



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **115857** (13) **C2**  
(51) МПК**C08G 77/02** (2006.01)**C08G 77/08** (2006.01)**C08G 77/16** (2006.01)**C01B 33/155** (2006.01)МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ**(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД**

<b>(21)</b> Номер заявки: <b>а 2017 08754</b>	<b>(72)</b> Винахідник(и): <b>Мартиненко Олександр Михайлович (UA),</b> <b>Чигирик Олександр Вікторович (UA)</b>
<b>(22)</b> Дата подання заявки: <b>30.08.2017</b>	
<b>(24)</b> Дата, з якої є чинними права на винахід: <b>26.12.2017</b>	
<b>(41)</b> Публікація відомостей про заяву: <b>10.11.2017, Бюл.№ 21</b>	<b>(73)</b> Власник(и): <b>Мартиненко Олександр Михайлович,</b> вул. Тимурівців, 48, кв. 1, м. Харків, 61118 (UA), <b>Чигирик Олександр Вікторович,</b> вул. Садова, 7-б, кв. 41, м. Буча, 08292 (UA)
<b>(46)</b> Публікація відомостей про видачу патенту: <b>26.12.2017, Бюл.№ 24</b>	<b>(74)</b> Представник: <b>Горяінов Олексій Олександрович,</b> <b>реєстр. №261</b>
	<b>(56)</b> Перелік документів, взятих до уваги експертизою: RU 2293744 C1, 20.02.2007 UA 82774 C2, 12.05.2008 UA 72402 U, 27.08.2012 UA 90988 C2, 10.06.2010 UA 7472 A, 29.09.1995 A RU 2111979 C1, 27.05.1998 GB 627500 A, 10.08.1949

**(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ГІДРОГЕЛЮ МЕТИЛКРЕМНІЄВОЇ КИСЛОТИ З ВЛАСТИВОСТЯМИ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНИХ СТРУКТУР І ГІДРОГЕЛЬ, ОДЕРЖАНИЙ ЦИМ СПОСОБОМ****(57) Реферат:**

Винахід стосується одержання поліметилсилоксанів (гідрогелей метилкремнієвої кислоти) і може бути використаний в медицині і ветеринарії як сорбент, що має селективні властивості, у якому згідно зі способом через розчин метилсиліконату натрію, завантаженого до реактора, пропускають газоподібний кислий агент для здійснення барботажу, утворений продукт флотують у горловини реактора, після закінчення процесу продукт вивантажують з реактора, вакуумують для видалення залишкового газу та відмивають водою, очищеною до значень рН - 6,5-7,0 і без залишкових кількостей аніонів, при цьому одержують гідрогель метилкремнієвої кислоти з властивостями супрамолекулярних структур, що описується формулою:

$$[\{CH_3Si(OH)_2O_{0,5}\}_{a/n}\{CH_3Si(OH)O\}_{b/n}\{CH_3SiO_{1,5}\}_{c/n}] \cdot xH_2O, \text{ де}$$
$$11 \leq x \leq 35; 0 \leq \frac{a}{n} \leq 0,38; 0,19 \leq \frac{b}{n} \leq 0,9; 0,11 \leq \frac{c}{n} \leq 0,49.$$

UA 115857 C2

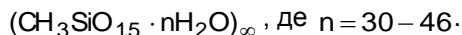


Винахід належить до галузі хімії, зокрема синтезу хімічних сполук - поліметилсилоксанів (гідрогелей метилкремнієвої кислоти), і може бути використаний в медицині і ветеринарії як сорбент, що має селективні властивості.

Відомі поліметилсесквіоксани загальної хімічної формули:

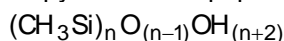
5  $[\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}]$

описують ряд речовин, у тому числі і гідргель метилкремнієвої кислоти, що представляється загальною формулою:

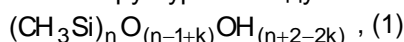


10 Дані сполуки представляють собою сітчасті полімери складної топології, оточені гідратною оболонкою. Основним способом їх отримання є проведення поліконденсації з лужної фази.

Виходячи із структурного представлення цих полімерів, слід врахувати, що вони містять залишкові несконденсовані гідроксогрупи (ОН-групи) та узагальнююча брутто-формула полімеру в лінійній формі (без урахування гідратної оболонки) має вигляд:



15 по мірі проходження поліконденсації відбувається розгалуження полімеру з утворенням проміжної структури вигляду:



$$0 \leq k \leq \frac{1}{2} \cdot \left( n + \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot (-1)^n \right).$$

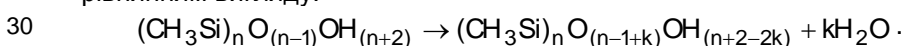
Очевидно, що:

20 при  $k = 0$  полімер являє собою форму з переважно лінійною топологією. Існування полімеру в даній формі найбільше притаманне лужним розчинам;

при  $k = \frac{1}{2} \cdot \left( n + \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot (-1)^n \right)$  полімер являє собою форму з циклічною топологією, повністю сконденсовану, без вмісту ОН-груп. Дана форма полімеру притаманна ксерогелям метилкремнієвої кислоти;

25 при  $0 < k < \frac{1}{2} \cdot \left( n + \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot (-1)^n \right)$  полімер являє собою форму з проміжною, між лінійною та циклічною, топологією. Власне, дана форма і притаманна групі сполук під загальною назвою гідргель метилкремнієвої кислоти.

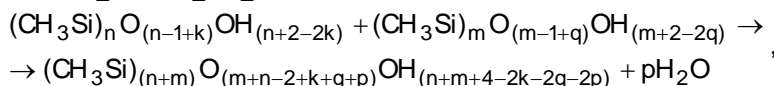
Поліконденсація ОН-груп граничної лінійної структури ( $k = 0$ ) описується хімічним рівнянням вигляду:



Приведена реакція являє собою процес внутрішньомолекулярної поліконденсації та супроводжується циклізацією молекули.

Ріст ланцюгу полімеру на прикладі поліконденсаційної взаємодії двох молекул із структурами проміжних топологій ( $m \leq n$  та  $0 < k < \frac{1}{2} \cdot \left( n + \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot (-1)^n \right)$ ;

35  $0 < q < \frac{1}{2} \cdot \left( m + \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \cdot (-1)^m \right)$  виражається у вигляді хімічного рівняння:



де:

$$1 \leq p \leq \frac{1}{2} \cdot (m + 2 - 2q).$$

40 Відомо спосіб одержання гідрогелю метилкремнієвої кислоти, який включає виготовлення робочої суміші з метилтриетоксисилану та органічного розчинника, виготовлення гідролізуючої суміші із хлористоводневої кислоти та води очищеної, виготовлення лужного розчину, гідроліз метилтриетоксисилану у присутності кислотного каталізатора з наступною лужною обробкою, витримкою реакційної маси, подрібнення одержаного алкогелю метилкремнієвої кислоти, його наступне відмивання водою, очищеною до утворення гідрогелю метилкремнієвої кислоти. При

45 виготовленні робочої суміші як органічний розчинник застосовують водний розчин етанолу з об'ємною часткою спирту етилового від 60 до 96,5 %, а кількісне об'ємне співвідношення метилтриетоксисилану та органічного розчинника у вигляді водного розчину етанолу складає (1-1,2):(2-2,7) відповідно, при цьому метилтриетоксисилан застосовують з масовою часткою

основної речовини не менше ніж 98 %, а гідроліз метилтриетоксисилану здійснюють при об'ємному співвідношенні робочої суміші та гідролізуючої суміші (3-3,5):(0,7-1,5) відповідно, при цьому термін введення гідролізуючої суміші в реакційну масу складає 30-40 хвилин, а витримку одержаної реакційної маси здійснюють протягом 3-3,5 годин при значенні pH не менше ніж 3, і після закінчення гідролізу метилтриетоксисилану в одержану реакційну масу вводять лужний розчин, який має температуру 16-30 °С, після чого одержаний алкогідрогель метилкремнієвої кислоти витримують для визрівання протягом не менше ніж 7,5 годин, при цьому процес визрівання алкогідрогелю метилкремнієвої кислоти проводять до одержання напівпродукту безкольорового з легкою опалесценцією, а відмивання подрібненого алкогідрогелю метилкремнієвої кислоти здійснюють шляхом введення в нього води, очищеної зі швидкістю 2-4 л за годину [UA № 90988, C08G 77/00, 2010].

Відомий спосіб має такі недоліки.

Для повного відщеплення етоксигруп необхідною умовою є наявність сильно лужного середовища (для повного перебігу реакції омилення концентрація лугу повинна бути не менше 5 моль/л) та підвищена температура реакційної суміші (не менше 60 °С). Застосування кислот на стадії проведення поліконденсації для спиртових розчинів призводить до утворення побічного продукту - діетилового ефіру. Через те, що продукт має адсорбційні властивості, він адсорбує як продукти реакцій, так і спирт етиловий із середовища розчинника. Кінцевий продукт, отриманий за цим способом, містить у складі домішки: спирт етиловий, діетиловий ефір та неомилений етоксисилан. Видалення цих домішок з продукту потребує великих витрат води очищеної та не може бути проведене повністю за приведених у способі одержання умов.

Відомо спосіб одержання сорбенту на основі гідрогелю метилкремнієвої кислоти загальної формули  $\{(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}) \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_m$ , де  $m$  - кількість молекул води в ланці  $\{(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}) \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$ ,  $n$  - кількість ланок  $\{(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}) \cdot n\text{H}_2\text{O}\}$  в гідрогелі, при якому з вихідної речовини в присутності сильної кислоти в середовищі спирту отримують гідрогель шляхом гідролізу з наступною поліконденсацією в лужному середовищі, який витримують та подрібнюють, і промивають отриманий продукт до нейтральної реакції, при цьому сильну кислоту використовують в концентрації від 0,5 % до 1,2 %, а лужний реагент для здійснення реакції поліконденсації використовують в концентрації від 20 % до 27 % [UA № 72402, C08G 77/04, 2012].

Так, як і у попередньому випадку, застосування кислот на стадії проведення поліконденсації для спиртових розчинів призводить до утворення побічного продукту - діетилового ефіру. Через те, що продукт має адсорбційні властивості, він адсорбує як продукти реакцій, так і спирт етиловий із середовища розчинника. Кінцевий продукт, отриманий за цим способом, містить у складі домішки: спирт етиловий та діетиловий ефір. Видалення цих домішок з продукту також потребує великих витрат води очищеної та не може бути проведене повністю за приведених у способі одержання умов.

Відомо спосіб одержання гідрогелю метилкремнієвої кислоти, згідно з яким проводять процес поліконденсації розчину метилсиліконат натрію (або калію) концентрації від 1,75 до 2,30 моль/л шляхом додавання до нього розчину сильної кислоти до утворення гідрогелю, який після витримання протягом 30-90 хв (дозрівання) подрібнюють і потім активують дією розведеного розчину сильної кислоти концентрації від 0,04 до 0,15 г-екв/л з подальшим відмиванням водою до нейтральної реакції [RU № 94 008 432 A1, C08G 77/02. 1995].

Сформований гелі обробляють розведеними розчинами сильних кислот (стадія активації), що призводить до остаточної конденсації гідроксигруп і, тим самим, призводить до втрати властивостей супрамолекулярних структур і втрати конформаційної рухливості.

Найближчим до винаходу, що заявляється, є спосіб одержання сорбенту на основі гідрогелю метилкремнієвої кислоти загальної формули:  $\{(\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}) \cdot n\text{H}_2\text{O}\}_\infty$ , що включає додавання до розчину метилсиліконату натрію або калію розчину сильної кислоти до утворення продукту з наступним витриманням, подрібнюванням, активуванням продукту шляхом додавання розведеного розчину сильної кислоти і відмиванням продукту до нейтральної реакції, при цьому використовують розчин метилсиліконату натрію або калію у концентрації 2,35-2,95 моль/л і, варіюючи значення коефіцієнта  $n$  до 495, одержують різні кінцеві форми сорбенту з вибірковими сорбційними властивостями стосовно високомолекулярних речовин з молекулярною масою 10000-500000 Д і більше [UA № 82774, C08G 77/00, 2008].

Зазначений спосіб має наступні недоліки.

Через те, що одним з компонентів суміші є сильна кислота, а іншим - лужний розчин метилсиліконату натрію, утворюється сіль сильного лугу та сильної кислоти, яка не справляє протекційного впливу на ОН-групи (розчини таких солей мають близьку до нейтральної

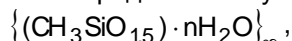
кислотність). У цьому випадку перетворення у системі цілком залежать від співвідношення лужної складової, що зменшується по мірі проведення синтезу та сильнокислотної складової.

Проведення реакції за приведених умов унеможливає керування її перебігом та призводить до отримання продукту, який неоднорідний за фізичними та хімічними показниками, що ускладнює його стандартизацію.

Застосування на стадіях отримання продукту розведених розчинів сильних кислот призводить до утворення низькомолекулярних фракцій продукту, які сприяють зменшенню адсорбційної здатності, що позиціонується для нього як основна характеристика. Згідно з вимогами належних практик фармацевтичних виробництв, утворення низькомолекулярних фракцій слід розглядати як супутні домішки з позицій цілісності складу активного фармацевтичного інгредієнту, яким є гідрогель метилкремніевої кислоти.

У масштабах промислового виробництва утворювані стічні води містять розчинені та зважені речовини на рівнях багаторазового перевищення гранично допустимих концентрацій, що потребує створення окремих комплексів очистки та створює проблеми подальшої утилізації.

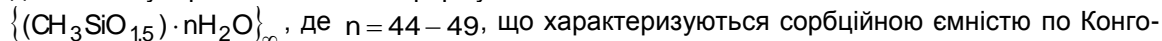
Відомо гідрогель метилкремніевої кислоти з високою сорбційною ємністю і селективністю відносно середньомолекулярних токсичних метаболітів (ентерогель-супер) формули:



де  $n = 44 - 49$ , що характеризуються сорбційною ємністю по конго-червоному 3,3-4,6 мг/г [RU № 94 008 432 A1, C08G 77/02, 1995].

Такий гідрогель має суто сорбційні властивості з низькою селективністю.

Найближчим до гідрогелю, що заявляється, є гідрогель метилкремніевої кислоти як сорбент середньомолекулярних метаболітів формули

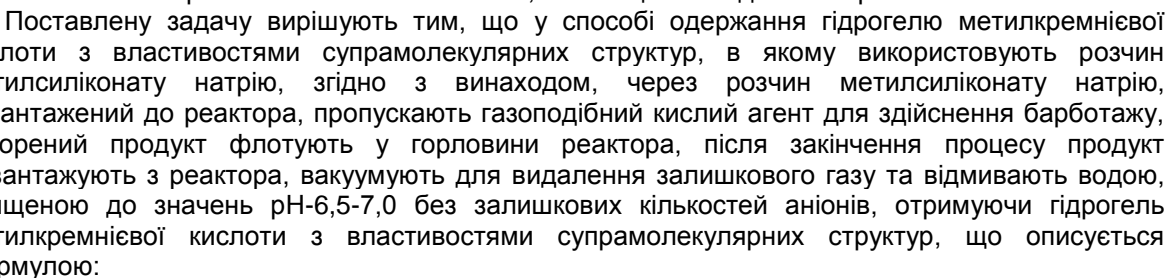


Зазначений гідрогель, як і попередній аналог, має суто сорбційні властивості з низькою селективністю, неоднорідний за фізичними і хімічними показниками, що ускладнює його стандартизацію. Крім того, застосування розведених розчинів сильних кислот призводить до утворення низькомолекулярних фракцій продукту (супутніх домішок), які сприяють зменшенню адсорбційної здатності, що позиціонується для нього як основна характеристика.

В основу винаходу поставлено задачу створення способу одержання гідрогелю метилкремніевої кислоти з властивостями супрамолекулярних структур, який би був високотехнологічним, економічно вигідним і екологічним.

Друга задача, яку поставлено в основу винаходу, - це одержання гідрогелю, який би мав розвинені селективні адсорбційні властивості і додатково - властивості супрамолекулярних структур для можливості його використання в медицині і ветеринарії як індивідуальної речовини з терапевтичними властивостями, а також як матриці для комплексних складів з функціями керованого і/або пролонгованого вивільнення, та/або цільової доставки речовини.

Поставлену задачу вирішують тим, що у способі одержання гідрогелю метилкремніевої кислоти з властивостями супрамолекулярних структур, в якому використовують розчин метилсиліконату натрію, згідно з винаходом, через розчин метилсиліконату натрію, завантажений до реактора, пропускають газоподібний кислий агент для здійснення барботажу, утворений продукт флотують у горловині реактора, після закінчення процесу продукт вивантажують з реактора, вакуумують для видалення залишкового газу та відмивають водою, очищеною до значень pH-6,5-7,0 без залишкових кількостей аніонів, отримуючи гідрогель метилкремніевої кислоти з властивостями супрамолекулярних структур, що описується формулою:



Час барботажу становить 45 хвилин, швидкість барботажу 333 мл газоподібного агента за хвилину.

Як газоподібний кислий агент можуть використовувати вуглекислий газ, який подають через нижній клапан реактора, проводячи процес у замкненій системі.

Як газоподібний кислий агент можуть використовувати вуглекислий газ, який подають через верхній клапан реактора, проводячи процес у відкритій системі.

Як газоподібний кислий агент можуть використовувати оксид сірки (IV) -  $\text{SO}_2$ .

Як газоподібний кислий агент можуть використовувати сірководень -  $\text{H}_2\text{S}$ .

Як газоподібний кислий агент можуть використовувати оксид сірки (VI) -  $\text{SO}_3$ .

Як газоподібний кислий агент можуть використовувати хлороводень - HCl.

Розчин метилсиліконату натрію можуть подавати по краплях через гребінку по гідрофобній поверхні жолоба, розміщеній у середовищі газоподібного кислого агента, протягом 20 хвилин.

Другу поставлену задачу вирішують одержанням способом за п. 1 гідрогелю метилкремнієвої кислоти з властивостями супрамолекулярних структур, що описується формулою:



$$11 \leq x \leq 35; 0 \leq \frac{a}{n} \leq 0,38; 0,19 \leq \frac{b}{n} \leq 0,9; 0,11 \leq \frac{c}{n} \leq 0,49.$$

У порівнянні з прототипом спосіб, що заявляється, є керованим, високотехнологічним, екологічним, економічно вигіднішим.

Отриманий гідрогель метилкремнієвої кислоти має розвинені селективні адсорбційні властивості і додатково - властивості супрамолекулярних структур, що дозволяє використовувати його в медицині і ветеринарії як індивідуальну речовину з терапевтичними властивостями, а також як матрицю для комплексних складів з функціями керованого і/або пролонгованого вивільнення, та/або цільової доставки речовини.

Розчин солі, утвореної в результаті взаємодії слабкої кислоти і сильної основи, здійснює протекційну функцію несконденсованих гідроксогруп, оскільки, кислотність розчинів подібних солей лужна. Полімер характеризується як рухливий конформаційно передорганізований.

Реакція протікає в трифазній системі: вихідний рідкий, тимчасовий газовий і твердий, що формується. Розгалуження полімеру в газовій фазі не утруднене протидією сил в'язкості рідкого середовища. Підсумковий полімер виходить з меншим розміром осередку сітки, що визначає вираженість селективних властивостей.

Сформований гель не обробляють кислими розчинами, що не спричиняє остаточної конденсації гідроксогруп і дозволяє сформувати властивості супрамолекулярних структур та визначає конформаційну рухливість. Отриманий продукт має сорбційні властивості з високою селективністю і має властивості супрамолекулярних структур.

У масштабах промислової реалізації способу, що заявляється, утворені розчини солі у стічних водах (наприклад, карбонат натрію) не вимагають створення додаткового комплексу по знешкодженню відходів і їх подальшого використання або утилізації, що робить технологічний процес економічно вигідним та екологічним.

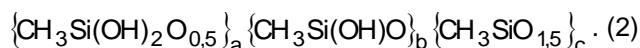
Вивчення особливостей формування сітчастих полімерів силоксанової групи привели до створення хімічної формули, яка описує порядок з хімічним складом також і топологічну складову речовин.

Формування сітчастої структури на прикладі поліметилсилоксанів обумовлене присутністю у складі полімеру трьох основних фрагментів (Таблиця 1):

Таблиця 1

Фрагмент	Структура	Брутто-формула, назва	Опис
М (моно-)	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ HO - Si - O - \\   \\ OH \end{array}$	$\{CH_3Si(OH)_2O_{0,5}\}$ (метилдигідроксосилгеміоксил)	Кінцеві фрагменти молекули з одним активним центром полімеризації, що обривають кінець ланцюга полімеру.
D (ди-)	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ -O - Si - O - \\   \\ OH \end{array}$	$\{CH_3Si(OH)O\}$ (метилгідроксосилоксил)	Фрагменти з двома активними центрами полімеризації. Формують еластичну складову скелета полімеру. Сприяють внутрішній циклізації молекули.
T (три-)	$\begin{array}{c} CH_3 \\   \\ -O - Si - O - \\   \\ O - \end{array}$	$\{CH_3SiO_{1,5}\}$ (метилсилсесквіоксил)	Фрагменти з трьома активними центрами полімеризації. Сприяють тримеризації та циклізації молекули.

Узагальненням наведеного вище є винайдена хімічна формула вигляду:



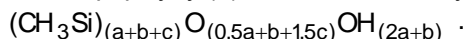
Дана формула вже описує топологію молекули полімеру в частині кількісної міри коефіцієнтів  $a, b, c$

Взаємозв'язок формул (1) та (2):

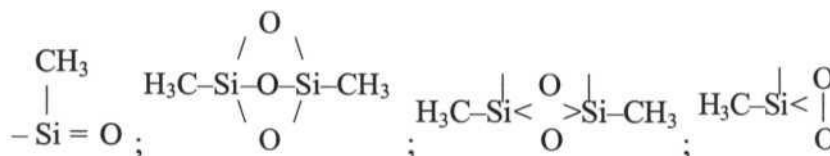
$$n = a + b + c,$$

$$k = 0,5(c - a) + 1.$$

Також формулу (2) можна записати у вигляді брутто-форми формули (1) вигляду:



Хімічна формула (2) описує всі можливі структури поліметилсилоксанів. Слід врахувати, що з позицій особливостей утворення та властивостей силоксанового зв'язку неприпустимими [Силоксановая связь. Воронков М.Г., Милешкевич В.П., Южелевский Ю.А. – Новосибирск: Наука, 1976. - 413 с] є структури та фрагменти вигляду:



Зважаючи на складність експериментального визначення молекулярних мас сітчастих полімерів, було запропоновано використовувати хімічну формулу (2) у приведеному вигляді, а саме:



Хімічна формула (3) є узагальненням хімічних формул (1) та (2).

Запис даної формули зручно здійснювати, використовуючи зазначені у таблиці 1 коди фрагментів. Тоді сполука може бути представлена формулою вигляду:

$$M_a D_b T_c, (4)$$

або у приведеному вигляді:

$$M_{a/n} D_{b/n} T_{c/n} \cdot (5)$$

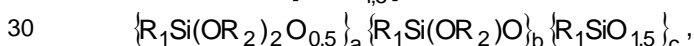
У таблиці 2 приведені основні перетворення молекул формули (4) у процесі поліконденсацій на прикладі молекул з формулами  $M_a D_b T_c$  та  $M_x D_y T_z$ .

Таблиця 2

Основні перетворення молекул у процесі поліконденсації

Тип поліконденсації	Опис типу	Перебіг реакції
Міжмолекулярна М-М	Взаємодіють монозв'язані	$M_a D_b T_c + M_x D_y T_z \rightarrow M_{(a+x-2)} D_{(b+y+2)} T_{(c+z)} + H_2O$
Внутрішньомолекулярна М-М	фрагменти, що містять по дві ОН-групи	$M_a D_b T_c \rightarrow M_{(a-2)} D_{(b+2)} T_{(c)} + H_2O$
Міжмолекулярна М-D	Взаємодіють монозв'язаний та двозв'язаний	$M_a D_b T_c + M_x D_y T_z \rightarrow M_{(a+x-1)} D_{(b+y)} T_{(c+z+1)} + H_2O$
Внутрішньомолекулярна М-D	фрагменти, що містять дві ОН-групи та одну ОН-групу, відповідно	$M_a D_b T_c \rightarrow M_{(a-1)} D_{(b+2)} T_{(c+1)} + H_2O$
Міжмолекулярна D-D	Взаємодіють двозв'язані	$M_a D_b T_c + M_x D_y T_z \rightarrow M_{(a+x)} D_{(b+y-2)} T_{(c+z+2)} + H_2O$
Внутрішньомолекулярна D-D	фрагменти, що по одній ОН-групі	$M_a D_b T_c \rightarrow M_{(a)} D_{(b-2)} T_{(c+2)} + H_2O$

Винайдена формула опису структур сітчастих полімерів поліорганосилоксанів відомого раніше вигляду  $[\text{RSiO}_{1,5}]$  має вигляд:



де  $R_1 = \text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_2 = \text{CH}$  тощо;  $R_2 = \text{H}$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$  та інші.

Моделювання молекул і розрахунки параметрів молекул з розміром ланцюгу до 50 ланок у різноманітних конформаціях здійснювали у середовищі програмного комплексу HyperChem 8.09 із застосуванням напівемпіричного квантово-хімічного методу AM1 (розширений метод Хюккеля), використовуючи в основі теорію взаємодії системи заряджених часток. Наступну оптимізацію даної системи проводили шляхом мінімізації енергії та її градієнту (швидкості зміни енергії) за алгоритмом Полака-Ріб'єра.

Міжмолекулярну та внутрішньомолекулярну взаємодію моделювали на прикладах систем, що містять гідратне оточення, та/або вихідні реагенти (точка часу "нуль" до вступу у взаємодію), та/або проміжні продукти реакції, та/або продукти реакції поліконденсації.

Оцінку геометричних параметрів цільових молекул і моделювання самого процесу поліконденсації на основі розвинених теорій ймовірнісних характеристик взаємодій Флорі, Фріша та Степто [P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953] здійснювали, шляхом створення макросів у середовищі Microsoft Excel з наступною візуалізацією топології отриманих систем на підставі рандомізації перетворень згідно з таблицею 2.

Обробку геометричних характеристик молекул проводили шляхом співставлення відмінностей нормованих координат атомів кремнію в модельних молекулах у присутності гідратного оточення та без нього. Візуалізацію отриманих даних здійснювали методом знаходження точки, рівновіддаленої від геометричних координат атомів моделі молекули. В подальшому по набору відстаней від рівновіддаленої точки до атомів молекули будували топологію молекули у полярних координатах.

На Фіг. 1 представлено приклад топограм молекул із рівною кількістю ланок: повністю циклічної ( $M_0D_0T_{c/n}$ ), вихідної лінійної форми ( $M_{2/n}D_{b/n}T_0$ ) та лінійної форми з гідратною оболонкою ( $M_{2/n}D_{b/n}T_0 \cdot 45H_2O$ ).

Як видно з Фіг. 1, наявність ОН-груп суттєво впливає на конформацію молекули, а наявність гідратної оболонки не суттєво впливає на зміну конформації молекули.

Загальним висновком представлених даних є той факт, що ОН-групи молекули саме і визначають конформаційну рухливість молекули, та зміна певних умов, що провокують як внутрішньомолекулярну, так і міжмолекулярну поліконденсацію ОН-груп, призводить до проявлення або відсутності супрамолекулярних властивостей речовини в цілому.

Поведінка модельної молекули з гідратним оточенням, із різною кількістю молекул води у порожнинах і поза порожнинами структур, наштовхнуло на позиціонування поведінки речовини (гідрогелю метилкремнієвої кислоти) у ролі надмолекулярних або супрамолекулярних структур по типу "хазяїн" відносно речовин, присутніх у просторі між молекулами по типу "гість". Додатково були промодельовані системи, що містять різних по хімічній природі "гостей".

Практичне підтвердження моделей та теорії здійснювали із застосуванням розроблених методів досліджень та апаратними методами термогравіметрії, кріоскопії, амперометричного титрування, титрування води по методу К.Фішера, ІЧ-, УФ-ВИД-спектроскопії.

Дослідження проводились як на зразках гідрогелю метилкремнієвої кислоти, отриманих по способу прототипу і на зразках речовин, отриманих по способу, що заявляється.

Дослідження властивостей отриманих речовин по способу, що заявляється, привело до відкриття неочікуваних ефектів, невідомих раніше та підтвердило описану вище гіпотезу. Це дозволяє позиціонувати отримані речовини на додаток до речовин із адсорбційними властивостями як речовини із супрамолекулярною структурою, що мають властивості типу "хазяїн-гість" як передорганізованого конформаційно рухливого "хазяїна" [Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.: в 2 т./ Джонатан В. Сид, Джерри Л. Этвуд. - М.: ИКЦ "Академкнига", 2007].

Умовою передорганізованості структури речовини, отриманої по способу, що заявляється, є жорсткість його каркаса. У такому випадку речовина позиціонується як "хазяїн", налаштований на конкретного "гостя" та визначає селективність "хазяїна".

Жорсткість каркаса забезпечується наявністю у молекулі максимальної кількості Т-фрагментів, виходячи з представленого в таблиці 1 і формулах (4) та (5).

З іншого боку, конформаційна рухливість молекули забезпечується максимальним вмістом ОН-груп. Еластичність і рухливість молекули забезпечують D-фрагменти.

Для відповідності умові конформаційно рухливої передорганізованої структури необхідно, щоб максимальними були значення коефіцієнтів  $b/n$  та  $c/n$  у формулах речовин (3) та (5).

Теоретично пред'явленим умовам відповідають речовини хімічних формул (3) та (5) з коефіцієнтами, значення яких відповідає умові:



$$0,10 \leq \frac{b \cdot c}{n^2} \leq 0,30.$$

У такому випадку діапазони зміни коефіцієнтів хімічної формули (5) будуть:

$$0 \leq \frac{a}{n} \leq 0,38; 0,16 \leq \frac{b}{n} \leq 0,90; 0,11 \leq \frac{c}{n} \leq 0,60.$$

Розрахунковий вміст ОН-груп сполуки становитиме від 16 % до 24 %.

- 5 Практично домогтися умов жорсткості каркаса (передорганізованості) та максимальної його конформаційної рухливості можна за рахунок протекції ОН-груп полімеру, що формується, та/або за рахунок застосування фазового переходу в середовищі формування молекули.

- 10 У прототипі використовують у синтезі стадію обриву ланцюгу, впливом слабких розчинів сильних кислот, що не приводить до протекції ОН-груп, а навпаки провокує їх поліконденсацію до рівноважної стадії. В результаті це призводить до утворення жорсткої передорганізованої структури, що не має властивостей типу "хазяїн"- "гість", а має селективність лише за рахунок адсорбційної ємності утворених пор.

- 15 Дослідження вихідних розчинів метилсиліконату натрію на предмет визначення молекулярних мас розчинених полімерів методом криоскопії вихідного та розбавлених розчинів привело до висновків наявності у розчині набору фрагментів із від 4- до 8-мірних ланок. Проведене моделювання механіки молекул підтверджує їх переважну лінійну структуру. Також передумовою лінійності молекул є той факт, що розчин полімеру перебуває у сильно лужному середовищі та насичений ОН-групами лугу-розчинника.

- 20 На підставі проведених досліджень, час гелеутворення гідрогелів, отриманих за способом прототипу з використанням розчину сильної кислоти різних об'ємів, шляхом приливу до фіксованого об'єму метилсиліконату натрію має експоненціальну залежність від мольного співвідношення компонентів. Це свідчить про перебіг реакції гелеутворення по радикально-ланцюговому типу, так як гелеутворення відбувається і при наявності малих кількостей сильної кислоти. Стадії гелеутворення запропоновано описувати так:

- 25 1. Нейтралізація лугу до рівноважної концентрації;  
2. Нарощування довжини полімеру за рахунок міжмолекулярної взаємодії (міжмолекулярна поліконденсація) полімерів під дією  $H^+$  - іонів;  
3. Циклізація та тримеризація полімеру (конформаційна передорганізація скелету);  
4. Обрив ланцюгу;  
30 5. У випадку наявності достатньої кількості  $H^+$ -іонів - внутрішньо молекулярна поліконденсація (втрата конформаційної рухливості молекули за рахунок збільшення жорсткості скелету). Настання мікросинерезису.

Для збереження оптимальної конформаційної рухливості молекули необхідною умовою є введення стадії протекції ОН-груп молекули.

- 35 За рахунок того, що у способі отримання, описаному в прототипі, одним з компонентів суміші є сильна кислота, а іншим - лужний розчин метилсиліконату натрію, утворюється сіль сильного лугу та сильної кислоти, яка не справляє протекційного впливу на ОН-групи (розчини таких солей мають близьку до нейтральної кислотність). У цьому випадку перетворення у системі цілком залежать від співвідношення лужної складової, що зменшується по мірі проведення синтезу та сильнокислотної складової.

40 Даного недоліку вдалося уникнути у способі, що заявляється. Відомо, що розчин метилсиліконату натрію містить катіон лужного металу, тому задля отримання слабкої солі, яка б могла сприяти протекційному впливу на ОН-групи молекули, необхідно використовувати або кислоти із слабкими аніонами, або газоподібні кислотні ангідриди.

- 45 Серед великої кількості речовин, що відповідали б умовам, описаним вище, автори зупинилися на використанні газоподібних кислих агентів, як то:

вуглекислий газ -  $CO_2$ ;

оксид сірки (IV) -  $SO_2$ ;

оксид сірки (VI) -  $SO_3$ ;

- 50 сірководень -  $H_2S$ ;

хлороводень -  $HCl$ .

Гідрогелі метилкремнієвої кислоти, отримані за викладеними нижче прикладами, піддавалися комплексу досліджень і несподівано мали властивості супрамолекулярних сполук.

- 55 Аналіз отриманих даних приводить до висновку, що передумовою отримання супрамолекулярних структур є:

наявність протекційної для ОН-груп складової у системі, а протекційну дію надає утворюваний розчин карбонату натрію (у випадку синтезу із застосуванням вуглекислого газу);

сульфіту натрію (у випадку синтезу із застосуванням оксиду сірки (IV); сульфід натрію (у випадку синтезу із застосуванням сірководню);

наявність фазового переходу "газ-рідина". При цьому за рахунок присутності газової фази циклізація та тримеризація молекули проходить легше, на відміну від такого ж процесу у рідкій фазі (протидію справляє в'язкість рідини, що на порядки більша, ніж у газів).

За рахунок використання при синтезі гідрогелів газоподібних слабких кислот та ангідридів слабких кислот у газоподібному стані виконуються обидві передумови, що дозволило отримати зразки з вираженими супрамолекулярними властивостями. При використанні оксиду сірки (VI) та хлороводню виконується лише друга передумова, і супрамолекулярність зразків менш виражена.

Приклади отримання гідрогелю метилкремніевої кислоти із супрамолекулярними властивостями:

Приклад 1. Отримання гідрогелю метилкремніевої кислоти із супрамолекулярними властивостями.

Через 200 мл розчину метилсиліконату натрію ( $C_{NaOH}=3,2M$ ;  $W_{(ПМС)}=180$  г/л) пропустили вуглекислий газ сумарним об'ємом 15 літрів. Час барботажу - 45 хвилин. Швидкість барботажу 333 мл  $CO_2$ /хв. Спосіб подачі - через нижній клапан реактора. Процес проводили у замкненій системі. Утворений продукт флотувався у горловини реактора. Після закінчення процесу, продукт вивантажували з реактора, вакуумували задля видалення залишкового газу та відмивали водою, очищеною до значень рН - 6,5-7,0 та відсутності залишкових кількостей аніонів. Вихід продукту 219 г (67 % по вмісту поліметилсилоксану у метилсиліконаті натрію).

Далі по тексту код зразка за прикладом - ГГМКК  $CO_2$  1

Приклад 2. Співвідношення вихідних компонентів як у прикладі 1. Спосіб подачі - через верхній клапан реактора. Процес проводили у відкритій системі. Утворений продукт флотувався у горловини реактора. Подальші дії, як у прикладі 1. Вихід продукту 232 г (71 % по вмісту поліметилсилоксану у метилсиліконаті натрію)

Далі по тексту код зразка за прикладом - ГГМКК  $CO_2$  2

Приклад 3. Їмність кубічної форми об'ємом 20 літрів було заповнено на % вуглекислим газом. В їмність попередньо було вміщено еластичний фторопластовий жолоб з бортиками, замкнений у кільце, обладнаний поперечними жолобками, розташованими під кутом  $45^\circ$  в горизонтальній площині до основного жолобу.

Конструкція надіта на два вали, утворюючи нескінченну конвеєрну стрічку. Один із валів був підключений через редуктор до електричного двигуна. Кут нахилу до їмності склав  $15-30^\circ$ . Лінійна швидкість руху жолоба знизу-вверх складала від 30 до 60 см/хв. Подача розчину метилсиліконату здійснювалась по краплях через гребінку з 6 дюз. Загальний об'єм метилсиліконату натрію - 200 мл. Час ведення процесу - 20 хвилин. Ковзання крапель метилсиліконату натрію по гідрофобній поверхні жолоба в атмосфері  $CO_2$  під дією сили тяжіння приводить до перемішування краплі і до подальшого її застигання. За рахунок протидії лінійної швидкості руху жолоба, процес проходить в умовах, що максимально наближені до вільного падіння краплі в атмосфері  $CO_2$ . Подальші дії з продуктом, як описано у прикладі 1. Вихід продукту 238 г (73 % по вмісту поліметилсилоксану у метилсиліконаті натрію).

Далі по тексту код зразка за прикладом - ГГМКК  $CO_2$  3

Приклад 4-6. Використане обладнання та ведення процесів, як описано у прикладах 1-3 з тією різницею, що як газ використовувався оксид сірки (IV) -  $SO_2$

Виходи продуктів становили: 228 г (71 %); 222 г (68 %); 231 г (70 %), відповідно

Далі по тексту коди зразків за прикладами - ГГМКК  $SO_2$  4, ГГМКК  $SO_2$  5, ГГМКК  $SO_2$  6, відповідно.

Приклад 7-9. Використане обладнання та ведення процесів, як описано у прикладах 1-3 з тією різницею, що як газ використовувався сірководень -  $H_2S$ .

Виходи продуктів складали: 230г (67 %); 228г (70 %); 220г (66 %), відповідно.

Далі по тексту коди зразків за прикладами - ГГМКК  $H_2S$  7, ГГМКК  $H_2S$  8, ГГМКК  $H_2S$  9, відповідно.

Приклад 10-12. Використане обладнання та ведення процесів, як описано у прикладах 1-3 з тією різницею, що як газ використовувався оксид сірки (VI) -  $SO_3$ .

Виходи продуктів складали: 242 г (69 %); 230 г (68 %); 245 г (71 %), відповідно.

Далі по тексту коди зразків за прикладами - ГГМКК  $SO_3$  10, ГГМКК  $SO_3$  11, ГГМКК  $SO_3$  12, відповідно.

Приклад 13-15. Використане обладнання та ведення процесів, як описано у прикладах 1-3 з тією різницею, що як газ використовувався газоподібний хлороводень -  $HCl$ .

Виходи продуктів складали: 234 г (72 %); 236 г (72 %); 237 г (68 %), відповідно.

Далі по тексту коди зразків за прикладами - ГГМКК НСІ 13, ГГМКК НСІ 14, ГГМККНС115, відповідно.

Експериментальна частина.

Гідрогелі метилкремніевої кислоти, отримані за відомими способами [UA № 82774, C08G 77/00, 2008] (код зразка ГГМКК 0) та отримані за способом у прикладах 1-15, що заявляється, підлягали дослідженням на предмет:

адсорбційної активності;

типу структури;

наявності властивостей по типу "хазяїн"- "гість", притаманних супрамолекулярним структурам

Адсорбційну активність зразків вивчали із застосуванням методик, описаних у [АНД до РП № UA/2341/01/01 "Гідрогель метилкремніевої кислоти, гель (субстанція) для виробництва нестерильних лікарських форм". Заявник З АТ "Екологоохоронна фірма "КРЕОМА-ФАРМ", Київ, 2004, 10 с].

Як адсорбат використовували: водні розчини: індикаторів метилового оранжевого (МО), конго червоного (КЧ), бенгальського рожевого (БР) та білка - бичачого сироваткового альбуміну V (БСА). Для розчину БСА УФ-ВИД-спектрофотометрію проводили для біуретового комплексу після обробки аліквоти розчину білка біуретовим реактивом. При застосуванні приведеної методики контролю адсорбційної активності, стосовно зразків, отриманих за прикладами 1-9 показники сягали великих значень. З огляду на те, що виробники проводять валідацію достовірності отриманих даних за межами номінального значення не більше 140 % [Державна Фармакопея України/ Державне підприємство "Науково-експертний центр фармакопейний центр".-1-е вид. - Доповнення 2. - Харків: Державне підприємство "Науково-експертний центр фармакопейний центр", 2008.-620 с], то робоча здатність методики із достовірними значеннями складає 4,50 мкмоль/г. У випадку отримання завищених даних, автори патенту приймали показники адсорбційної активності в одиницях вимірювання мкмоль/г у вигляді показника вигляду: "більше 4,50 мкмоль/г". Паралельно проводили обчислення значень показника адсорбційної активності, використовуючи одиниці вимірювання мг/г. Отримані дані показників адсорбційної активності приведені у таблиці 3.

Типи структури зразків вивчали із застосуванням ІЧ-спектрометрії та змішаного методу визначення води.

Для проведення ІЧ-спектрометрії попередньо наважки зразків поміщали у вазелінове масло та диспергували до утворення однорідної суспензії. Утворену суміш поміщали до нагрівальної шафи, нагрівали до 150 °С та витримували при цій температурі протягом 1 години задля повного видалення води із гідрогелю. Після остигання суміші її повторно диспергували. Для всіх підготовлених зразків здійснювали запис ІЧ-спектра на ІЧ-Фур'є спектрометрі типу IRAffinity-1S. Паралельно здійснювали запис ІЧ-спектра чистого вазелінового масла для подальшого віднімання його із основного спектра.

Описана методика підготовки проб дає змогу вивчити безпосередню структуру досліджуваного зразка із мінімальними втратами первинних характеристик, які втрачаються при звичайному нагріві зразків за рахунок поліконденсації ОН-груп при нагріванні.

Обробку отриманих ІЧ-спектрів проводили із застосуванням Фур'є перетворень спектрів з акцентом на області значень хвильових чисел у діапазонах 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  (Si-O-Si - зв'язок) та 800-650  $\text{cm}^{-1}$  (скелетні коливання молекули). У випадках наявності переважної кількості Т-фрагментів у молекулах спостерігається як збільшення інтенсивності ліній поглинання у діапазоні 800-650  $\text{cm}^{-1}$ , так і зміщення положення лінії у границях діапазону. Для встановлення залежності інтенсивності від концентрації Т-фрагментів, зразки додатково обробляли розчинами хлороводневої кислоти різних концентрацій, провокуючи поліконденсацію гідрогелю та утворення Т-фрагментів згідно з схемами, приведеними у таблиці 2. Точкою відліку показника інтенсивності на ІЧ-спектрі брали її значення для повністю зневоднених зразків (формула  $M_0D_0T_1$ ).

Для обрахунку вмісту ОН-груп у молекулах застосовували змішаний спосіб визначення води: термогравіметрию та титрування води по методу К.Фішера. Термогравіметричний спосіб визначення води застосовували, виходячи із загальноприйнятих методик проведення подібного контролю. Результати визначення загальної кількості води були відправними для подальшого розрахунку складу зразків.

Титрування води по методу К.Фішера проводили на підготовлених зразках. Підготовка зразків полягала у попередньому змішуванні гідрогелю метилкремніевої кислоти із різними кількостями метилового спирту із відомим вмістом води. Змішування проводили із застосуванням вагового методу. За рахунок того, що при змішуванні із гідрогелем метиловий спирт початково

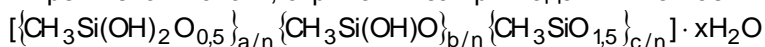
розчиняється у воді гідратної оболонки і частково провокує сольватне заміщення і поліконденсацію ОН-груп, використання різних співвідношень метилового спирту та гідрогелю у екстраполяції на нульовий вміст метилового спирту надає можливість розрахунку вмісту ОН-груп у зразку. Підсумкове значення вмісту ОН-груп у зразках проводили шляхом віднімання від маси води, отриманої термогравіметричним методом, маси води, отриманої екстраполяцією на нульовий вміст метилового спирту при титруванні води за методом К.Фішера із наступним множенням результату на два. Результати розрахунків наведені у таблиці 3.

У ході проведених досліджень гідрогелі, отримані за відомими способами [UA №82774] переважно описуються формулами із діапазонами коефіцієнтів:

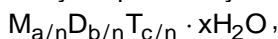
$0,05 \leq \frac{a}{n} \leq 0,24$ ;  $0,07 \leq \frac{b}{n} \leq 0,18$ ;  $0,63 \leq \frac{c}{n} \leq 0,85$ , мають співвідношення D- та Т-фрагментів від 0,06 до 0,11 та вміст ОН-груп від 12 до 26 %. Гідрогелі, отримані за способом, що заявляється,

описуються формулами із діапазонами коефіцієнтів:  $0 \leq \frac{a}{n} \leq 0,38$ ;  $0,19 \leq \frac{b}{n} \leq 0,9$ ;  $0,11 \leq \frac{c}{n} \leq 0,49$ , мають співвідношення D- та Т-фрагментів від 0,10 до 0,15 та вміст ОН-груп від 20 до 24 %.

На підставі проведених досліджень узагальнююча хімічна формула гідрогелів метилкремніевої кислоти, отриманих за прикладами 1-15 має вигляд:



або у скороченому вигляді:



де

$$11 \leq x \leq 35;$$

$$0 \leq \frac{a}{n} \leq 0,38;$$

$$0,19 \leq \frac{b}{n} \leq 0,9;$$

$$0,11 \leq \frac{c}{n} \leq 0,49.$$

Таблиця 3

Основні властивості досліджуваних сполук та їх хімічні формули

№ прикладу	Код зразка	Назва адсорбату				Назва адсорбату				Сухий залишок, %	Вміст ОН- груп, %	Формула сполуки
		МО	КЧ	БР	БСА	МО	КЧ	БР	БСА			
						Молекулярна маса адсорбату						
						327,3	696,7	1017,7	69000			
						Адсорбційна активність, мкмоль/г						
	ГГМКК 0	3,94	3,42	2,13	0,072	1,290	2,383	2,168	4,968	9,63	20,29	$M_{0,15}D_{0,17}T_{0,68}$ 23H <sub>2</sub> O
1	ГГМКК CO <sub>2</sub> 1	4,50*	4,50*	4,50*	0,219	3,928	7,872	9,077	15,111	11,39	23,96	$M_{0,1}D_{0,78}T_{0,12}$ 20H <sub>2</sub> O
2	ГГМКК CO <sub>2</sub> 2	4,50*	4,50*	4,50*	0,223	4,026	8,360	9,332	15,387	10,52	22,16	$M_{0,15}D_{0,7}T_{0,15}$ 22H <sub>2</sub> O
3	ГГМКК CO <sub>2</sub> 3	4,50*	4,50*	4,50*	0,237	4,583	9,056	9,423	16,353	8,93	20,12	$M_{0,22}D_{0,4}T_{0,38}$ 24H <sub>2</sub> O
4	ГГМКК SO <sub>2</sub> 4	4,50*	4,50*	4,50*	0,205	3,437	7,663	8,904	14,145	9,84	22,18	$M_{0,3}D_{0,25}T_{0,45}$ 24H <sub>2</sub> O
5	ГГМКК SO <sub>2</sub> 5	4,50*	4,50*	4,50*	0,200	3,512	8,360	9,159	13,800	9,92	20,90	$M_{0,1}D_{0,75}T_{0,15}$ 22H <sub>2</sub> O
6	ГГМКК SO <sub>2</sub> 6	4,50*	4,50*	4,50*	0,196	3,862	7,663	9,088	13,524	7,84	17,67	$M_{0,2}D_{0,5}T_{0,3}$ 31H <sub>2</sub> O
7	ГГМКК H <sub>2</sub> S 7	4,50*	4,50*	4,50*	0,203	3,142	6,479	8,864	14,007	11,02	22,96	$M_{0,16}D_{0,65}T_{0,2}$ 20H <sub>2</sub> O

Продовження таблиці 3

8	ГГМКК H <sub>2</sub> S 8	4,50*	4,50*	4,50*	0,195	3,273	7,106	8,843	13,455	10,81	22,75	$M_{0,25}D_{0,45}T_{0,3}$ 22H <sub>2</sub> O
9	ГГМКК H <sub>2</sub> S 9	4,50*	4,50*	4,50*	0,207	3,437	7,454	8,884	14,283	10,83	23,61	$M_{0,37}D_{0,25}T_{0,37}$ 21H <sub>2</sub> O
10	ГГМКК SO <sub>3</sub> 10	4,50*	4,50*	4,50*	0,130	1,571	3,205	4,661	8,970	11,27	23,74	$M_{0,25}D_{0,5}T_{0,25}$ 20H <sub>2</sub> O
11	ГГМКК SO <sub>3</sub> 11	4,50*	4,50*	4,50*	0,140	1,555	3,225	4,640	9,660	11,03	23,24	$M_{0,22}D_{0,55}T_{0,23}$ 20H <sub>2</sub> O
12	ГГМКК SO <sub>3</sub> 12	4,50*	4,50*	4,50*	0,130	1,578	3,219	4,600	8,970	11,36	23,93	$M_{0,16}D_{0,7}T_{0,14}$ 21H <sub>2</sub> O
13	ГГМКК HCl 13	4,50*	4,50*	4,50*	0,170	1,584	3,344	4,834	11,730	10,84	23,62	$M_{0,13}D_{0,75}T_{0,12}$ 21H <sub>2</sub> O
14	ГГМКК HCl 14	4,50*	4,50*	4,50*	0,180	1,604	3,358	4,813	12,420	11,07	23,32	$M_{0,17}D_{0,64}T_{0,19}$ 19H <sub>2</sub> O
15	ГГМКК HCl 15	4,50*	4,50*	4,50*	0,170	1,548	3,274	4,864	11,730	11,12	23,43	$M_{0,03}D_{0,4}T_{0,3}$ 20H <sub>2</sub> O

\*/ Розраховане значення показника лежить за верхньою межею валідованої методики контролю

Вивчення супрамолекулярних властивостей проводили, керуючись наступними принципами:

1. Підбір умов зміни конформації молекул гідрогелів. Іншими словами - підбір "ключа" для запирання/відпирання "гостя" у "хазяїна" [Супрамолекулярная химия. Пер. с англ.: в 2 т./ Джонатан В. Стил, Джерри Л. Этвуд. - М.: ИКЦ "Академкнига", 2007].

2. Перевірка міцності утвореного комплексу. Іншими словами - "стійкість до злому"

3. Розпізнавання конкретного "гостя" як властивість селективності.

- Задля перевірки поведінки гідрогелів типу "хазяїн"- "гість" попередньо робили запис УФ-ВИД-спектрів поглинання для еквівалентних розчинів зазначених речовин (МО, КЧ, БР, БСА) при рН середовища у діапазоні від 1,0 до 9,0 та зворотно - від 9,0 до 1,0 для розчинів адсорбатів окрім БСА, та при рН середовища у діапазоні від 3,0 до 8,0 та зворотно - від 9,0 до 1,0 для розчинів БСА. Діапазон температур розчинів варіювали від 40 до 60 °С для розчинів БСА та у діапазоні від 40 до 80 °С для розчинів інших адсорбатів.

- Дослідження властивостей гідрогелів типу "хазяїн"- "гість" проводили шляхом початкового додавання до системи, що містить гідрогель та розчин адсорбату, хлороводневої кислоти у кількості, достатній для досягнення розчином значень рН на рівні 1,0.

Подальше вивчення властивостей проводили:

при зміні рН середовища шляхом додавання розчинів гідроксиду натрію;

при розведенні розчину адсорбату декантаціями водою очищеною;

- при нагріванні та витримці при підвищених температурах.

Для можливості співставлення адсорбційних активностей зразків різних гідрогелів, попередньо виміряну адсорбційну активність в одиницях мг/г нормували у діапазоні шкали від 0 до 1(0-100 %).

- Зміна відносної адсорбційної активності гідрогелів в залежності від рН середовища представлена на Фіг. 2.

- Як видно з Фіг. 2, зразки гідрогелів, отриманих по способу, що заявляється, мають супрамолекулярною, частково відновлюваною властивістю по типу "хазяїн"- "гість". У даному випадку замикання "гостя" відбувається при досить низьких значеннях рН середовища та триває впродовж значень рН у межах до 8,5 одиниць. Також неочікуваною виявилася здатність зразків повторно проявляти подібні ефекти. З огляду на те, що значення рН досить близькі до рН середовищ людського шлунка та кишечника, прояви відкритих властивостей будуть корисні з медичної точки зору.

- Проведення досліджень з розведенням вихідних розчинів адсорбатів декантаціями водою очищеною та зміною температури проводили для виключення можливих проявів у зразків властивостей тільки адсорбційної складової.

Зразки гідрогелів, отриманих по способу, що заявляється, виявили типову поведінку супрамолекулярних структур по типу "хазяїн"- "гість" як передорганізованого конформаційно рухомого "хазяїна".

Декантації водою очищеною проводили із заміром оптичної густини розчину та перерахунком концентрації адсорбату. Гідрогелі, отримані по способу, що заявляється по мірі проведення декантацій водою очищеною частково десорбували адсорбат у межах 20-30 % (МО, КЧ, БР) і 35-50 % (БСА) та по мірі зміни рН розчину вели себе подібно до графіку на Фіг. 2.

5 Нагрівання розчинів та витримка при температурах у діапазоні від 40 до 60 (80)°C не спричиняють явних змін показників.

#### ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

10

1. Спосіб одержання гідрогелю метилкремнієвої кислоти з властивостями супрамолекулярних структур, згідно з яким використовують розчин метилсиліконату натрію, який **відрізняється** тим, що через розчин метилсиліконату натрію, завантажений до реактора, пропускають газоподібний кислий агент для здійснення барботажу, утворений продукт флотують у горловини реактора, після закінчення процесу продукт вивантажують з реактора, вакуумують для видалення залишкового газу та відмивають водою, очищеною до значень рН - 6,5-7,0 і без залишкових кількостей аніонів, одержуючи гідрогель метилкремнієвої кислоти з властивостями супрамолекулярних структур, що описується формулою:

$$[\{CH_3Si(OH)_2O_{0,5}\}_{a/n}\{CH_3Si(OH)O\}_{b/n}\{CH_3SiO_{1,5}\}_{c/n}] \cdot xH_2O$$
, де

20

$11 \leq x \leq 35$ ;  $0 \leq \frac{a}{n} \leq 0,38$ ;  $0,19 \leq \frac{b}{n} \leq 0,9$ ;  $0,11 \leq \frac{c}{n} \leq 0,49$ .

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що час барботажу становить 45 хвилин, швидкість барботажу 333 мл газоподібного агенту за хвилину.

3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як газоподібний кислий агент використовують вуглекислий газ, який подають через нижній клапан реактора, проводячи процес у замкненій системі.

25

4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як газоподібний кислий агент використовують вуглекислий газ, який подають через верхній клапан реактора, проводячи процес у відкритій системі.

5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як газоподібний кислий агент використовують оксид сірки (IV) - SO<sub>2</sub>.

30

6. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як газоподібний кислий агент використовують сірководень - H<sub>2</sub>S.

7. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як газоподібний кислий агент використовують оксид сірки (VI) - SO<sub>3</sub>.

35

8. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що як газоподібний кислий агент використовують хлороводень - HCl.

9. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що метилсиліконат натрію подають по краплях через гребінку по гідрофобній поверхні жолоба, розміщеній у середовищі газоподібного кислого агенту, протягом 20 хвилин.

40

10. Гідрогель метилкремнієвої кислоти з властивостями супрамолекулярних структур, що описується формулою:

$$[\{CH_3Si(OH)_2O_{0,5}\}_{a/n}\{CH_3Si(OH)O\}_{b/n}\{CH_3SiO_{1,5}\}_{c/n}] \cdot xH_2O$$
, де

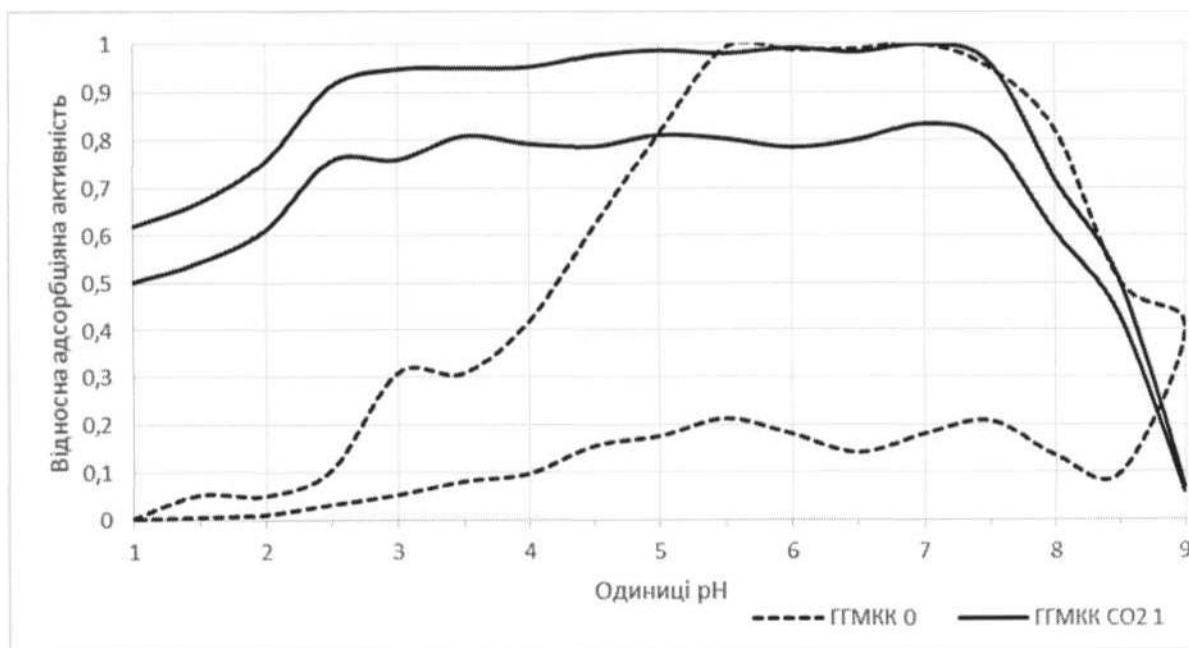
$11 \leq x \leq 35$ ;  $0 \leq \frac{a}{n} \leq 0,38$ ;  $0,19 \leq \frac{b}{n} \leq 0,9$ ;  $0,11 \leq \frac{c}{n} \leq 0,49$ ,

одержаний способом за п. 1.

45



Fig. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка Г. Паяльніков

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601