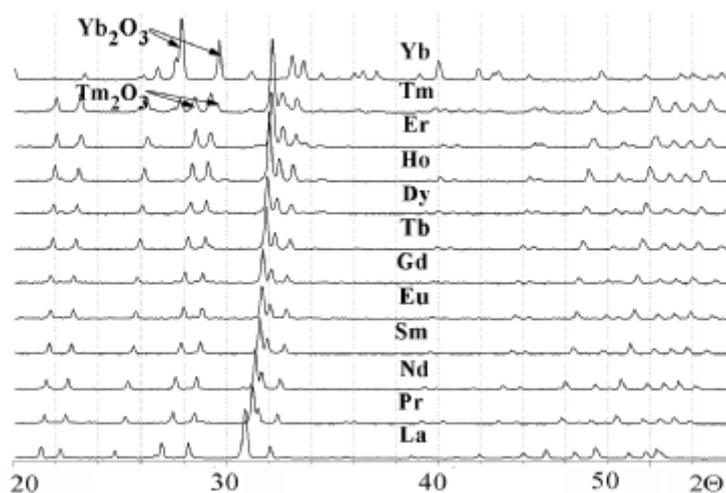


Рис. 1. Рентгенограммы образцов состава  $Ca_4Ln_6(SiO_4)_6O$ , полученных после отжига при температуре 1200  $^\circ C$  в течение 20 ч.

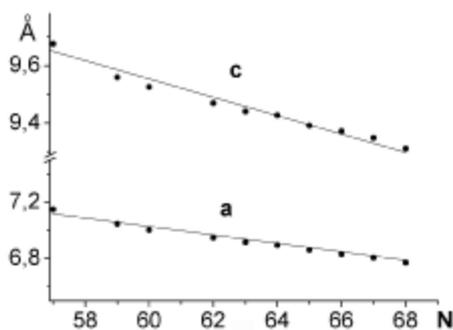


Рис. 2. Зависимость параметров *a* и *c* элементарной гексагональной ячейки от номера РЗЭ (N) образцов  $\text{Sr}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ .

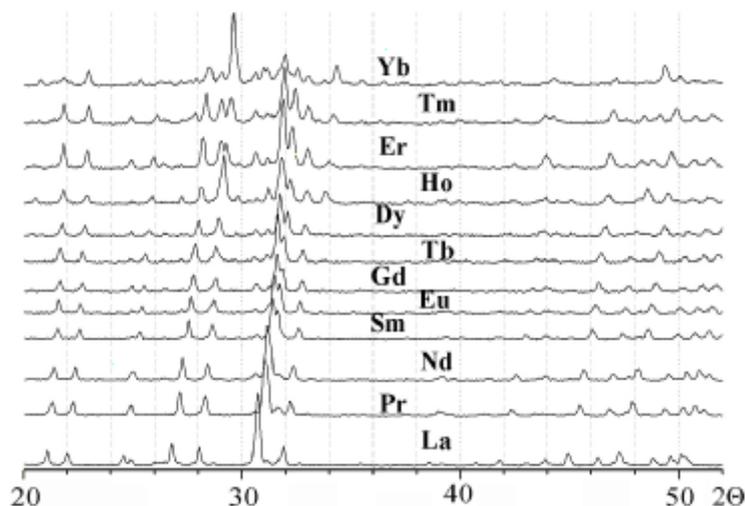


Рис. 3. Рентгенограммы образцов состава  $\text{Sr}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ , полученных по первой методике, после отжига при температуре  $1350^\circ\text{C}$  в течение 40 ч.

держит примесь оксида РЗЭ.

Для однофазных образцов рассчитаны параметры элементарной гексагональной ячейки. Зависимость параметров *a* и *c* от номера РЗЭ приведена на рис. 2, из которого видно, что значения параметров *a* и *c* уменьшаются при увеличении порядкового номера лантаноидов, что связано с уменьшением размеров атомов лантаноидов при возрастании их порядкового номера.

Образцы состава  $\text{Sr}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$  первоначально получали по первой методике. Следует отметить, что синтез образцов со стронцием протекает намного медленнее, чем синтез образцов с кальцием и требует прокаливании при более высоких температурах. Конечная температура отжига образцов составила  $1350^\circ\text{C}$ . Из данных рентгено-

фазового анализа, приведенных на рис. 3, следует, что образцы с гольмием, эрбием, тулием и иттербием не однофазны. На рентгенограммах этих образцов, кроме структуры апатита, наблюдаются также линии среднего фосфата и оксидов соответствующих РЗЭ. Такие образцы требуют подбора индивидуальных условий синтеза.

Для синтеза образцов стронциевых апатитов по второй методике потребовалось для каждого из редкоземельных элементов подбирать стабилизирующие добавки, а также температуру и время отжига. Так, однофазные образцы, содержащие редкоземельные элементы от La до Eu, получены после ~40 ч отжига при температуре  $1250^\circ\text{C}$ . Для получения образцов, содержащих РЗЭ от Gd до Yb, необходимо прокалывание при температуре  $1300^\circ\text{C}$  в течение 60 ч. При использовании данной методики удалось получить однофазные стронциевые силикат-apatиты с La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho. На рентгенограммах образцов с эрбием и тулием наблюдаются незначительные по интенсивности линии, характерные для структур оксидов РЗЭ. Однако следует отметить, что интенсивность данных линий постепенно уменьшается с увеличением времени прокалывания. Возможно, что синтез образцов завершится при более высокой температуре. Фазовый состав образца, содержащего иттербий, трудно идентифицировать.

Для образцов с РЗЭ от La до Er рассчитаны параметры элементарной гексагональной ячейки. Их зависимость от номера РЗЭ показана на рис. 4, из которого видно, что значения параметров *a* и *c* уменьшаются с увеличением порядкового номера лантаноидов, входящих в состав образцов, это кор-

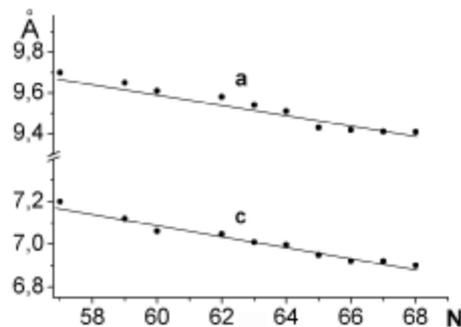


Рис. 4. Зависимость параметров *a* и *c* элементарной ячейки от номера РЗЭ (N) образцов  $\text{Sr}_4\text{Ln}_6(\text{SiO}_4)_6\text{O}$ .

Т а б л и ц а 1

Координаты, изотропные тепловые параметры атомов ( $B_{iso}$ ) и заселенность кристаллографических позиций ( $G$ ) для образца  $Ca_4Pr_6(SiO_4)_6O^\bullet$

Атом	Кристаллографическое положение	Параметры				
		$x$	$y$	$z$	$B_{iso}, \text{Å}^2$	$G$
Ca1	4f	2/3	1/3	0.0025(15)	1.1(1)	0.578(5)
Pr1	4f	2/3	1/3	0.0025(15)	1.1(1)	0.425(5)
Ca2	6h	0.2341(3)	0.988(5)	1/4	0.69(1)	0.282(3)
Pr2	6h	0.2341(3)	0.988(5)	1/4	0.69(1)	0.718(3)
Si	6h	0.403(2)	0.370(2)	1/4	1.6(3)	1
O1	6h	0.333(3)	0.514(3)	1/4	4.5(4)	1
O2	6h	0.605(4)	0.483(3)	1/4	4.5(4)	1
O3	12i	0.346(2)	0.255(2)	0.062(2)	4.5(4)	1
O4	2a	0	0	1/4	4.5(4)	0.86(4)

Т а б л и ц а 2

Межатомные расстояния в соединении  $Ca_4Pr_6(SiO_4)_6O^\bullet$

Атомы	Расстояние, Å	Атомы	Расстояние, Å
3x(Pr,Ca)1–O1	2.30(3)	2x(Pr,Ca)2–O3	2.57(2)
3x(Pr,Ca)1–O2	2.50(3)	(Pr,Ca)2–O4	2.297(4)
3x(Pr,Ca)1–O3	2.83(2)	(Pr,Ca)2–(Pr,Ca)2	3.979(7)
(Pr,Ca)2–O1	2.86(4)	Si–O1	1.80(5)
(Pr,Ca)2–O2	2.35(3)	Si–O2	1.68(3)
2x(Pr,Ca)2–O3	2.35(2)	2 x Si–O3	1.64(2)

релирует с атомным радиусом лантаноидов. Значения параметров элементарной гексагональной ячейки, приведенные в нашей статье, хорошо согласуются с литературными данными [7].

Для образца  $Ca_4Pr_6(SiO_4)_6O^\bullet$  уточнена кристаллическая структура методом Ритвельда. При расчете исходили из координат соответствующих атомов в структуре гидроксиапатита кальция. Уточнение проводили по 838 отражениям. Факторы достоверности расчета составили:  $R_f = 5.88$ ,  $R_{Bragg} = 5.28$ ,  $R_{wp} = 9.18$ ,  $R_p = 6.93$ . В табл. 1 и 2 представлены атомные параметры и межатомные расстояния в структуре образца соответственно.

Как можно видеть из табл.1, большая часть атомов празеодима занимает положение Ca2, в положении Ca1 их находится почти вдвое меньше.

Межатомное расстояние (Pr,Ca)2–O4 в семивершиннике имеет наименьшие размеры (табл. 2), в то время как в гидроксиапатите минимальное расстояние между Ca2 и одним из атомов O3 [10]. Уменьшение расстояния (Pr,Ca)2–O4, по видимому, связано с тем, что кислород O4, расположенный в каналах структуры апатита, сильнее взаимодействует с катионами вследствие замены двухвалентного кальция на трехвалентный празеодим.

Необходимо также отметить, что в тетраэдре  $SiO_4$  расстояние Si–O1 намного больше остальных трех расстояний, что свидетельствует о более существенном искажении тетраэдра при замещении кальция на празеодим по сравнению с результатами работ [10, 11].

РЕЗЮМЕ. Синтезовано напівкерамічним способом та досліджено методом рентгенофазового аналізу сполуки  $Ca_4Ln_6(SiO_4)_6O^\bullet$  та  $Sr_4Ln_6(SiO_4)_6O^\bullet$ , де Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb. Структуру  $Ca_4Pr_6(SiO_4)_6O^\bullet$  уточнено методом Рітвельда.

SUMMARY.  $Ca_4Ln_6(SiO_4)_6O^\bullet$  and  $Sr_4Ln_6(SiO_4)_6O^\bullet$  compounds, where Ln — La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, have been synthesized by semiceramic method with tetraetoxysilan as a silicon component. Crystal structure of  $Ca_4Pr_6(SiO_4)_6O^\bullet$  was refined by Rietveld method.

1. Chen X., Wu T., Wang Q., Shen J.W. // Biomaterials. -2008. -**29**, № 15.-P. 2423—2432.
2. Rokita M., Brozek A., Handke M. // J. Molecular Structure. -2005. -**744–747**. -P. 589—595.
3. Arcos D., Rodriguez-Carvajal J. // Chem. Mater. -2005. -**17**. -P. 57—64.
4. Каназав Т. Неорганические фосфатные материалы. -Киев: Наук. думка, 1998. -С. 17, 28, 29, 47, 48, 60—64.
5. Nakajima Takashi, Nishio Keishi, Ishigaki Tadashi, Tsuchiya Toshio // Structure J. Sol-Gel Science and Technology. -2005. -**33**, № 1. -P. 107—111.
6. Wang, J., Zhang M., Zhang Q. et al. // Appl. Phys. B. -2007. -**87**, № 2. -P. 249—254.
7. Jun Ito // American Mineralogist. -1968. -**53**. -P. 890—910.
8. Fleet M.E., Liuc X., Pan Y. // J. Solid State Chem.

- 2000. -149. -P. 391—398.  
9. Engel von G., Jackle H. // Z. anorg. allg. Chem. -1978. -438. -P. 142—150.  
10. Serret A., Cabanas M.V., Vallet-Regi M. // Chem. Mater. -2000. -12. -P. 3836—3841.  
11. Ferdov S., Rute A. Sa Ferreira, Zhi Lin. // Ibid. -2006. -18. -P. 5958—5964.

Донецкий национальный университет

Поступила 15.04.2010

УДК 544.77.022.532 + 544.164.032.732

С.Т. Гога, Д.Ю. Филатов, Л.В. Кутузова, Н.О. Мчедлов-Петросян

### ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЬВАТОХРОМНЫХ ПИРИДИНИЙ *N*-ФЕНОЛЯТОВ С ПЕРХЛОРАТАМИ *N*-АЛКИЛПИРИДИНИЯ И РОДСТВЕННЫМИ ЭЛЕКТРОЛИТАМИ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Исследовано влияние перхлоратов *N*-цетилпиридиния, *N*-бутилпиридиния, цетилтриметиламмония и тетра-(*n*-бутил)аммония, а также бромида цетилтриметиламмония на электронные спектры поглощения серии сольва-тохромных производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-фенолята в органических растворителях. В ацетоне электролиты в изученном диапазоне концентраций находятся главным образом в виде свободных ионов и в малой степени — в виде ионных пар, оказывая незначительное влияние на спектры поглощения бетаиновых красителей. Исключение составляют пиридиниевые соли, взаимодействие которых с красителем, не содержащим заместителей в *орто*-положении к фенолятной группе, приводит к заметным изменениям в спектрах. В хлороформе, хлорбензоле и бензоле характер изменения спектров красителей позволяет предположить, что исследованные соли образуют обращенные мицеллы и более крупные агрегаты. Данные по динамическому рассеянию света и электронной микроскопии указывают на образование агрегатов размерами до нескольких десятков нанометров, без явных признаков анизотричности.

**ВВЕДЕНИЕ.** Чрезвычайно высокая чувствительность полосы переноса заряда в спектрах поглощения пиридиний *N*-фенолятов (красителей Райхардта) к природе микроокружения делает эти соединения незаменимыми сольва-тохромными пробами при исследовании как истинных растворов, так и ультрамикрорегетерогенных систем, таких как микроэмульсии, мицеллярные растворы ПАВ и т.п. [1, 2]. Длинноволновая полоса поглощения красителей Райхардта изменяется также при взаимодействии их с ионами металлов [3] и с другими электроноакцепторными частицами [1, 4], и даже при введении в раствор высоких концентраций индифферентных солей [1].

Поэтому, с учетом многообразия форм существования электролитов в зависимости от полярности среды [5, 6], целесообразно изучить характер изменения спектров этих сольва-тохромных индикаторов в растворах перхлоратов некоторых органических катионов в различных органических растворителях.

**ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ.** Нами были исследованы спектры поглоще-

ния семи красителей Райхардта в растворах перхлоратов *N*-бутилпиридиния (БПП), *N*-цетилпиридиния (ЦПП), тетра-*n*-бутиламмония (ТБАП) и цетилтриметиламмония (ЦТАП), а также бромида цетилтриметиламмония (ЦТАБ) в растворителях с различной относительной диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ , при 25 °С): ацетоне (20.56), хлорбензоле (5.62), хлороформе (4.72) и бензоле (2.25). Такой набор растворителей позволяет получить растворы, содержащие свободные ионы, ионные пары, агрегаты ионных пар и (возможно) обращенные мицеллы и другие наноразмерные частицы.

Использование целого набора производных 4-(2,4,6-трифенилпиридиний-1)-фенолята (I—VII) вместо одного стандартного соединения II имело своей целью избежать влияния особенностей последнего на конечные выводы (см. схему).

Растворители очищали по стандартным методикам. Перхлораты алкилпиридиниевых и алкиламмониевых солей получали из хлоридов или бромидов квалификации ч., а также из препаратов фирмы Aldrich (99 %) обменными реакциями с хлорной кислотой, многократно промывали во-