После точки инверсии скорость полимеризации увеличивается. В случае полимеризации АА эта закономерность выражалась более четко, чем в случае МАК. Полученная полиметакриловая кислота (ПМАК) нерастворима, а полиакриламид (ПАА) растворим. Полимеры АА осаждали из смеси ацетоном и промывали этиловым спиртом. Нами определены также зависимости молекулярной массы ПАА от концентрации CaCl_2 . Самая высокая молекулярная масса ПАА наблюдалась в точке инверсии (табл. 3).

Таблица 3

Зависимость молекулярной массы ПАА от концентрации CaCl_2

$[\text{CaCl}_2]$, г. экв/л	0,01	0,02	0,035	0,05	0,06
$M_w \times 10^{-6}$	0,69	0,82	1,08	0,91	0,80

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Апоян С. А., Акопян Г. Д., Бейлерян Н. М. — Уч. зап. ЕГУ, 1990, № 1, с. 153.
2. Куренков В. Ф., Байбурдов Т. А., Гарипова И. С. — Химия и хим. техн., 1986, т. 29, вып. 8, с. 92.
3. Баерас Г. И., Алишаускене Т. И., Славичкая Н. Н., Эльсон В. Г., Егоров Б. А. — ВМС, 1981, т. 23, № 2, с. 86.
4. Энциклопедия полимеров. М., Химия, 1972, т. 1, с. 30.

Армянский химический журнал, т. XLV, № 3—4, стр. 296—299 (1992 г.)

УДК 612:015:547.932.547.932

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРА ВОЗНИКАЮЩИХ СВЯЗЕЙ В СИСТЕМАХ СОРБЕНТ—СОРБИРУЕМОЕ ВЕЩЕСТВО И РАСТВОРИТЕЛЬ—СОРБИРОВАННОЕ ВЕЩЕСТВО МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ

М. С. МАЦОЯН, Л. Р. ГАЛСТЯН, Л. А. СААКЯН,
Ф. С. КИНОЯН и Г. А. ЧУХАДЖЯН

Ереванский государственный медицинский институт им. М. Гераци

Поступило 1 XI 1991

В последние годы в клинической медицине на первый план выходят методы, позволяющие селективно очищать внутреннюю среду человека, выводя из организма избыточные, вредные, чужеродные вещества.

Ранее методом суспензионной сополимеризации нами был изготовлен трехмерный гранулированный сополимер на основе стирола и дивинилбензола в соотношении компонентов 98:2, затем хлорметилированием и последующим аминированием получены имидазолсодержащий полимер (СИ) и 3(5)—метилпиразолсодержащий полимер (СМП) со степенью аминирования 61,1 и 56,2%, соответственно. Кватернизацией хлорметилированного сополимера 1-бензилимидазо-

лом получен четвертичный аммониевый анионит—сорбент. Полученные сорбенты были после охарактеризованы, изучены их физические и механические свойства [1—3].

Целью нашей работы является изучение причин высокой сорбционной способности этих полимеров по отношению к медиалу. В течение 1 ч сорбент с бензилимидазолом (СБИ) почти полностью сорбирует медиал из сыворотки крови, начальная концентрация которого в несколько раз превышает смертельную дозу [4]. Как известно [5], при контакте сорбента с раствором происходит перераспределение растворенных компонентов в зависимости от степени их сродства к развитой поверхности или активным группам. При контакте с развитой поверхностью или с активными группами сорбентов токсические компоненты взаимодействуют с ними. Одним из факторов связывания токсичных компонентов является образование водородных связей между атомами-донорами и атомами-акцепторами. К донорам принадлежат амино- и гидроксильные группы, к акцепторам—атомы кислорода карбонильных и гидроксильных групп.

Нами проведено исследование процессов в системах сорбент—сорбируемое вещество методом ИК спектроскопии как в брикетах с КВг, так и в вазелиновом масле. В спектре чистого медиала обнаружены следующие характерные полосы поглощения; $\nu_{C=O}$ —1670, 1695; ν_{COO-} —1560—1570; ν_{NH} —3190, 3120, 3060 cm^{-1} . Спектр сорбента СИ содержит характерные полосы поглощения 1495, 1510, 1570, 1605 и 840 cm^{-1} , соответствующие имидазолу и *n*-замещенному бензольному кольцу. В ИК спектре аддукта сорбента СИ с медиалом обнаружены полосы поглощения $\nu_{C=O}$ —1670, 1605, ν_{COO-} —1560, 840, 1520 cm^{-1} . Наблюдается частичный сдвиг в области полос поглощения ν_{NH} медиала, сохранена полоса поглощения 3190 cm^{-1} , а полосы поглощения 3120 и 3060 cm^{-1} не обнаружены. Вместо них в спектре обнаружена широкая полоса поглощения ν_{NH} в области 3140—3190 cm^{-1} , что дает основание говорить об образовании водородной связи между пиридиновым атомом азота имидазола и NH-группой медиала. О том же свидетельствует сдвиг в области полос поглощения имидазола, что также говорит об образовании водородной связи.

В спектре сорбента СМП обнаружены характерные полосы поглощения 3050, 1500, 1520, 1605, 840, 1530, 3190 cm^{-1} , соответствующие пиразольному и *n*-ароматическому кольцам. В ИК спектре сорбента СМП с медиалом имеются следующие полосы поглощения: 1500, 1520, 1550, 1560, 1605, 1670, 1695, 3040, 3060, 3190 cm^{-1} .

При сравнении этого спектра со спектром сорбента СМП и медиала оказалось, что имеет место частичный сдвиг в области полос поглощения NH группы, т. е. сохранена полоса поглощения в области 3190 cm^{-1} , а полоса поглощения 3120 cm^{-1} не обнаружена, имеются также изменения в области полос поглощения пиразольного кольца. Это подтверждает факт образования водородной связи между пиридиновым атомом азота пиразольного кольца и N-H группой медиала. Однако здесь следует отметить, что эта водород-

ная связь выражена слабее, чем в случае с сорбентом СИ, что объясняется меньшей основностью пиразола по сравнению с имидазолом и поэтому меньшим сдвигом полос в случае аддукта сорбента СМП по сравнению с аддуктом сорбента СИ.

Образование водородной связи можно объяснить тем, что один из атомов азота (пиридиновый) обладает относительно свободной электронной парой и является нуклеофильным центром. Другой атом азота (пиррольный), участвующий в сопряженной кольцевой системе, характеризуется дефицитом электронной плотности, чем и объясняется участие пиридинового азота в имидазоле и в 3(5)-метилпиразоле в образовании водородной связи.

Кроме того, рассматривая сорбцию в системе растворитель—сорбированное вещество, можно отметить, что вода в разбавленных растворах образует упорядоченную структуру, которая нарушается негидратированными ионами и молекулами. Переход таких соединений в фазу сорбента, где структура связей воды нарушена гидрофобными полимерными цепями и активными группами, энергетически выгоден, т. к. он способствует восстановлению упорядоченной структуры воды во внешнем растворе. Этот эффект характерен для гидрофобных матриц типа сополимеров стирола (СТ) и дивинилбензола (ДВБ) [5].

Таким образом, полимеры, полученные на основе СТ и ДВБ с имидазольными, 3(5)-метилпиразольными группами должны потенциально обладать высокой сорбционной способностью не только к медиалу, но и к другим соединениям, имеющим карбоксильные или гидроксильные группы. С этой целью синтезированные сорбенты были использованы для селективной сорбции холевой кислоты. Нами было уже опубликовано и защищено авторским свидетельством использование полученных соединений в качестве энтеросорбентов для сорбции холевой кислоты в кишечнике, которое приводит к уменьшению уровня холестерина в крови [6].

Аналогичное исследование в системе растворитель—сорбированное вещество выявило, что в спектре холевой кислоты имеются следующие характерные полосы поглощения: 1715, 1200, 1260, 1290 $см^{-1}$ (СООН). В ИК спектре аддукта сорбента СИ с холевой кислотой обнаружены полосы поглощения 1695, 1660, 1210, 1225, 1270 (СООН), 1500, 1525, 1550, 1600 $см^{-1}$ (имидазол и бензольное кольцо). Исходя из изменений, имеющих место в области частот поглощения характерных групп, а именно, 1695, 1660 и 1210, 1225, 1270 $см^{-1}$, можно заключить, что между пиридиновым атомом азота имидазольного кольца и карбоксильной группой холевой кислоты образуется водородная связь.

Образованием водородной связи объясняются также и те смещения полос поглощения, которые имеются в спектре аддукта сорбента СМП с холевой кислотой, а именно, в области 1710, 1210, 1270 $см^{-1}$ (—СООН). Однако здесь, как и в предыдущем случае, водородная связь выражена слабее, что также объясняется меньшей основностью 3(5)-метилпиразола по сравнению с имидазолом.

Таким образом, данные ИК спектроскопии свидетельствуют о том, что в системе холевая кислота—сорбент наряду с физической сорбцией имеет место и хемосорбция, чем и объясняется активность и селективность вышеуказанных сорбентов по отношению к холевой кислоте.

Эффективность селективной сорбции этих веществ объясняется тем, что они являются пористыми сорбентами, имеющими активные группы, способные к образованию ковалентной иммобилизации биологически активных веществ, а также к образованию водородных связей между азотсодержащими группами сорбента и карбоксильной или гидроксильной группами сорбируемых веществ, находящихся в биологических жидкостях.

Экспериментальная часть

Исследование сорбционной способности и моделирование сорбционных процессов проводили в условиях, близких к физиологическому эксперименту. Термостатирование проводилось при 37° в интервале рН 6—8, в течение 24 ч. Мединал, холевая и мочева кислота определялись общепринятыми методами, по взятым пробам на автоанализаторе «Olli, FP-9», фирма КОНЕ. ИК спектры снимались в виде таблеток с КВг, а также в вазелиновом масле в области 840—3200 см⁻¹ на спектрометре «UR-20».

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мацюян М. С., Галстян Л. Р., Будагян А. Л., Саакян Л. А., Габриелян Э. С.— Сб. научных трудов «Применение полимеров и других вспомогательных веществ в медицине». Ереван, 1986, с. 12.
2. Чухаджян Г. А., Мацюян М. С., Галстян Л. Р., Церунян В. В., Саакян Л. А., Габриелян Э. С.— Арм. хим. ж., 1986, т. 39, № 12, с. 755.
3. Мацюян М. С., Галстян Л. Р., Церунян В. В., Саакян Л. А., Чухаджян Г. А., Габриелян Э. С.— Арм. хим. ж., 1989, т. 42, № 8, с. 532.
4. Бакин Ю. С., Машков О. А.— Экстракорпоральная гемосорбция при острых отравлениях барбитуратами в эксперименте. Трансплантация эндокринных органов в клинике и эксперименте. М., Медицина, 1972, с. 82.
5. Горчаков В. Д., Сергиенко В. И., Владимиров В. Г.— Селективные гемосорбенты. М., Медицина, 1989, с. 224.
6. Галстян Л. Р., Мацюян М. С., Саакян Л. А., Чухаджян Г. А., Габриелян Э. С.— Тезисы докладов VIII Всесоюзного симпозиума по синтетическим полимерам медицинского назначения. Киев, 1989, с. 34.