#### УДК 547.82+549.46

# С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, В.П. Маковецкий СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ПИРИДИНОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ С ИОДОМ

Изучены электронные спектры твердых пленок, растворов в гексане и хлороформе эквимольных комплексов иода с пиридином, 2-пиколином и 2,6-лутидином. В условиях опытов у них наблюдалось равновесие внешних и внутренних изомеров со связями N ... I, *π*-комплексов. По положениям полос комплексно-связанного иода определены энтальпии межмолекулярных связей.

Комплексы пиридина и его производных с галогенами являются удобными моделями для отработки многих теоретических вопросов биологии и химии и по этой причине многократно исследовались различными физическими и химическими методами. В последнее время некоторые соединения этого ряда обратили на себя внимание как эффективные биостимуляторы. К числу таких соединений относятся изученные нами [1, 2] комплексы N-окисленных пиридиновых соединений с иодом. Для понимания особенностей их поведения в биологических системах желательно было получить более полную информацию об энергиях межмолекулярных связей ( $\Delta H$ ) в комплексах аналогичных неокисленных соединений.

Комплексы пиридиновых соединений с иодом могут существовать в виде "внешнего" и "внутреннего" изомеров [3, 4]. Опубликовано большое количество данных о величинах ( $\Delta H$ ) во внешних комплексах [4, 5], данные об энергиях связей во внутренних комплексах крайне ограничены [4]. Основной целью настоящей работы было восполнить этот пробел. Объектами исследований были эквимольные комплексы иода с пиридином (I), 2пиколином (II) и 2,6-лутидином (III).

Методики измерений были те же, что и ранее [1, 2]. Исходные пиридин и 2-пиколин содержали не менее 99 %, 2,6-лутидин — более 96 % основного вещества. Соединения доочищали двукратными перегонками с отбором средних фракций. Иод марки "Сублимированный" повторно сублимировали в вакууме. Твердые комплексы проявили склонность к полиморфизму. Были изучены свойства их разных кристаллических модификаций, способы получения которых описаны ниже.

Выделенные из разных растворителей кристаллы комплекса I обычно имели форму игл, расплавленное вещество легко переохлаждалось. Смешением эквимольных количеств 2-пиколина и иода получали вязкую темно-бурую массу, которая очень медленно кристаллизовалась: большинство кристаллов тоже имело форму игл. После смешения эквимольных количеств 2,6-лутидина с иодом при температуре 80 °C развилась экзотермическая реакция, смесь разогрелась до ~130 °C. После ее охлаждения получены темно-серые с фиолетовым отливом кристаллы каплевидной формы, которые обесцвечивались в присутствии воды и тиосульфата натрия. После сплавления компонентов при 70 °С и последующего быстрого охлаждения смеси до 20 °C получалась жидкость, которая при перемешивании через несколько минут затвердевала с образованием конгломератов зерновидных кристаллов вишнево-коричневого цвета. Высаживанием комплекса из раствора в хлороформе в гексан и выпариванием раствора в диэтиловом эфире получали устойчивые при хранении темно-зеленые структурированные пластины, а выпариванием ацетонового раствора — кристаллы, имеющие форму призм. Через 3 ч в веществе появились мелкие пластинки, количество которых с течением времени нарастало. При прессовании всех полученных кристаллов из них обычно выделялась темно-бурая жидкость, которая в дальнейшем медленно кристаллизировалась с образованием кристаллов избранной модификации.

Для определения величин  $\Delta H$  мы воспользовались хорошо соблюдающейся для связей N ... I–I корреляцией  $\Delta H - \lambda(I_2)$  [5], где  $\lambda(I_2)$  — положение максимума полосы поглощения иода вблизи длины волны 500 нм в его комплексах с пиридиновыми соединениями в конденсированных средах. Для инертных неполярных сред зависимость можно аппроксимировать уравнением:

$$\Delta H = -0.206\lambda(I_2) + 94.9.$$
 (1)

Поведение каждого из изученных комплексов характеризовалось рядом особенностей и по этой причине рассмотрено нами отдельно.

Полосы поглощения связанного иода легче всего было идентифицировать в спектрах твердых

© С.П. Пономаренко, Ю.Я. Боровиков, Т.Е. Сивачек, В.П. Маковецкий, 2006

пленок комплекса III. В образцах его пластинчатой, каплевидной и зерновидной модификаций эти полосы были дублетными (таблица). В двух первых случаях более интенсивными были длинноволновые компоненты. В случае зерновидной модификации доминировала коротковолновая компонента. Увеличению ее интенсивности сопутствовало появление в спектре характерной [6, 7] полосы поглощения иона  $I_3^-$  (363 нм). Эти данные позволили нам отнести длинноволновые компонент

рую в соответствии с данными для комплексов ароматических углеводородов [8] мы относим к связи, образуемой иодом с  $\pi$ -связями кольца (в  $\pi$ -комплексе). В спектре зерновидной модификации эта полоса проявилась менее четко при несколько больших значениях  $\lambda$  (таблица), в спектре каплевидной модификации она практически отсутствовала. Возможность образования пиридиновыми соединениями межмолекулярных связей по кольцу неоднократно подтверждалась разны-

ты дублетов к полосам поглощения внешних комплексов, а коротковолновые компоненты дублетов — к полосам поглощения внутренних комплексов. Ионы  $I_3^-$  обычно появляются в небольшом количестве при образовании прочных комплексов за счет побочной реакции:

$$I^- + I_2 \rightleftharpoons I_3^-$$

ионы І образуются в результате их частичной электролитической диссоциации:

$$\sum_{i=1}^{\lambda_{i}+\lambda_{i}} \sum_{i=1}^{\lambda_{i}+\lambda_{i}} \sum_{i=1}^{\lambda_{i}+\lambda_{i}$$

Максимум полосы поглощения свободного иода в пластинчатой модификации комплекса локализован вблизи значения λ 520 нм, в других модификациях — вблизи  $\lambda$  510 нм. Приблизительно на 10 нм оказались сдвинутыми у них в коротковолновую область и полосы поглощения связанного иола. Это давало основания считать, что энтальпии связей N ... I в указанных изомерах комплексов во всех трех модификациях практически одинаковы. Наряду с этими полосами в спектре пластинчатой модификации отчетливо проявилась полоса поглощения 475 нм, кото-

Длины волн максимумов полос поглощения комплексно-связанного иода и энтальпии межмолекулярных связей в комплексах

Комплекс	Вид комп- лекса	Среда, растворитель	λ(I <sub>2</sub> ), нм	Δ <i>Н</i> , ккал/моль
Ι	Внешний	Гептан	422 [5]	8 [5]
Ι	Внешний	Жидкая пленка	412	8
Ι	Внешний	Твердая пленка, иглы	412	8
I·aCHCl <sub>2</sub>	Внутренний	Хлороформ	400, 400 [9],	
5			403 [10]	10.5
I·6CHCl <sub>3</sub>	Внутренний	Хлороформ	380	14.5
I	Внутренний	Пиридин	381 [9, 11]	14.5
I·H <sub>2</sub> O	Внутренний	Твердая пленка, иглы	364	18
I·I <sub>2</sub> ·aCHCl <sub>2</sub>				
I·I,·GCHCl	π-Комплекс	Хлороформ	~485	2
I·I <sub>2</sub>	π-Комплекс	Жидкая пленка	~490	1.5
2	π-Комплекс	Твердая пленка, пластины	475	2.5
II	Внешний	Гептан	421 [5]	8 [5]
II	Внешний	Твердая пленка	455	1
II	Внешний	Твердая пленка	424	6
II	Внутренний	Твердая пленка	403	10
II	Внутренний	Твердая пленка	380	14.5
II·I <sub>2</sub> ·BCHCl <sub>3</sub>	π-Комплекс	Хлороформ	490	1.5
II ·I <sub>2</sub>	π-Комплекс	Твердая пленка	490	1.5
III	Внешний	Гексан	440	4.3
III.rCHCl <sub>3</sub>	Внешний	Хлороформ	~435	4, 4.2 [10]
III	Внешний	Твердая пленка, зерна	430	4
III	Внешний	Твердая пленка, пластины	440	4
III	Внешний	Твердая пленка, капли	430	4
III·дCHCl <sub>3</sub>	Внутренний	Хлороформ	410	8.5
III · eCHCl <sub>3</sub>	Внутренний	Хлороформ	395	11.5
III	Внутренний	Твердая пленка, зерна	405	9
III	Внутренний	Твердая пленка, пластины	415	9
III	Внутренний	Твердая пленка, пластины	395	11.5
III	Внутренний	Твердая пленка, капли	405	9
III	Внутренний	Твердая пленка, призмы	395	11.5
III·I <sub>2</sub> ·дCHCl <sub>3</sub>				
III·I <sub>2</sub> ·eCHCl <sub>3</sub>	π-Комплекс	Хлороформ	485	2
III–I <sub>2</sub>	π-Комплекс		~490	1.5
Примечание, а-е — Числа сольватации комплексов пока остающиеся				

II р и м е ч а н и е. а-е — Числа сольватации комплексов, пока остающиеся неизвестными.

ISSN 0041-6045. УКР. ХИМ. ЖУРН. 2006. Т. 72, № 6

ми авторами [4]. В пленке, полученной из ацетонового раствора, спектрально просматривался только внутренний комплекс с максимумом полосы поглощения 395 нм. По мере изменения ее фазового состава интенсивность этой полосы уменьшалась, появлялась и усиливалась полоса поглощения 410 нм.

Для подтверждения правильности отнесения полос мы исследовали спектр комплекса (III) в неполярном растворителе — гексане, где заведомо должен был образоваться только внешний комплекс. При концентрации 0.015 % вес. он был сильно термически диссоциирован, полоса его поглощения вначале обозначалась в виде малого плеча (440 нм) на крыле полосы поглощения свободного иода (520 нм), через сутки полоса поглощения комплекса обозначалась более четко. В интервале длин волн 330-430 нм полосы поглощения отсутствовали. Рассчитанная по формуле (1) энтальпия связи N ... I в комплексе 4.3 ккал/моль, практически совпала со значением  $\Delta H$ , определенным другим способом в хлороформе в работе [10], — 4.2 ккал/моль. С этой величиной энтальпии и с корреляцией (1) не согласовалось полученное авторами значение  $\lambda$  (I<sub>2</sub>) комплексно-связанного иода 395 нм. По этой причине мы повторили спектральные измерения в хлороформе. В результате многочисленных опытов при разных концентрациях и наблюдений за изменением спектров во времени было установлено, что у комплекса III в этом растворителе, как и в твердых пленках, находятся в равновесии внешние и внутренние комплексы. Полоса поглощения внешнего комплекса локализована там же, где полоса поглощения комплекса в гексане, либо незначительно сдвинута относительно нее в коротковолновую область. Идентифицированная в работе [10] полоса 395 нм является полосой поглощения внутреннего комплекса. Одновременно с ней обычно появлялась полоса поглощения 410 нм. С течением времени происходило перераспределение их интенсивностей, конечный вид спектра в параллельных идентичных опытах часто был разным. Такое поведение соединения объясняется множественностью равновесных состояний системы и реализацией на пути установления равновесий точек бифуркации [12]. Одновременно полученные данные исключают интерпретацию мультиплетности результирующей полосы ее расщеплением за счет взаимодействия внутримолекулярных колебаний или появлением у нее колебательной структуры. Полосу 410 нм мы отнесли к внутреннему комплексу иного

строения с менее поляризованной связью I-I. Такое отнесение соответствует данным работы [3], где отмечено, что образовавшиеся на определенном этапе внутренние комплексы могут испытывать различные дальнейшие превращения. На рис. 1 показан один из реализовавшихся спектров. Из него видно, что в условиях опыта преобладали сравнительно мало термически диссоциированные внутренние комплексы. Ощущалось присутствие в небольшом количестве внешних комплексов, ионов  $I_3^-$ , свободного иода и  $\pi$ -комплексов. По пригодной для соответствующих определений корреляции  $\Delta H - \lambda$  (I<sub>2</sub>) в работе [8] мы ориентировочно оценили с учетом сдвига полосы свободного иода также энтальпии межмолекулярных связей в π-комплексах (таблица). Для сравнения отметим, что энтальпия соответствуюшей связи в комплексе иода с бензолом обычно близка к 1.5, а в комплексе иода с о-ксилолом — к 2.0 ккал/моль [5].



Рис. 1. Абсорбционный электронный спектр одного из растворов комплекса 2,6-лутидина с иодом в хлороформе.  $C \cong 0.002$  мг/мл, D — оптическая плотность.

На рис. 2 приведены фрагменты абсорбционных спектров нескольких образцов комплекса I в области длин волн поглощения иода, связанного с атомом азота. Полосы поглощения свободного иода в данных случаях были сдвинуты на 10 нм в коротковолновую область относительно полосы поглощения иода в гептане (520 нм [5]). Из рис. 2 и таблицы видно, что в жидкости реализовался внешний комплекс, в спектрах твердых образцов 2, 3 проявились полосы поглощения внешних и внутренних комплексов. Внешний комплекс преобладал в пленке, полученной выпариванием бензольного раствора, внутренний комплекс — в пленке, полученной выпариванием ацетонового раствора. В спектре жидкости четко



Рис. 2. Полосы поглощения в электронных спектрах твердых образцов комплексов  $Py \cdot I_2 \cdot 2H_2O(I)$ ;  $Py \cdot I_2$ , полученных выпариванием ацетонового (2), бензольного (3) растворов; жидкости, выступившей на поверхности одного из безводных образцов при прессовании (4).

обозначалась также полоса ~495 нм π-комплекса, в спектре твердого образца 2 эта полоса была менее интенсивна, в спектре образца 3 она отсутствовала. Полоса поглощения образца 1 в указанном на рис. 2 интервале длин волн одиночна. Это соответствует литературным данным, согласно которым из водных растворов кристаллизуется внутренний комплекс [4]. По результатам элементного анализа мы установили, что он имеет состав I·2H<sub>2</sub>O, при этом вода в нем удерживается довольно прочно. Положение полосы поглощения комплекса 364 нм совпадает с положением полосы поглощения иона І3- Данное совпадение случайно, поскольку в спектре отсутствует вторая характерная для данного иона, обычно более интенсивная, полоса поглощения 295 нм. Энтальпия связи N ... I в комплексе I-2H<sub>2</sub>O на 2 ккал/моль больше, чем в комплексе I. Это является следствием гидратации концевого атома иода и сопутствующего ей "кооперативного эффекта" [13], заключающегося в дополнительном воздействии на связь N ... I молекул воды через высокополяризованную связь I-I. Направленность этого эффекта и пониженная частота v (OH) комплексно-связанной воды (3430 см<sup>-1</sup>) одновременно говорят о том, что механизмом взаимодействия молекул воды с иодом является образование водородных связей:

Такая же величина v (OH) была характерна для выделенного из водных растворов гидратированного комплекса 2,6-лутидина с иодом. Соответствующая этой частоте энтальпия водородной связи І ... НОН близка к 4.6 ккал/моль [14].

С целью получения дополнительной информации о свойствах комплекса I в растворах мы продолжили ранее производившиеся [9, 10] спектральные исследования его свойств в хлороформе. В случае свежеприготовленных растворов в полном соответствии с данными этих работ мы наблюдали полосу поглошения комплексно-связанного иода 400 нм. Оценка энтальпии межмолекулярной связи позволила заключить, что эта длина волны соответствует внутреннему комплексу со связью I-I, менее поляризованной, чем во внутреннем комплексе в твердых пленках. В виде малого плеча на крыле полосы поглощения свободного иода присутствовала полоса поглощения π-комплекса. При концентрации 0.12 мг/мл через несколько часов в спектре в виде плеча на полосе 400 нм появилась полоса поглощения 380 нм более прочного внутреннего комплекса. Через 15 ч интенсивности обеих полос сравнялись. Появилась слабая полоса поглощения иона  $I_3^-$  363 нм. Через двое суток полоса 380 нм доминировала в спектре, полоса 363 нм усилилась.

Заслуживают дополнительного обсуждения данные работы [15], авторы которой в течение 19 сут наблюдали за изменением спектра 0.0004 М раствора иода в пиридине. Максимум реализовавшейся полосы поглощения 380 нм с течением времени сдвигался в коротковолновую область из-за накопления в растворах ионов  $I_3^-$ , новых четких полос поглощения других недиссоциированных комплексов не появлялось. Можно на основании этого предположить, что в полярных средах наряду с межмолекулярными связями, представленными в таблице, возможно образование еще одного вида связей N ... I с величиной энтальпии, превышающей 15 ккал/моль. В высокоионизирующих пиридиновых растворах в этих связях, по-видимому, наблюдался практически полный переход атома иода к атому азота, что в дальнейшем приводило к практически полной электролитической диссоциации соответствующего комплекса.

В спектрах жидкого комплекса II, как и в случае комплекса I, присутствовала полоса поглощения внешнего комплекса 424 нм и полоса поглощения  $\pi$ -комплекса 490 нм. В спектрах закристаллизовавшегося вещества, как правило, наблюдались эти полосы, полосы поглощения двух внутренних комплексов 403 и 380 нм, ионов I<sub>3</sub><sup>-360</sup> и 300 нм, полоса 455 нм, по всей вероятности, отвечающая стерически затрудненной связи N ... I

во втором внешнем комплексе. Стерические затруднения создаются присутствующей в молекуле основания группой CH<sub>3</sub> и характером упаковки молекул в кристаллической решетке одной из реализующихся твердых модификаций вещества. Обычно наблюдаемое соотношение интенсивностей полос в "несостаренной" поликристаллической пленке показано на рис. 3, с течением времени происходило перераспределение интенсивностей полос. В растворах в хлороформе при концентрациях комплекса 0.002—0.004 мг/мл, в отличие от комплексов I, III, полосы поглощения внешних и внутренних изомеров со связью



Рис. 3. Абсорбционный электронный спектр одного из твердых образцов комплекса 2-пиколина с иодом. Масштаб по оси ординат условный.

N ... I не просматривались, присутствовали интенсивные полосы поглощения ионов  $I_3^-$ , полоса поглощения свободного иода и слабая полоса поглощения  $\pi$ -комплексов. Получасовое облучение раствора УФ-светом привело к диссоциации комплексов со связью N ... I на исходные молекулы и резкому увеличению концентрации  $\pi$ -комплексов.

Для подтверждения правильности определения величин  $\Delta H$  мы провели калориметрические измерения. Подобно [2] была определена теплота образования (Q) комплекса I в среде жидкого пиридина — к пиридину приливали малое количество раствора иода в бензоле; в расчетах учитывали, что иод в бензольных растворах практически нацело связан в *π*-комплексы с молекулами растворителя. Полученная Q 11.3 ккал/моль согласуется с величиной  $\Delta H$  14.5 ккал/моль в первоначально образующемся комплексе. Разница 3.2 ккал/моль по порядку величины соответствует наблюдающимся при таких значениях  $\Delta H$  энергиям перестройки взаимодействующих молекул (см. [5]), а также с присутствием в растворах некоторого количества относительно слабых π-комплексов и свободных молекул иода и основания. Из абсолютной величины Q следует также вывод, что образующийся в пиридине основной комплекс, в отличие от ряда подобных комплексов [5], является эквимольным. Образованию связи по второму атому I, вероятно, препятствует сильная поляризация молекулы I<sub>2</sub> в эквимольном комплексе, приводящая к концентрации на этом атоме существенного отрицательного заряда (см. схему (2)), отталкивающего вторую молекулу основания. В хлороформе величина *Q* оказалась равной 17 ккал/моль. В расчетах было учтено, что при образовании комплексов I диссоциируют водородносвязанные комплексы Ру-CHCl<sub>2</sub>, теплота образования которых равна 2.8 ккал/моль [16]. Повышенное значение Q может быть следствием сольватации комплекса молекулами CHCl<sub>3</sub> по концевому атому І либо образования указанных выше более прочных связей N ... I, не зафиксированных спектрально. Теплота образования комплекса III в среде 2,6-лутидина составила 6 ккал/моль. Из этого значения Q еще раз следует, что несмотря на стерические препятствия, создаваемые метильными группами, между 2,6-Lut и I<sub>2</sub> возможно образование внутренних комплексов.

Комментируя полученные результаты, можно также отметить, что отношение энтальпий межмолекулярных связей во внутреннем и внешнем комплексах в некоторых случаях приближается к двум. Близкие значения этих отношений ранее были получены для комплексов иода с диметилсульфоксидом, N-оксидом 2,6-лутидина [1]; брома — с *n*-ксилолом [1] и пиридином [17].

Для комплекса I предпринималась попытка скоррелировать длину волны максимума поглощения иода с диэлектрической проницаемостью ( $\varepsilon$ ) среды [9]. Авторы не располагали данными о видах реализующихся комплексов, поэтому чувствительность  $\lambda_{\text{макс}}$  к величине  $\varepsilon$  ими была сильно преувеличена.

РЕЗЮМЕ. Вивчено електронні спектри твердих плівок та розчинів у гексані і хлороформі еквімольних комплексів йоду з піридином, 2-піколіном та 2,6-лутидином. В умовах дослідів у них спостерігалася рівновага зовнішніх та внутрішніх ізомерів із зв'язками N ... I,  $\pi$ -комплексів. За положенням полос комплекснозв'язаного йоду визначено ентальпії міжмолекулярних зв'язків.

SUMMARY. The electronic spectral of hard pellicles and solutions in hexane and chloroform of equimoleculoer complexes iodine with pyridine, 2-picoline and 2,6-lutidine have been studied. In conditions experiments in them was watched the equilibrium of external isomerides with bonding of N...I,  $\pi$ -complexes. In according location of the absorption stripe of constrained in complexes with iodine determined of enthalpy intermolecular bonding.

- Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Маковецкий В.П. // Журн. общ. химии. -2004. -74, вып. 12. -С. 2048—2055.
- 2. Пономаренко С.П., Боровиков Ю.Я., Сивачек Т.Е., Вовк Д.Н. // Там же. -2005. -75, вып. 2. -С 205—210.
- 3. Сергеев Г.Б. // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва. -1974. -19, № 3. -С. 285—294.
- 4. Пономаренко С.П. Регуляторы роста растений. -Киев: Изд-во СП Интертехнодрук, 2003.
- 5. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. -М.: Химия, 1973.
- 6. Popov A.I., Swenson R.F. // J. Amer. Chem. Soc. -1955. -77, № 7. -P. 3724—3726.
- 7. Справочник химика / Под ред. Б.Н. Никольского. -Л.: Химия, 1967. -Т. 4.

Институт биоорганической химии и нефтехимии НАН Украины, Киев

- 8. Ham J. // J. Amer. Chem. Soc. -1954. -76, № 15. -P. 3875—3880.
- 9. Mc. Kinney W.J., Popov A.J. // Ibid. -1969. -91, № 19. -P. 5215—5218.
- 10. Bhaskar K.R., Singh S. // Spectrochim. acta. -1967. -23A, № 4. -P. 1155—1159.
- 11. Reid C., Mulliken R.S. // J. Amer. Chem. Soc. -1954. -76, № 15. -P. 3869—3874.
- 12. *Николис Г., Пригожин И.* Самоорганизация в неравновесных системах. -М.: Наука, 1985.
- 13. Эпштейн Л.М., Иогансен А.В. // Усп. химии. -1990. -59, вып. 2. -С. 229—257.
- 14. Боровиков Ю.Я. // Укр. хим. журн. -1991. -57, № 1. -С. 15—18.
- 15. Kleinberg J., Colton E., Sattizahn J., Vander Werf C.N. // J. Amer. Chem. Soc. -1953. -75, № 2. -P. 442—445.
- Bertrand G.L., Burchfield T.E. // Anal. Calorim. -1974.
  -3. -P. 283—292.
- 17. Цветков В.Г. // Журн. общ. химии. -1980. -50, вып. 2. -С. 258—262.

Поступила 14.09.2004

#### УДК 541.183

### А.А. Ключко, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров

## СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ ИММУНОГЛОБУЛИН—ВОДА—КРЕМНЕЗЕМ

Методами адсорбции из водных растворов и <sup>1</sup>Н ЯМР-спектроскопии в условиях вымораживания жидкой фазы изучены супрамолекулярные взаимодействия в системе иммуноглобулин—вода—кремнезем. Изотермы адсорбции имеют ленгмюровский тип, а максимальная величина сорбции в изоэлектрической точке (рН 6.6) равна 120 мг/г. Построена карта молекулярных взаимодействий в этой системе; установлено отсутствие коагуляции.

Важной задачей иммунологии в настоящее время является разработка новых способов активирования иммунной системы с помощью искусственных антигенов или вакцин, а также создание новых методов контроля за концентрацией и активностью антигенов (антител) в биологических жидкостях [1]. Антитела представляют собой белковые молекулы — иммуноглобулины (Ig). Они, как и другие белки крови, необратимо сорбируются на частицах высокодисперсного кремнезема (ВДК) [2]. Структурные особенности и свойства Ig детально описаны во многих статьях и монографиях [3-6]. Молекулы Ig имеют молекулярную массу около 160000. Они содержат по две идентичные тяжелые и две легкие полипептидные цепи, соединенные вместе дисульфидными связями и межмолекулярными силами. Общая длина молекулы Ig составляет 230 Å, а средний поперечный размер — 50 Å.

Одним из перспективных способов извлечения антигенов из биологических жидкостей может стать использование иммуносорбентов, специфичных к определенным типам антител или антигенов. Такие адсорбенты могут быть созданы путем адсорбционного модифицирования высокодисперсного кремнезема, на поверхности которого необратимо сорбируются молекулы Ig, комплиментарные выбранному типу антигенов. Взаимодействия антиген—антитело обычно происходят в сложных биологических растворах, в которых биополимеры связывают большое количество воды [7] и для осуществления контакта ме-

<sup>©</sup> А.А. Ключко, В.Н. Барвинченко, В.В. Туров, 2006