

Заключение. В результате нашего исследования мы обнаружили общие участки связывания остатков H1R, которые участвуют во взаимодействии с приведенными нами препаратами. Было также показано, что эти активные центры ингибируются предложенным нами антагонистом H1R. Среди выбранных нами препаратов, гидроксизин продемонстрировал наилучшее сродство к связыванию. Основываясь на этом, данное исследование завершается твердым убеждением в том, что использование гидроксизина считается сравнительно более эффективным и терапевтически более значимым средством лечения аллергических симптомов, опосредованных H1R.

ИНТЕРПОЛИМЕРНЫЕ РЕАКЦИИ НЕИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ И ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Мун Г.А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби

Интерполимерные реакции поликарбоновых кислот с неионогенными полимерами в водных растворах на протяжении многих лет неизменно привлекают пристальное внимание исследователей [1-4]. В значительной степени это обусловлено тем, что продукты таких взаимодействий - интерполимерные комплексы (ИПК), сформированные кооперативной системой водородных связей – по-существу, представляют собой новый класс высокомолекулярных соединений, обладающих ценными в научном и практическом отношении свойствами, заметно отличающимися от свойств исходных полимерных компонентов. Наряду с этим кооперативные реакции комплементарных макромолекул в растворах открывают широкие перспективы для модификации полимеров и получения на их основе нового типа полимерных материалов, кроме того, такие процессы широко реализуются в природе и играют огромную роль в живых организмах.

Механизм формирования ИПК является достаточно сложным и зависит от множества внешних и внутренних факторов, определяющих стабильность и структуру поликомплексов. Однако, несмотря на интенсивные исследования в этом направлении, до постановки настоящей работы оставался неясным или дискуссионным целый ряд важных аспектов, касающихся закономерностей влияния таких факторов как рН среды, температура, ионная сила, гидрофильно-гидрофобный баланс макроцепей на процесс комплексообразования неионных полимеров с поликарбоновыми кислотами. В данной статье систематизированы и обобщены результаты фундаментальных исследований в области межмакромолекулярных реакций и ИПК, проводимых авторами с сотр. на химическом факультете КазНУ им. аль-Фараби в течение последних 20 лет.

Процессы образования ИПК характеризуются рядом критических явлений, проявляющихся в существенной зависимости свойств системы от

незначительного изменения различных параметров внешней среды. Так, еще в первых обзорных работах [1-3] было показано существование нижнего и верхнего пределов молекулярной массы полимера, ниже и выше которых, процесс комплексообразования либо не происходит, либо формирующиеся комплексы характеризуются низкой стабильностью. Кроме того, образование полимер-полимерных комплексов требует наличия минимального критического содержания функциональных групп в полимере, чтобы обеспечить необходимый уровень плотности водородных связей между комплементарными макромолекулами. При этом, по мнению ряда авторов [4-5], образование ИПК в водных растворах возможно лишь ниже определенной критической величины pH ($pH_{\text{крит}}$), поскольку в структуре поликарбоновых кислот способность к образованию водородных связей проявляют лишь неионизованные карбоксильные группы. Впервые существование критической величины pH комплексообразования в системе неионный полимер-поликарбоновая кислота было продемонстрировано Tsuchida с сотр. в работе [5], в которой величина $pH_{\text{крит}}$ была определена гравиметрическим методом. Позже оценка значений $pH_{\text{крит}}$ была осуществлена Барановским и др. [6] методом вискозиметрии. При этом было показано, что выше величины $pH_{\text{крит}}$ наблюдается резкое увеличение вязкости полимерного раствора, что связано с разрушением компактной структуры ИПК. Однако, гравиметрический и вискозиметрический методы определения $pH_{\text{крит}}$ являются достаточно трудоемкими, при этом не всегда достигается достаточно высокая точность.

В своих исследованиях для оценки $pH_{\text{крит}}$ мы использовали метод турбидиметрии, поскольку кривые зависимости мутности (оптической плотности) водных растворов смесей поликарбоновая кислота – неионогенный полимер от pH при достижении определенной кислотности, соответствующей величине $pH_{\text{кр}}$ характеризуются резким повышением мутности системы, что обусловлено фазовым расслоением вследствие формирования компактной структуры ИПК, характеризующегося более высокой гидрофобностью по сравнению с исходными полимерными компонентами. Это определяет возможность реализации простой методики оценки величины $pH_{\text{крит}}$, обеспечивающей достаточно высокую степень точности [4, 7].

Критические значения pH комплексообразования зависят от природы взаимодействующих макромолекул, концентрации, ионной силы и других внешних и внутренних факторов системы. В связи с этим нами, предложено использовать значения критических pH комплексообразования в качестве количественного критерия способности системы неионогенный полимер - поликарбоновая кислота к образованию интерполимерного комплекса (ИПК) [4, 7]. Увеличение $pH_{\text{крит}}$ свидетельствует об усилении способности макромолекул к образованию ИПК, и наоборот, сдвиг данной величины в область более низких pH указывает на снижение комплексообразующей способности системы. Это позволяет установить ряд основных

закономерностей по влиянию различных факторов на устойчивость поликомплексов, образованных водородными связями в водном растворе.

Методами люминесцентной спектроскопии, турбидиметрии, вискозиметрии и динамического светорассеяния систематически исследовано влияние рН на комплексообразование ряда неионных полимеров с поликарбонowymi кислотами в водных растворах. Впервые для систем неионный полимер-ПАК установлено существование двух типов критических рН комплексообразования ($pH_{крит.1}$ и $pH_{крит.2}$), определяющих конформационное состояние комплементарных макромолекул в процессе формирования интерполимерного комплекса (ИПК), стабилизированного водородными связями [4, 8]. Показана возможность взаимных переходов "ИПК компактной структуры – межмакромолекулярный гидрофильный ассоциат – разрушение ИПК" при изменении рН среды. В качестве количественной характеристики способности полимеров к комплексообразованию предложено использование величин $pH_{крит.1}$ и $pH_{крит.2}$. Методами люминесцентной спектроскопии и турбидиметрии получены и систематизированы данные по влиянию ионной силы на комплексообразующую способность неионных полимеров по отношению к ПАК. Показано, что все взаимодействующие системы неионный полимер-ПАК можно разделить на 2 группы: сильнокомплексующие и слабокомплексующие. Для первой группы повышение ионной силы сопровождается сдвигом критических значений рН в область больших значений, для второй – присутствие низкомолекулярной соли в растворе приводит к снижению $pH_{крит.1}$ и $pH_{крит.2}$. Изучено влияние рН исходных растворов на совместимость неионных полимеров ПВС, ПЭО и ГПЦ с ПАК в композитных пленках. Методами турбидиметрии, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии и электронной микроскопии установлено, что условия образования однородных совместимых пленочных композиций реализуются при рН исходных растворов в интервале $pH_{крит.1} < pH < pH_{крит.2}$ за счет слабого водородного связывания между полимерными компонентами. Показано, что при рН ниже $pH_{крит.1}$ формирование однородных пленок невозможно в связи с выраженной агрегацией поликомплекса, при $pH > pH_{крит.2}$ образуются мутные пленки вследствие межфазного расслоения.

Литература

1. Кабанов В.А., Паписов И.М. Комплексообразование между комплементарными синтетическими полимерами и олигомерами в разбавленных растворах // Высокомолек. соед. - 1979.- Т.21А.-- № 2. - С.244-251.
2. Bekturov E.A., Bimendina L.A. Interpolymer complexes // Adv. Polym. Sci. 1981. - V.41. – 119 p.
3. Tsuchida E., Abe K. Interactions between macromolecules in solution and intermacromolecular complexes // Adv. Polym. Sci. - 1982. - 45. - 199 p.

4. Khutoryanskiy V.V. and Staikos G. (editors) Hydrogen-bonded interpolymer complexes. Formation, structure and applications. World Scientific, ISBN 978-981-270-785-7. – 2009. – 376 p.

5. Ikawa T., Abe K., Honda K., Tsuchida E. Interpolymer complex between poly(ethylene oxide) and poly(carboxylic acid) // J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.- 1975.- V.13, № 7 - P.1505-1514.

6. Baranovsky V., Petrova T., Rashkov I. Complex formation between poly(methacrylic acid) and poly(propylene glycol) in aqueous solutions // Eur. Polym. J. - 1991. - V.27. - P. 1045.

7. Nurkeeva Z. S., Mun G. A., Khutoryanskiy V. V. Interpolymer Complexes of Poly(glycol vinyl ethers) and Related Composite Materials (Review)// Polymer Sci. - 2001.Т.43Б, №3. - С.146-155.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ЗОНДИРОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕРОДНЫХ НАНОКЛАСТЕРОВ

Масалимов А.С., Рахимжанова А.С., Туктыбаева А.Е., Никольский С.Н.
Карагандинский университет имени Е.А.Букетова, Республика Казахстан

Квантово-химическая лицензионная программа “Gaussian-2016” (USA) позволяет производить ab-initio расчеты углеродных нанокластеров в ограниченном Хартри-Фоковском приближении ROHF [1,2]. В таблице 1 приведены, полученные нами указанным методом с использованием орбитального базиса 3-21G, величины адиабатических потенциалов ионизации (ПИ-а) и сродства к электрону (СЭ) известных фуллеренов и нанотрубок и для сравнения представлены рассчитанные параметры некоторых органических электроноакцепторов.

Таблица 1. Величины адиабатических потенциалов ионизации и сродства к электрону молекул, рассчитанные в приближении (ROHF) с применением орбитального базиса 3-21G.

№ п/п	Окислитель	ПИ-а, эВ	СЭ, эВ
1	Бензол	-8,254161536	-3,249330496
2	Нафталин	-7,253821204	-2,023429896
3	Антрацен	-6,487721768	-1,14589732
4	Фенантрен	-7,057785956	-1,806631892
5	Пирен	-6,62380898	-1,282447136
6	Бензпирен	-6,25780758	-0,881777648
7	Коронен	-6,716220932	-1,292597212
8	Фуллерен-20	-6,47944932	1,749840448
9	Фуллерен-24	-7,513586956	1,769433088
10	Фуллерен-28	-7,589862192	2,061826028