

Це складає теоретичну основу для вирішення комплексу проблем по створенню, конструюванню матеріалів з необхідним сполученням властивостей і технологій їхнього виробництва.

Побудована діаграма дозволяє аналізувати різні експериментальні дані, що пов'язані з точковим разупорядкуванням купратів. Проведений в даній роботі теоретичний аналіз можливих відхилень від стехіометрії і станів точкових дефектів у структурі купрата барій-ітрій, дозволяє поглибити розуміння проблем нестехіометрії і її впливу на властивості надпровідників.

Література

1. **Третьяков Ю.Д.** Химия нестехиометрических окислов. — М.: Изд.МГУ, 1974. — 364 с.
2. **Кофстад П.** Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов. — М.: Мир, 1975. — 396 с.
3. **Вест А.** Химия твердого тела. Теория и приложения: В 2-х ч. Ч.1: Пер. с англ. — М.: Мир, 1988. — 558 с.
4. **Kroger F.A., Vink H.G.** Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. — In: Solid State Physics (Eds. Seitz F., Turnbull D.). N.Y.: Academic Press, 1956, — V. 3. — P. 307–435.
5. **Крегер Ф.** Химия несовершенных кристаллов. — М.: Мир, 1969. — 654 с.
6. **Приседский В.В., Климов В.В.** Квазихимическое описание точечного разупорядочения бинарных окислов типа АВО₃ // Ж. физич. химии, 1976. — Т. 50. — № 11. — С. 2906–2912.
7. **Приседский В.В.** Химия нестехиометрических сегнетоэлектриков АВО₃. Дис... докт.хим.наук. Донецк, 1984. — 479 с.

О Приседський В.В., Машкіна Н.В., 2008

УДК 541.1:616.613-003.7

Богдан Н. М. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕКОТОРЫХ КЛАССОВ КОМПЛЕКСОНОВ Са²⁺ В ЛИТОЛИТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИЯХ ДЛЯ РАСТВОРЕНИЯ ФОСФАТНЫХ ПОЧЕЧНЫХ КОНКРЕМЕНТОВ

Исследованы физико-химические аспекты применения краун-эфиров, фосфорорганических и поликарбонатных комплексонов в литолитических растворах для неоперативного удаления Са-содержащих почечных конкрементов. Показано, что нет прямой зависимости между константой связывания кальций – комплексон и скоростью растворения конкрементов.

Для эффективного неоперативного удаления (растворения) кальцийсодержащих камней различного химического состава непосредственно в почках пациента в оптимальном режиме литолитические композиции должны содержать целый набор ряд активных компонентов, и в первую очередь — комплексоны ионов кальция. При этом основанием в пользу выбора того или иного комплексона, по-видимому, могут служить величины констант их связывания с ионами основных камнеобразующих компонентов камней (например, кальция, магния). Однако использование литолитических композиций в клинической практике накладывает ряд ограничений на выбор компонентов литолитических растворов, и комплексонов в том числе. При этом

кроме термодинамической константы комплексообразования следует также учитывать и скорость растворения конкрементов (кинетический параметр).

В настоящей работе рассмотрены три группы Са-связывающих соединений: краун-эфиры, фосфорсодержащие комплексоны и поликарбоновые кислоты.

Краун-эфиры представляют собой макроциклические комплексоны, особенностью которых является их избирательная комплексообразующая способность, с одной стороны, с другой — подобие строения, а также некоторых свойств с биоорганическими циклическими соединениями, выполняющих в биологических системах роль транспорта ионов (валиномицин, грамицидин и др. [1]). Найдено, что наиболее эффективные комплексообразующие полиэфиры содержат в своем составе от 5 до 10 атомов кислорода. Эти соединения образуют комплексы соль – полиэфир состава 1:1. Обнаружены также комплексы 2:1 и даже 3:2 [2]. В последние годы в связи с бурным развитием бионеорганической химии исследователей все больше интересует взаимодействие «биометаллов» с биолигандами. Особый интерес представляют циклические биолиганды, так как их структура и структура краун-эфиров сходна. Так, в работе [1] отмечается принципиальная аналогия в комплексообразовании антибиотиков и краун-эфиров.

Комплексообразующая способность краун-эфиров-18-крауна 6 и дибензо-18-крауна-6 в значительной степени определяется полярностью среды [3]. Поэтому для использования краун-эфиров с целью растворения почечных камней необходимо было увеличить комплексообразующую способность полиэфиров в воде. С этой целью представлялось интересным использование поверхностно-активных веществ (ПАВ). С одной стороны, с помощью ПАВ мы ожидали увеличения растворимости краун-эфира в воде, а с другой — увеличения константы его комплексообразования с катионами. Можно было предположить, что в системе ПАВ – полиэфир – вода молекула комплекса будет находиться внутри мицеллы. Такую мицеллу (внутри которой находится полиэфир-комплексон), вероятно, можно рассматривать как новый комплексон, свойства которого будут отличны от свойств исходных полиэфира и ПАВ. При этом можно было ожидать и уменьшения токсических свойств полиэфиров. Это позволило бы расширить круг комплексонов для растворения почечных камней.

Нами было рассмотрено влияние ПАВов на растворимость одного из наиболее доступных краун-эфиров — дибензо-18-крауна-6 в воде. При изменении концентрации и вида ПАВ наблюдается заметное увеличение растворимости полиэфира в воде. Наблюдавшиеся изменения были все же недостаточны для того, чтобы этот комплексон можно было использовать в качестве литолитического компонента.

Особенности стереохимии фосфорсодержащих комплексонов (наличие дополнительной способности к участию в координации гидроксильной группы и фосфорильного кислорода) позволяют предположить увеличение прочности их хелатов по сравнению с карбоксильными аналогами. Естественным было также предположить, что с катионами кальция будут образовываться достаточно прочные комплексы и фосфорилированные водорастворимые крахмалы (фодексы).

Нами изучена комплексообразующая способность серии фодексов (см. табл. 1). В таблице приведены значения тангенса угла наклона, характеризующих скорость связывания иона Ca^{2+} в растворах при соответствующих значениях pH. Из таблицы видно, что наиболее перспективным представляется фодекс 748-ЛГ (предоставлено ИОХ НАН Украины, Киев). Так, значение $\text{tg}\alpha$ для 748-ЛГ отвечает таковому для лимонной кислоты. Однако, как

оказалось, образующиеся фодекс-Са комплексы трудно растворимы в воде, что исключает их применение для растворения Са-содержащих конкрементов.

Таблица 1. Связывание Ca^{2+} комплексонами

Комплексон	Концентрация, моль/л	pH	tg α
748–ЛГ	$4,23 \cdot 10^{-3}$	9,00	3,73
Фодекс (Р 1,2%)	Насыщенный раствор	9,00	1,09
Кукурузный фодекс	Насыщенный раствор	9,00	2,28
Фодекс ($P_n = 0,29$)	Насыщенный раствор	9,00	3,57
728–ЛГ	0,05	8,95	2,23
2БКФ ₁	0,20	9,00	1,33
ЭДДЯ	0,25	7,00	1,00
$\text{Na}_3\text{CuДТПА} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,25	5,95	1,89
$\text{Na}_3\text{ДТПА} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,25	6,00	1,67
Лимонная кислота	0,25	9,00	3,76
Винная кислота	0,25	7,07	9,38
Трилон Б	0,25	9,00	8,96

Для регуляции кальциевого обмена в организме человека в течение многих лет рядом исследователей использовались дифосфонаты, в частности, оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ), имеющая высокую константу комплексообразования с ионом Са ($\lg k = 27$). Это обусловлено тем, что соединения, содержащие сложноорганизованные фосфоновые группы, обладают способностью одновременно связывать большое число катионов. При этом комплексообразующая способность этих соединений остается достаточно высокой в широком интервале значений pH среды, включая область $\text{pH} \leq 3,5$. Увеличение числа фосфоновых групп, в сочетании с карбоксильными и гидроксильными, приводит к усилению комплексообразующих свойств фосфонатов по отношению к щелочноземельным металлам, в том числе и к ионам кальция.

Как уже отмечалось, высокие константы устойчивости комплексов в растворе не всегда являются фактором, определяющим высокую скорость растворения твердой фазы. Нами установлено, что, несмотря на очень высокие значения константы связывания ОЭДФ – кальций, целый ряд его физико-химических особенностей не обеспечивают значительной скорости растворения кальцийсодержащих конкрементов. Основной причиной этого, по-видимому, является его способность ингибировать растворение фосфата кальция [4] из-за низкой растворимости комплекса ОЭДФ- Ca^{2+} в щелочной среде. Для ОЭДФ вообще характерно образование сложных полиядерных ассоциатов полимерного типа.

При изучении реакций комплексообразования ОЭДФ и Ca^{2+} в щелочных средах при $\text{pH} > 9$ нами обнаружено осаждение кристаллического продукта игольчатого строения, растворимого в концентрированной HCl. При $\text{pH} \leq 3,5$ также выпадает аморфный осадок ОЭДФ – Ca^{2+} .

Свойство ОЭДФ образовывать хелаты одновременно с несколькими катионами даже при стехиометрическом соотношении компонентов в растворе приводит к тому, что образование комплексов $\text{CaH}_4\text{A} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (А-анион дифосфоновой кислоты) реализуется за счет координации атомов кислорода, трех молекул воды и трех анионов H_2A^{2-} . Соответственно, каждый лиганд H_2A^{2-} неравноценно координирует по три атома кальция.

Диссоциация гидроксильной группы оксиэтилендифосфоновой кислоты в щелочной области приводит к значительному увеличению прочности образуемых комплексов. При этом образуются не только простые ионные пары, но и формируются полноценные комплексы с хелатной структурой. Так, при pH

11,0 [4] даже при малых концентрациях кальция ($3 \cdot 10^{-6}$ моль/л) и ОЭДФ ($2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) образуются мицеллоподобные и твердофазноподобные комплексы с величинами $K_{уст.}$ порядка $4 \div 50$ логарифмических единиц. При этом константа агрегации достигает $4,6 \pm 0,9$.

Нами проведено исследование влияния концентрации кальция в растворе на время образования твердой фазы в системе ОЭДФ – $CaCl_2$ – $NaOH$ и на структуру этих осадков. Варьировалась концентрация кальция при постоянной концентрации ОЭДФ. Обнаружено, что при увеличении концентрации кальция в системе не наблюдается зависимости спектральных характеристик продуктов осаждения (в ИК-спектрах) от концентрации кальция. Это согласуется также с наблюдениями за скоростью образования твердой фазы в исследуемой системе. Так, при увеличении концентрации кальция в растворе от $5 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л время образования осадка увеличивается на 1–2 порядка (с 1–2 мин до нескольких часов). При этом также наблюдался рост интенсивности высокочастотных полос в их ИК- спектрах.

Полученные результаты согласуются с данными исследования комплексообразования Ca – ОЭДФ седиментационным, электрофоретическим и диализным методами [5], где установлено образование макрокомплексов Ca – ОЭДФ со стехиометрией 3:2 и молекулярной массой порядка 26000 при исходных концентрациях реагентов $4\text{--}6 \cdot 10^{-2}$ моль/л в течение $3 \div 20$ минут.

Исследована также возможность использования органических поликарбоновых кислот как комплексонов на Ca^{2+} . Эти соединения, как правило, характеризуются высокими скоростями связывания и довольно высокими константами устойчивости комплексов с катионами кальция и магния (табл. 2 и табл. 3) [8]. Замена карбоксиметиленовой группы на некоторые другие радикалы (R-) фактически полностью дестабилизирует комплекс с Ca^{2+} .

Таблица 2. Состав ($M = Ca^{2+}$ или Mg^{2+} ; L, Y, X = лиганд) и логарифмы констант устойчивости (lgk) различных комплексонов при $25^\circ C$ и ионной силе растворов 0–0,2

Кислоты	Комплекс	$lg k_{уст. Ca^{2+}}$	$lg k_{уст. Mg^{2+}}$
ЭДТА (H_4Y)	MY^{2-}	10,7	8,7
НТА (H_3X)	MX^-	6,4	5,4
Лимонная (H_3L)	ML^-	4,84	3,96
Яблочная (H_3L)	ML^-	2,66	1,55
Глюконовая (HL)	ML^+	2,16	0,7
Миндальная (HL)	ML^+	1,45	-
Молочная (HL)	ML^+	1,42	1,37

Таблица 3. Значения pK диссоциации и lgk устойчивости комплексов ЭДТА и ее гомологов с некоторыми катионами (при $25^\circ C$)

Комплексон	pK диссоциации				$lgk_{уст.}$		
	pK_1	pK_2	pK_3	pK_4	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na^+
ЭДТА	2,67	2,79	6,16	10,26	8,69	10,59	1,66
ТриМДТА	2,00	2,67	7,90	10,27	6,66	7,12	-
ТетраМДТА	1,90	2,66	9,07	10,45	3,44	5,05	-
ПентаМДТА	2,20	2,70	9,50	10,45	3,63	4,62	-

Хотя константа устойчивости комплексов некоторых соединений с ионами кальция и магния выше, чем у ЭДТА, для благоприятной кинетики растворения мочевых конкрементов важен и ряд других характеристик комплексонов, таких как скорость реакции комплексообразования на поверхности твердого тела, диффузия продуктов реакции вглубь раствора и др.

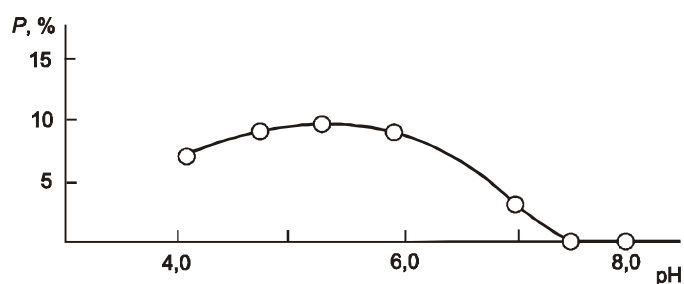


Рис. 1. Зависимость степени растворения фосфатного конкремента от pH в растворах винной кислоты

Нами показано (см. табл. 1), что винная кислота является одним из наиболее эффективных комплексонов в процессе связывания ионов кальция. Тем не менее, мы установили, что винная кислота при $\text{pH} > 7,0$ практически не растворяет фосфатные конкременты (рис. 1). Адсорбируясь на

поверхности конкремента, винная кислота образует труднорастворимый тартрат кальция и блокирует дальнейшее растворение. Аналогичные явления наблюдались и при использовании пирофосфатов в литолитических композициях [9–14]. На наш взгляд, это связано с расщеплением пирофосфата на ортофосфат и адсорбцией на поверхности конкремента, что является причиной ингибирования процесса камнеобразования.

Анализ экспериментальных данных по растворению фосфатных конкрементов в растворах различных комплексонов показал (рис. 2), что наибольшую эффективность в физиологическом диапазоне pH проявляет динатриевая соль ЭДТА (трилон Б).

Тем не менее, высокая константа связывания ионов кальция с комплексоном еще не обеспечивает высокую скорость и полноту растворения кальцийсодержащих конкрементов. Наряду с оптимальными свойствами комплекса (высокие константа связывания и растворимость комплекса), следует учитывать способность компонентов литолитического раствора обеспечивать достаточно высокую скорость растворения органической матрицы конкремента.

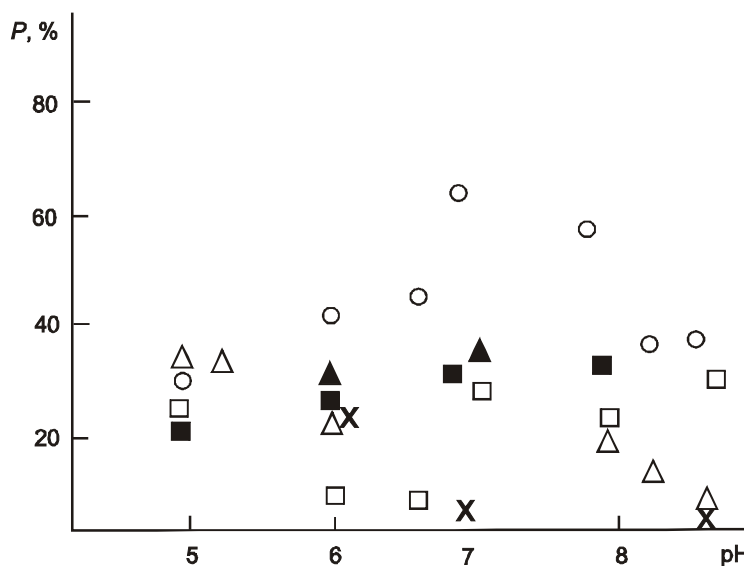


Рис. 2. Зависимость степени растворения фосфатных конкрементов от pH литолитического раствора: Na₂ЭДТА — O; кальциевая соль ДТПА — x; ОЭДФ — c; ДТПА — g; Δ — лимонная кислота

Литература

1. Хираока М. Краун-соединения. — М.: Мир, 1986. — С. 363.
2. Hesse A., Schneider H. Result of the standardization and Centralisation of etone analysis in the German Democratic Republic. — New York: Plenum Press, 1976. — P. 295–298.
3. Kolthoff J.M., Chantooni M.K. Frahsfer Activity Oolffici-ents in Various Solvents of Several Univalent Cations Complexed with Dibenso-18- croun // Annal. Cham., 1980. — V. 52. — N 4. — P. 1039–1044.

4. **Cjrabenstetter J., Cilley W.** Polynuclear coiaplex formation in solutions of calcium ion and ethane-1- hydroxy -1,1- diphosphonic acid.1. Coinplexometric and pH titrations // J.Phys.Chem., 1971. — V. 75. — N 5. — P. 676–682.
5. **Wiers Z.H.** Polynuclear complex formation in solutions ion and ethane -1- hydroxy -1,1- diphosphonic acid.ii.Light sea-ttering, sedimentation, mobility, and dialysis measurements // J.Phys.Chem., 1971. — Vol. 75. — № 5. — P. 632–687.
6. **Биохимические особенности среды.** Химический состав и строение почечных конкрементов / В.М.Билобров, А.В. Чугай, Ю.Г. Единый и др. // Структура органических соединений и механизмы органических реакций: Сб.науч.тр. — Киев: Наукова думка, 1986. — С. 126–157.
7. **Чугай А. В.** Физико-химические основы определения химического состава почечных камней Автореф.... канд. хим. наук. — Донецк, 1989. — 18 с.
8. **Дятлова Н. К., Ластовский Р. П.** Строение компллексонов и их комплексообразующая способность // Усп. хим., 1965. — Т. 34. — С. 1153–1184.
9. **Suton D. J., Percival J. M., Doonan J.** Urinary Inhibit ore of The formation of Calcium Oxalate // Brit. J. Urol., 1979. — Vol. 51. — № 4. — P. 253–255.
10. **Drach G. W., Randolph A. D., Miller J. D.** Inhibition of calcium oxalate dihydrate crystallisation by chemical nodiflera // J. Urol., 1978. — № 1. — P. 99–103.
11. **Sutor D. J., Pairoival J. M.** An ase method for the seasuroment of urinary inhibitors of calcium phosphate formation // Clinic, chim. Acta., 1978. — Vol. 89. — № 2. — P. 267–272.
12. **Lirabue A., Vinl M., Robertson K.** Influence of urine on «in vitro» crystallisation rate calcium oxalates detersion of inhibitory activity by a oxalate technique // Ibid., 1979. — № 1. — P. 39–46.
13. **Sutor D. I., Percival J.H. Doonan S.** Inrolation and identifier tion of sone urinary inhibitore of calcium phosphate formation // IIMLd., 1978. — Vol. 89. — P. 273–278.
14. **Sutor. D. J., Pareival J. M., Piper K. A. J.** Urinary of phosphate formation the inhibitory activity of normal and and artifioal urines // Brit. J. Urol., 1979. — Vol. 51. — № 1. — P. 1–5.

Ó Богдан Н. М., 2008

УДК 538.9+539.2

Погибко В. М. (НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины),
Приседский В. В. (ДонНТУ)

МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ТИТАНИЛОКСАЛАТА СТРОНЦИЯ

Методом ДТА определены механизмы термической деструкции оксалатных прекурсоров титаната стронция. Показано, что промежуточный продукт термоллиза диоксалатометатитанат стронция разлагается по двум параллельным цепям превращений. Установлено, что для обеспечения протекания реакций термического разложения прекурсора в оптимальном направлении необходимо проводить синтез в высокоградиентных температурных полях. Такая технология позволяет синтезировать однофазные нанодисперсные порошки SrTiO₃ при температуре 900°C.

Титанат стронция применяют в технике СВЧ в качестве материала для диэлектрических антенн, фазовращателей, параметрических усилителей, генераторов гармоник. Пленки используют в нелинейных конденсаторах, для изготовления миниатюрных емкостных термодатчиков, датчиков ИК-излучения ((Ba_{0,6}Sr_{0,397}La_{0,003})TiO₃), слоистых структур металл–диэлектрик –полупроводник –диэлектрик–металл (линии задержки, фотоприемники, запоминающие устройства и др.), энергонезависимых ячеек памяти FeRAM (SrBi₂Ta₂O₉ и SrBi₂Ta₂O₁₁), микроволновых устройств ((Sr_{0,8}Pb_{0,2})TiO₃) [1–4].