

УДК 543.544

ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ МОНОМЕР–ТЕМПЛАТ В ПРЕДПОЛИМЕРИЗАЦИОННОЙ СМЕСИ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

С.Г. Дмитриенко, В.В. Ирха, Ю.В. Михайлик, Е.В. Клокова

(кафедра аналитической химии)

С использованием акриламида и метакриловой кислоты в качестве функциональных мономеров синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты, натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты, барбитала, никотинамида и гистамина и соответствующие полимеры сравнения. Оптимизированы условия синтеза полимеров путем варьирования соотношения функциональный мономер–темплат в предполимеризационной смеси. Оценена удельная поверхность полученных материалов и изучены их сорбционные свойства. Установлено, что для большинства изученных систем лучшими распознавательными способностями обладают полимеры, синтезированные с соотношением мономер–темплат, равным 1:1.

Полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО, molecular imprinted polymers, MIPs) представляют собой новое поколение полимерных сорбентов, которые получают с помощью метода молекулярных отпечатков (импринтинга) [1–3]. Общая стратегия синтеза ПМО заключается в проведении известных реакций полимеризации в присутствии специально введенных молекул – темплатов (от английского *template* – шаблон, форма, лекало), с которых предполагают “снять отпечатки”. Схема синтеза ПМО методом нековалентного импринтинга включает образование предполимеризационного комплекса между молекулами функционального мономера (ФМ) и темплата (Т) в определенном растворителе, сополимеризацию этого раствора в присутствии сшивающего агента и инициатора и последующее удаление темплата из измельченного полимера. После удаления темплата в ПМО остаются специфические центры связывания (сайты молекулярного распознавания), комплементарные по размеру, форме, структуре и физико-химическим свойствам молекуле-темплату [4, 5]. Наиболее важным ожидаемым свойством этих новых материалов является способность селективно связывать те молекулы, которые были использованы в качестве шаблона при их синтезе. Кроме того, при использовании ПМО существует практически неограниченная возможность конструирования сорбентов, селективных к органическим соединениям разных классов. Привлекает также относительная легкость синтеза этих полимеров и их устойчивость.

Одним из параметров варьирования способности ПМО к молекулярному распознаванию является рациональный выбор необходимой комбинации компонентов, используемой на стадии синтеза этих полимеров и в первую очередь пар функциональный мономер–темплат. При выборе этих пар предпочтение отдают таким комбинациям, для которых реализуется максимальное число комплементарных взаимодействий, обеспечивающих высокую устойчивость ассоциата мономер–темплат до начала и в течение процесса полимеризации [6]. Кроме того, в нескольких работах, опубликованных недавно, установлено, что важным фактором, влияющим на сорбционные свойства ПМО, является соотношение функциональный мономер–темплат в предполимеризационной смеси [7–13].

В настоящей работе синтезированы новые полимеры на основе акриламида с молекулярными отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты, натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты и барбитала, а также на основе метакриловой кислоты с отпечатками никотинамида и гистамина. Цель работы заключалась в изучении влияния соотношения функциональный мономер–темплат в предполимеризационной смеси на величину удельной поверхности и сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками органических соединений, различающихся по химической природе и свойствам. Выбор пар функциональный мономер:темплат обусловлен принципиальной возможностью образования ассоциатов в предполимеризационной смеси между этими

компонентами преимущественно за счет межмолекулярных водородных связей. Кроме того, при выборе молекул-темплатов учитывали и практический аспект: большинство из перечисленных выше органических соединений относятся к лекарственным веществам, и поиск сорбентов для их селективного выделения из различных биологических сред остается актуальной аналитической задачей.

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура

В качестве функциональных мономеров при синтезе ПМО и полимеров сравнения (ПС) применяли метакриловую кислоту (МАК) (“ч.д.а.”) и акриламид (АА) (“ч.д.а.”). В качестве темплатов использовали 4-гидроксibenзойную кислоту (4-ГБК) (“х.ч.”), натриевую соль 4-аминосалициловой кислоты (ПАСК) (“х.ч.”), никотинамид (НА) (“х.ч.”), барбитал (Б) (“х.ч.”) и гистамин (Г) (“х.ч.”). Сшивающим агентом служил этиленгликольдиметакрилат (ЭГДМА) (“ч.д.а.”). Инициатором реакции полимеризации был 2,2'-азобисизобутиронитрил (АИБН) (“ч.д.а.”).

Объектами исследования сорбции служили 4-гидроксibenзойная кислота, натриевая соль 4-аминосалициловой кислоты, никотинамид, барбитал и гистамин. Исходные 0,01–0,001 М растворы этих соединений готовили растворением их точных навесок в дистиллированной воде. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных непосредственно перед использованием. Кроме того, применяли соляную кислоту (“ч.д.а.”), метанол (“ч.д.а.”) и ацетонитрил (“ос.ч”).

Спектры поглощения и оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре “СФ-103” фирмы “Аквилон”. Полимеризацию проводили в ультразвуковой ванне “B1510-DTH” фирмы “Branson”.

Синтез полимеров с молекулярными отпечатками

Полимеры с молекулярными отпечатками синтезировали методом нековалентного импринтинга по механизму радикальной блочной полимеризации [14]. В табл. 1, 2 перечислены все синтезированные в работе полимеры, а также компоненты, использованные для их синтеза. Одновременно с ПМО в идентичных условиях (но в отсутствие молекул-темплатов) получали полимеры сравнения. В каждой из изученных систем содержание всех компонентов в предполимеризационной смеси и условия синтеза полимеров поддерживали постоянными, варьировали только количество целевых молекул-темплатов. На основе акриламида были синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками 4-гидроксibenзойной

кислоты (ПМО₁–ПМО₃), натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты (ПМО₆–ПМО₉) и барбитала (ПМО₁₀–ПМО₁₂), а также соответствующие полимеры сравнения (ПС₁–ПС₁₂). На основе метакриловой кислоты были синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками никотинамида (ПМО₁₃–ПМО₁₆) и гистамина (ПМО₁₇–ПМО₁₉), а также соответствующие полимеры сравнения (ПС₁₃–ПС₁₉).

Для синтеза ПМО в бюкс помещали вещество, используемое в качестве темплата (количество указано в табл. 1, 2), и растворяли его в выбранном растворителе. К смеси добавляли 2,35 ммоль функционального мономера – акриламида или метакриловой кислоты и помещали на 1 ч в холодильник для образования предполимеризационного комплекса. Затем к смеси добавляли 15,7 ммоль (2,95 мл) ЭГДМА и 0,24 ммоль (0,040 г) АИБН. Мешающее воздействие кислорода исключали, проводя синтез в инертной атмосфере аргона (реакционную смесь продували аргоном в течение 15 мин). Полимеризацию проводили в ультразвуковой ванне при температуре 65°C в течение 12 ч. Одновременно с ПМО были синтезированы полимеры сравнения.

Полученные полимеры растирали в агатовой ступке, просеивали на лабораторных ситах и отбирали фракцию с размером частиц 250–400 мкм. Измельченные сорбенты промывали смесью метанол:уксусная кислота (9:1) до полного удаления темплата в промывной жидкости, контроль осуществляли спектрофотометрически. Затем полимеры промывали смесью метанол:вода (3:1) для удаления уксусной кислоты и высушивали на воздухе. Непосредственно перед сорбцией навеску сорбента промывали $1 \cdot 10^{-3}$ М HCl или водой.

Методика сорбционного эксперимента

Сорбцию соединений проводили в статическом режиме. В сосуд с притертой пробкой, где находился исследуемый раствор, помещали навеску сорбента и встряхивали до установления сорбционного равновесия. Равновесные концентрации соединений определяли спектрофотометрически. Значения степеней извлечения (R, %) и коэффициентов распределения (D) рассчитывали по следующим уравнениям:

$$R, \% = \frac{c_0 - c}{c_0} \cdot 100,$$

$$D = \frac{R, \%}{(100 - R, \%)} \cdot \frac{V}{m},$$

где c_0 – концентрация определяемого соединения в исходном водном растворе до сорбции, c – концентрация в растворе после сорбции, V –

Т а б л и ц а 1

Количество реагентов, использованных при синтезе полимеров на основе акриламида с молекулярными отпечатками органических соединений и полимеров сравнения, а также значения их удельной поверхности

Сорбент	Темплат, ммоль	АА, ммоль	ФМ:Т	ЭГДМА, ммоль	Растворитель (мл), соотношение	$S_{уд}$ ($M^2/г$)
4-гидроксibenзойная кислота						
ПМО ₁	0,294	2,35	1,0:0,125	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	2,4
ПС ₁	–	2,35		15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	2,3
ПМО ₂	0,588	2,35	1,0:0,25	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	5,5
ПС ₂	–	2,35		15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	2,0
ПМО ₃	2,35	2,35	1:1	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	8,2
ПС ₃	–	2,35		15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	1,8
ПМО ₄	4,7	2,35	1:2	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	15,9
ПС ₄	–	2,35		15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	2,5
ПМО ₅	9,4	2,35	1:4	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (4)=3:1	2,8
ПС ₅	–	2,35		15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (4)=3:1	1,3
натриевая соль 4-аминосалициловой кислоты						
ПМО ₆	0,588	2,35	1,0:0,25	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	2,5
ПС ₆	–	2,35		15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	2,3
ПМО ₇	1,175	2,35	1,0:0,5	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	2,4
ПС ₇	–	2,35		15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	2,3
ПМО ₈	2,35	2,35	1:1	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	25,6
ПС ₈	–	2,35		15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	2,3
ПМО ₉	4,7	2,35	1:2	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	4,1
ПС ₉	–	2,35		15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	2,3
барбитал						
ПМО ₁₀	1,175	2,35	1,0:0,5	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (4,8)	4,1
ПС ₁₀	–	2,35		15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (4,8)	3,7
ПМО ₁₁	2,35	2,35	1:1	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (4,8)	4,9
ПС ₁₁	–	2,35		15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (4,8)	3,7
ПМО ₁₂	4,7	2,35	1:2	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (4,8)	7,3
ПС ₁₂	–	2,35		15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (4,8)	3,7

Т а б л и ц а 2

Количество реагентов, использованных при синтезе полимеров на основе метакриловой кислоты с молекулярными отпечатками органических соединений и полимеров сравнения, а также значения их удельной поверхности

Сорбент	Темплат, ммоль	МАК, ммоль	ФМ:Т	ЭГДМА, ммоль	Растворитель (мл), соотношение	$S_{уд}$ ($M^2/г$)
никотинамид						
ПМО ₁₃	0,588	2,35	1:0,25	15,7	CH ₃ CN (5)	265
ПС ₁₃	–	2,35	–	15,7	CH ₃ CN (5)	317
ПМО ₁₄	1,175	2,35	1:0,5	15,7	CH ₃ CN (5)	283
ПС ₁₄	–	2,35	–	15,7	CH ₃ CN (5)	317
ПМО ₁₅	2,35	2,35	1:1	15,7	CH ₃ CN (5)	345
ПС ₁₅	–	2,35	–	15,7	CH ₃ CN (5)	310
ПМО ₁₆	4,7	2,35	1:2	15,7	CH ₃ CN (6)	383
ПС ₁₆	–	2,35	–	15,7	CH ₃ CN (6)	314
гистамин						
ПМО ₁₇	1,175	2,35	1:0,5	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	63
ПС ₁₇	–	2,35	–	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	83
ПМО ₁₈	2,35	2,35	1:1	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	121
ПС ₁₈	–	2,35	–	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	84
ПМО ₁₉	4,7	2,35	1:2	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	159
ПС ₁₉	–	2,35	–	15,7	CH ₃ OH:H ₂ O (3,2)=3:1	81

объем анализируемого раствора (мл), m — масса сорбента (г).

Способность полимеров с молекулярными отпечатками распознавать молекулу-темплат оценивали с помощью импринтинг-фактора (IF):

$$IF = D_{\text{ПМО}} / D_{\text{ПС}},$$

где $D_{\text{ПМО}}$ — коэффициент распределения вещества на полимере с молекулярными отпечатками, $D_{\text{ПС}}$ — коэффициент распределения вещества на полимере сравнения.

Результаты и их обсуждение

Удельная поверхность. Одной из важнейших структурных характеристик сорбентов является величина удельной поверхности. Между тем в литерату-

ре практически отсутствуют сведения о том, какие факторы влияют на величину удельной поверхности ПМО.

В настоящей работе удельную поверхность полимеров определяли по низкотемпературной адсорбции азота методом тепловой десорбции. Анализ экспериментальных данных (табл. 1, 2) показал, что во всех случаях полимеры с молекулярными отпечатками имеют более развитую поверхность по сравнению с соответствующими полимерами сравнения. Величина удельной поверхности ПМО зависит от соотношения компонентов в предполимеризационной смеси, природы функционального мономера и молекулы-темплата.

Из сравнения данных, приведенных в табл. 1 и 2, видно, что соотношение количества функцио-

Т а б л и ц а 3

Степень извлечения (R , %), коэффициенты распределения (D) 4-гидроксibenзойной кислоты, натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты и барбитала на полимерах с молекулярными отпечатками этих соединений и полимерах сравнения на основе акриламида, а также значения импринтинг-факторов ($C = 5 \times 10^{-5}$ М, $C_{\text{HCl}} = 0,001$ М, $V = 5$ мл, $m_S = 0,020 \pm 0,001$ г, $t = 60$ мин, $n = 3$, $P = 0,95$)

Сорбент	ФМ:Т	R , %	D	$IF = D_{\text{ПМО}}/D_{\text{ПС}}$
4-гидроксibenзойная кислота				
ПМО ₁ ПС ₁	1:0,125	36 ± 1 17 ± 2	138 52	2,7
ПМО ₂ ПС ₂	1:0,25	63 ± 3 23 ± 2	422 77	5,5
ПМО ₃ ПС ₃	1:1	64 ± 1 20 ± 1	444 63	7,1
ПМО ₄ ПС ₄	1:2	72 ± 2 20 ± 1	642 63	10,2
ПМО ₅ ПС ₅	1:4	57 ± 2 20 ± 2	335 63	5,3
натриевая соль 4-аминосалициловой кислоты				
ПМО ₆ ПС ₆	1:0,25	41 ± 1 17 ± 1	174 51	3,4
ПМО ₇ ПС ₇	1:0,5	50 ± 2 17 ± 1	251 51	4,9
ПМО ₈ ПС ₈	1:1	53 ± 3 17 ± 1	291 51	5,7
ПМО ₉ ПС ₉	1:2	46 ± 2 17 ± 1	210 51	4,1
барбитал				
ПМО ₁₀ ПС ₁₀	1:0,5	53 ± 3 38 ± 1	286 152	1,9
ПМО ₁₁ ПС ₁₁	1:1	62 ± 3 38 ± 1	402 152	2,6
ПМО ₁₂ ПС ₁₂	1:2	59 ± 2 38 ± 1	358 152	2,4

нального мономера и молекулы-темплата (ФМ:Т) в предполимеризационной смеси влияет на удельную поверхность синтезированных ПМО. По-видимому, введенное в предполимеризационную смесь органическое соединение, наряду с растворителем, выступает в качестве порообразователя. Для большинства синтезированных ПМО величина удельной поверхности возрастает при увеличении соотношения ФМ:Т от 1,0:0,125 до 1,0:0,25; 1,0:0,5 и далее до 1:1. В то же время при дальнейшем увеличении соотношения до 1:2 и 1:4 удельная поверхность может и уменьшаться. Так, например, для ПМО с отпечатками 4-ГБК величина удельной поверхности изменялась в последовательности ($\text{м}^2/\text{г}$): 2,4 (1,0:0,125); 5,5 (1,0:0,25); 8,2 (1:1); 15,9 (1:2) и 2,8 (1:4), а для ПАСК – в последовательности ($\text{м}^2/\text{г}$): 2,5 (1,0:0,25); 2,4 (1,0:0,5); 25,6 (1:1) и 4,1 (1:2).

Удельная поверхность ПМО органических соединений, синтезированных на основе метакриловой кислоты, оказалась выше, чем для полимеров на основе акриламида. Однако и для этого функционального мономера характер изменения удельной поверхности при изменении соотношения ФМ:Т в

Т а б л и ц а 4

Степень извлечения (R , %), коэффициенты распределения (D) никотинамида и гистамина на полимерах с молекулярными отпечатками этих соединений и полимерах сравнения на основе метакриловой кислоты, а также значения импринтинг-факторов ($C = 2 \times 10^{-5}$ М, $C_{\text{HCl}} = 0,001$ М, $V = 5$ мл, $m_S = 0,02$ г, $t = 60$ мин, $n = 3$, $P = 0,95$)

Сорбент	ФМ:Т	R , %	D	$IF = D_{\text{ПМО}}/D_{\text{ПС}}$
никотинамид				
ПМО ₁₃ ПС ₁₃	1:0,25	33±2 8±1	106 21	5,0
ПМО ₁₄ ПС ₁₄	1:0,5	35±1 9±1	136 23	5,9
ПМО ₁₅ ПС ₁₅	1:1	35±2 8±1	136 22	6,2
ПМО ₁₆ ПС ₁₆	1:2	13±2 8±2	38 22	1,7
гистамин				
ПМО ₁₇ ПС ₁₇	1:0,5	24±1 11±1	81 33	2,5
ПМО ₁₈ ПС ₁₈	1:1	33±1 11±1	125 33	3,8
ПМО ₁₉ ПС ₁₉	1:2	31±1 11±1	113 33	3,4

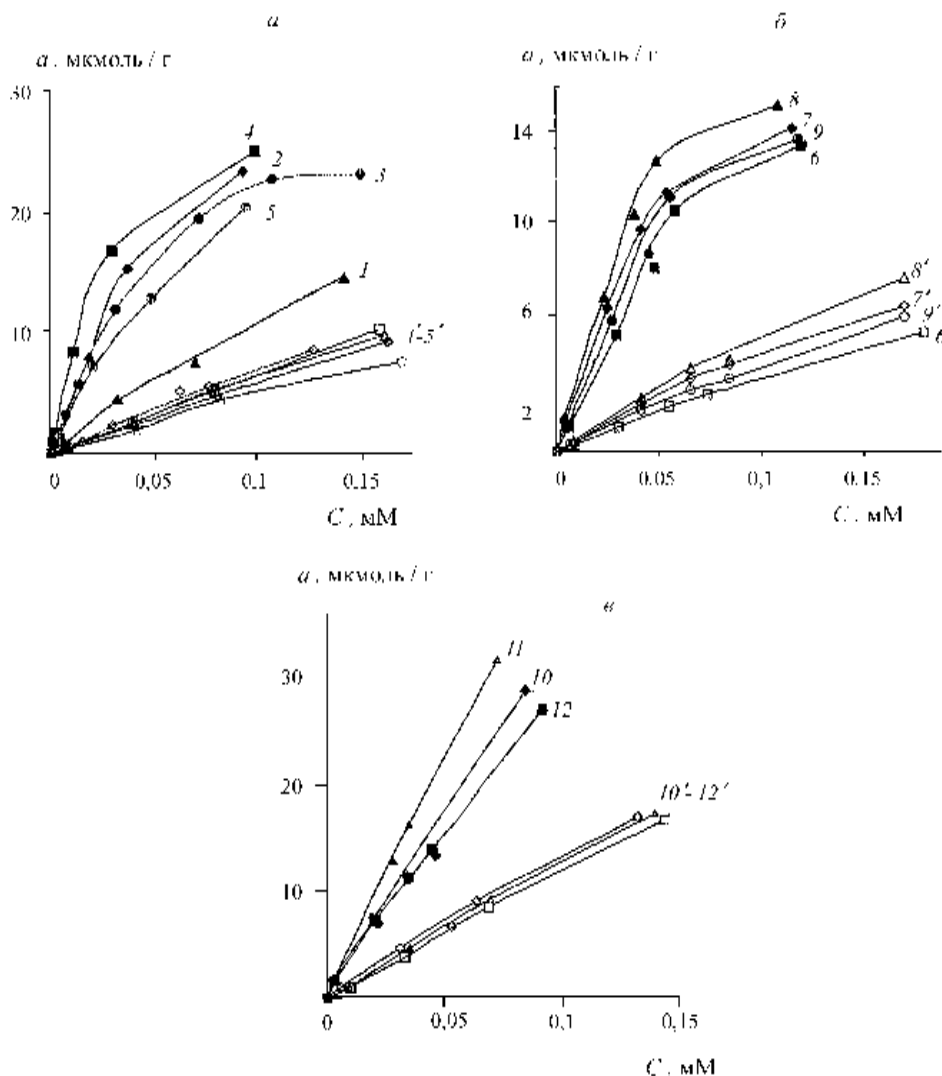


Рис. 1. Изотермы сорбции 4-гидроксibenзойной кислоты (а), натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты (б) и барбитала (в) на полимерах с отпечатками этих соединений (1–12) и полимерах сравнения (1'–12') на основе акриламида в зависимости от соотношения ФМ:Т, используемого на стадии синтеза. Сорбенты: а – ПМО₁, ПС₁ (1, 1'); ПМО₂, ПС₂ (2, 2'); ПМО₃, ПС₃ (3, 3'); ПМО₄, ПС₄ (4, 4'); ПМО₅, ПС₅ (5, 5'); б – ПМО₆, ПС₆ (6, 6'); ПМО₇, ПС₇ (7, 7'); ПМО₈, ПС₈ (8, 8'); ПМО₉, ПС₉ (9, 9'); в – ПМО₁₀, ПС₁₀ (10, 10'); ПМО₁₁, ПС₁₁ (11, 11'); ПМО₁₂, ПС₁₂ (12, 12'); C_{НCl} = 0,001 М, V = 5 мл, m_S = 0,020±0,001 г, t = 60 мин

предполимеризационной смеси оказался аналогичным описанному выше для акриламида (табл. 2).

На величину удельной поверхности оказывает влияние природа молекулы-темплата, что видно на примере пар полимеров, при синтезе которых использовали одинаковый состав реакционной смеси, а варьировали только целевую молекулу. Удельная поверхность полимеров на основе акриламида (табл. 1) с отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты, натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты и барбитала, синтезированных с соотношением ФМ:Т=1:1, оказалась равной соответственно 8,2; 25,6 и 4,9 м²/г.

Важно отметить, что значения удельной поверхности полимеров сравнения, синтезированных в раз-

ное время, но с одинаковым соотношением компонентов в реакционной смеси (табл. 1, 2), близки.

Сорбционные свойства. Все синтезированные сорбенты были исследованы на предмет извлечения из водных растворов тех органических соединений, в присутствии которых они были получены. Поскольку важными ожидаемыми свойствами ПМО являются эффективность извлечения и способность распознавать молекулу-темплат, при оценке их сорбционных свойств сравнивали не только степени извлечения (коэффициенты распределения), но и значения IF (табл. 3, 4). Полученные результаты интерпретировали, сравнивая изотермы сорбции перечисленных выше соединений на соответствующих парах полиме-

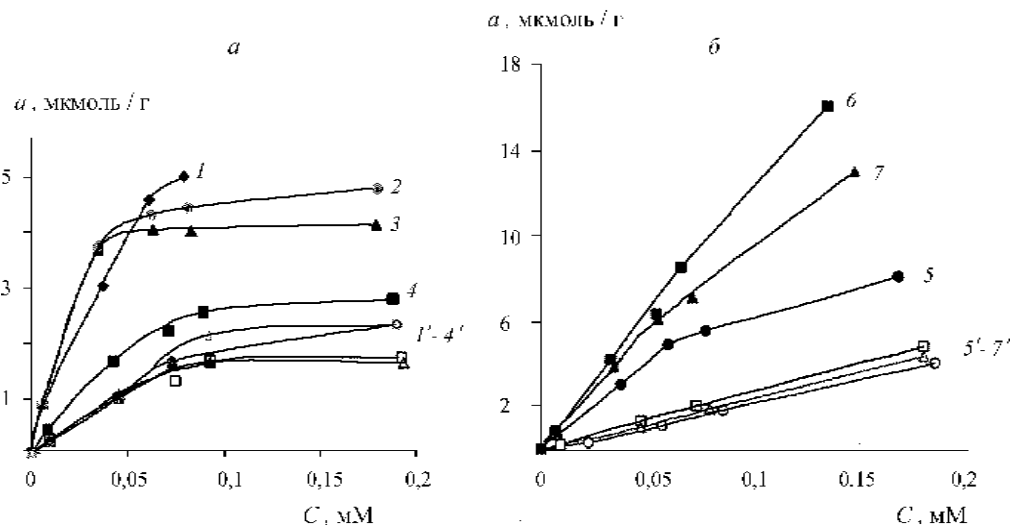


Рис. 2. Изотермы сорбции никотинамида (а) и гистамина (б) на полимерах с отпечатками этих соединений (1–7) и полимерах сравнения (1'–7') на основе метакриловой кислоты в зависимости от соотношения ФМ:Т, используемого на стадии синтеза. Сорбенты: а – ПМО₁₃, ПС₁₃ (1, 1'); ПМО₁₄, ПС₁₄ (2, 2'); ПМО₁₅, ПС₁₅ (3, 3'); ПМО₁₆, ПС₁₆ (4, 4'); б – ПМО₁₇, ПС₁₇ (5, 5'); ПМО₁₈, ПС₁₈ (6, 6'); ПМО₁₉, ПС₁₉ (7, 7'); $C_{\text{HCl}} = 0,001 \text{ M}$, $V = 5 \text{ мл}$, $m_s = 0,020 \pm 0,001 \text{ г}$, $t = 60 \text{ мин}$

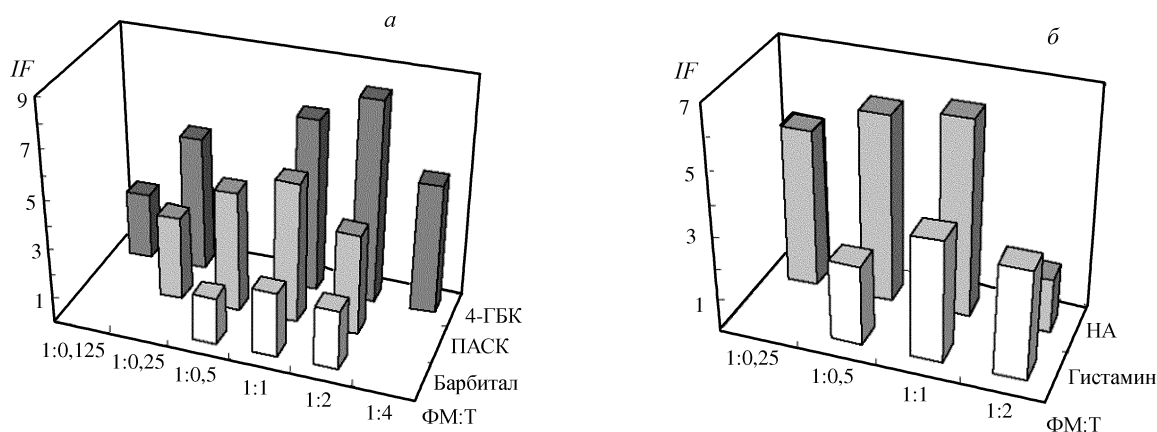


Рис. 3. Значения импринтинг-фактора 4-гидроксибензойной кислоты, натриевой соли 4-аминосалициловой кислоты и барбитала (а), никотинамида и гистамина (б) на полимерах с молекулярными отпечатками этих веществ на основе акриламида (а) и метакриловой кислоты (б) в зависимости от соотношения ФМ:Т, используемого на стадии синтеза ($C = 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$, $C_{\text{HCl}} = 0,001 \text{ M}$, $V = 5 \text{ мл}$, $m_s = 0,020 \pm 0,001 \text{ г}$, $t = 60 \text{ мин}$)

ров (рис. 1, 2). Остановимся на особенностях влияния соотношения ФМ:Т в каждой из этих систем.

Из сравнения экспериментальных данных видно, что способность ПМО к повторному связыванию молекул-темплатов сильно зависит от соотношения ФМ:Т в предполимеризационной смеси и проявляется в различии изотерм сорбции и во всем изученном интервале концентраций. Важно отметить, что для соответствующих полимеров сравнения, синтезированных в разное время, но с одинаковым соотно-

шением компонентов в реакционной смеси, изотермы сорбции практически совпадают. Наклон изотерм сорбции 4-ГБК (рис. 1, а) и значения IF для этого соединения (рис. 3) возрастают при изменении соотношения ФМ:Т от 1,0:0,125 до 1,0:0,25 и далее к 1:1 и 1:2 и уменьшаются при увеличении соотношения до 1:4. Аналогичный ход зависимости наблюдается и для ПАСК: наклон изотерм сорбции (рис. 1, б) и значения IF возрастают при изменении соотношения ФМ:Т от 1,0:0,25 и далее к

1,0:0,5 и 1:1 и уменьшаются при увеличении соотношения до 1:2 (рис. 3).

Для полимеров с отпечатками барбитала влияние соотношения компонентов проявляется не так сильно (рис. 1, в), но и в этом случае значения IF возрастают при изменении соотношения от 1,0:0,5 до 1:1 и остаются практически неизменными при дальнейшем увеличении соотношения до 1:2 (рис. 3).

Из данных, приведенных в табл. 4 и на рис. 2, 3, видно, что для полимеров на основе метакриловой кислоты характер влияния соотношения ФМ:Т в

предполимеризационной смеси оказывается аналогичным описанному выше для ПМО на основе акриламида: значения IF возрастают при изменении соотношения от 1,0:0,25 и далее к 1,0:0,5 и 1:1, а затем уменьшаются при увеличении соотношения до 1:2.

Таким образом, полученные результаты указывают на то, что, варьируя соотношение ФМ:Т на стадии синтеза ПМО, можно получать сорбенты с разной величиной удельной поверхности и разной сорбционной способностью. Для большинства изученных систем лучшими распознавательными способностями обладают ПМО, синтезированные с соотношением функциональный мономер—темплат, равным 1:1.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Andersson L.I. // J. Chromatogr. B. 2000. **745**. P. 3.
2. Sellergren B. Molecularly imprinted polymers. Man-made mimics of antibodies and their application in analytical chemistry. Amsterdam, 2001.
3. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова А.Ю., Золотов Ю.А. // ЖАХ. 2004. **59**. С. 902.
4. Haupt K. // Analyst. 2001. **126**. P. 747.
5. Svenson J., Zheng N., Föhrman U., Nicholls I.A. // Anal. Lett. 2005. **38**. P. 57.
6. Matsui J., Miyoshi Y., Takeuchi T. // Chem. Lett. 1995. **11**. P. 1007.
7. Olsen J., Martin P., Wilson I.D., Jones G.R. // Analyst. 1999. **124**. P. 467.
8. Lanza F., Hall A.J., Sellergren B., Bereczki A., Horvai G., Bayoudh S., Cormack P.A.G., Sherrington D.C. // Anal. Chim. Acta. 2001. **435**. P. 91.
9. Andersson H.S., Karlsson J.G., Piletsky S.A., Koch-Schmidt A.C., Mosbach K., Nicholls J.A. // J. Chromatogr. A. 1999. **848**. P. 39.
10. Yilmaz E., Mosbach K., Haupt K. // Anal. Commun. 1999. **36**. P. 167.
11. Haginaka J., Kagawa C. // J. Chromatogr. A. 2002. **948**. P. 77.
12. Zhou J., He X., Li Y. // Anal. Chimica Acta. 1999. **394**. P. 353.
13. Mullett W.M., Dirie M.F., Lai E.P.C., Guo H., He X. // Anal. Chim. Acta. 2000. **414**. P. 123.
14. Baggiani C., Giraudi G., Giovannoli C., Trotta F., Vanni A. // J. Chromatogr. A. 2000. **883**. P. 119.

Поступила в редакцию 18.07.05

THE INFLUENCE OF THE FUNCTIONAL MONOMER— TEMPLATE RATIO IN THE PRE-POLYMERIZATION MIXTURE ON SORPTION PROPERTIES OF MOLECULARLY IMPRINTED POLYMERS OF ORGANIC COMPOUNDS

S.G. Dmitrienko, V.V. Irkha, J.V. Mikhailik, Ye.V. Klokova

(Division of Analytical Chemistry)

A molecularly imprinted polymers were synthesized using acrylamide and methacrylic acid as a functional monomers, 4-hydroxybenzoic acid, sodium 4-aminosalicylate, barbital, nicotinamide and histamine as a template. A corresponding blank polymers were prepared in the same manner, omitting the template. Conditions of polymers synthesis were optimized, by means of functional monomer—template ratio variation in the pre-polymerization mixture. The values of obtained material surface area and their sorption properties were estimated. It was stated that for the most of investigated systems, the best recognition was observed for polymers in functional monomer—template ratio of 1:1 in the pre-polymerization mixture.