

УДК 54(082)
ББК 24я43
С24

Сборник основан в 2004 году

Редакционная коллегия:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *О. А. Ивашкевич* (председатель);
доктор химических наук, профессор *Т. Н. Воробьева* (отв. редактор);
доктор педагогических наук, профессор *Е. Я. Аршанский*;
доктор химических наук, профессор *Г. А. Браницкий*;
кандидат химических наук, доцент *Е. И. Василевская*;
доктор химических наук, профессор *П. Н. Гапоник*;
доктор педагогических наук, доцент *З. С. Кунцевич*;
доктор химических наук, профессор *Н. В. Логинова*;
член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *С. К. Рахманов*;
доктор химических наук, профессор *Д. В. Свиридов*;
доктор химических наук, профессор *Е. А. Стрельцов*

Рецензенты:
академик НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор *А. И. Лесникович*;
доктор химических наук, профессор *А. И. Кулак*

Свиридовские чтения : сб. ст. Вып. 10 / редкол. : О. А. Ивашкевич
С24 (пред.) [и др.]. — Минск : БГУ, 2014. — 343 с. : ил.
ISBN 978-985-518-993-1.

Сборник содержит научные статьи по химии твердотельных макро-, микро- и наноструктурных систем, молекулярных систем и комплексных соединений, а также по проблемам организации учебного процесса и преподавания химии в высшей школе. Тематика сборника определена направлениями научной школы, основанной известным белорусским ученым и педагогом, академиком НАН Беларуси В. В. Свиридовым.

Для специалистов-химиков — ученых, преподавателей, инженеров, а также аспирантов, магистрантов.

УДК 54(082)
ББК 24я43

ISBN 978-985-518-993-1

© БГУ, 2014

УДК 661.728+661.183

Т. Л. ЮРКШТОВИЧ,
Ф. Н. КАПУЦКИЙ

СОРБЦИЯ ФИЗИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ОКИСЛЕННОЙ ОКСИДОМ АЗОТА(IV) ЦЕЛЛЮЛОЗОЙ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

*НИИ физико-химических проблем
Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Исследована сорбция ряда физиологически активных веществ (ФАВ) основного и цвиттерлитного характера окисленной оксидом азота(IV) целлюлозой (ОЦ). Показано, что сорбция ОЦ исследованных ФАВ из водных растворов определяется их структурными особенностями, электролитическими свойствами сорбента и сорбата, а также возможностью реализации дополнительных взаимодействий. рН раствора ФАВ, используемого для проведения сорбционного процесса, является независимой переменной системы, определяющей не только количество сорбированного ФАВ, но и механизм его связывания с целлюлозным сорбентом. Термодинамическая выгодность сорбции ОЦ всех исследованных ФАВ обусловлена большими значениями энергии электростатических взаимодействий органических ионов с диссоциированными карбоксильными группами сорбентов.

Sorption of a number of physiologically active substances (PAS) of the basic and zwitterlitnic character by oxidized cellulose (OC) have been studied. It has been shown, that sorption is determined by the structure of PAS, electrolytic properties of the sorbent and sorbate and the possibility of the additional interactions. pH of the PAS solution used for the sorption is an independent variable and determines the amount of the sorbed PAS and the mechanism of its binding to cellulose sorbent. Thermodynamic utility of sorption of all studied PAS by OC is caused by high energy of electrostatic interaction between organic ions and carboxyl groups of the sorbents.

Ключевые слова: сорбция, окисленная целлюлоза, физиологически активные вещества, карбоксильные группы.

Keywords: sorption, oxidized cellulose, physiologically active substances, carboxyl groups.

Перспективным и интенсивно развивающимся направлением современной химии высокомолекулярных соединений является разработка новых полимерных материалов, предназначенных для использования в медицинских целях. Необходимость их создания и исследования продиктована потребностями медицины в высокоэффективных лекарственных формах, современных перевязочных средствах с комплексом лечебных свойств, а также новых имплантационных материалах. Это привело к возникновению новой междисциплинарной области науки — химии медико-биологических полимеров,

важнейшей задачей которой является создание полимерных лекарственных препаратов направленного, пролонгированного и регулируемого действия.

Одним из путей решения этой проблемы является присоединение лекарственных веществ к полимерам посредством ионных или слабых ковалентных связей, что позволяет не только осуществить целенаправленный транспорт лекарства в организм при его оптимальной концентрации и пролонгированном действии, но и значительно сократить проявление побочных токсических эффектов.

К числу наиболее перспективных полимеров медицинского назначения относится окисленная оксидом азота(IV) целлюлоза (ОЦ), что обусловлено ее выраженным гемостатическим действием, наличием противоопухолевого [1], иммуностимулирующего [2] и репаративного [3, 4] эффектов, способностью полностью рассасываться в тканях организма и предотвращать спайкообразование [5, 6].

ОЦ производится во многих странах мира в качестве биорассасывающихся гемостатиков, используемых практически во всех видах хирургических операций. Наиболее распространенные препараты на основе ОЦ – гемостатики «*Oxycel*» (*Becton & Dickson*, США), «*Tabotamp*», «*Surgicel*» (*Johnson & Johnson*, США), гемостатический аэрозоль, действующим веществом в котором является смешанная кальций-натриевая соль ОЦ в виде дисперсного порошка, противоспаечное средство барьерного типа «*Interceed*» (*Johnson & Johnson*, США).

В основе получения лекарственных средств пролонгированного действия на основе ОЦ лежат сорбционные процессы, условия проведения которых определяют биологическую активность конечного продукта, его стабильность при хранении в течение сроков, определяемых требованиями к медицинским препаратам. Поэтому принципиально важным является установление закономерностей сорбции ОЦ физиологически активных веществ (ФАВ), выявление факторов, влияющих не только на величину сорбции, но и на физико-химические и механические свойства получаемых материалов.

В данной статье обобщаются результаты исследований по сорбции ряда ФАВ ОЦ, выполненных в лаборатории лекарственных средств на основе модифицированных полисахаридов НИИ ФХП БГУ под руководством и с участием ее авторов.

Исследованию сорбции органических ионов синтетическими карбоксильными катионитами посвящено большое количество научных работ и монографий [7–10], в которых установлено, что названные сорбенты проявляют, как правило, высокую селективность при ионном обмене в случае сложных ФАВ, реализуемую участием в нем полифункциональных межмолекулярных взаимодействий.

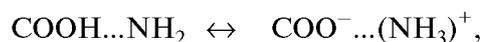
В значительной части моделей, предложенных для объяснения высокой селективности ионного обмена на карбоксильных катионитах, используются

электростатические представления о взаимодействиях между противоионом и ионогенной группой в полиэлектролитных системах, хотя общепринятым считается, что свободная энергия сорбции состоит из двух слагаемых

$$\Delta G = \Delta G_{\text{ион}} + \Delta G_{\text{мол}}, \quad (1)$$

где $\Delta G_{\text{ион}}$ характеризует ионный обмен; $\Delta G_{\text{мол}}$ относится к молекулярной сорбции данного иона и определяется дополнительными взаимодействиями.

Ионы ФАВ, как правило, имеют достаточно сложное строение и включают помимо зарядов гидрофильные и гидрофобные группы. Естественно, что при их контакте с полиэлектролитами тип реализуемых межмолекулярных взаимодействий будет зависеть как от природы полиэлектролита, так и особенностей структуры органического иона. Первично взаимодействие ФАВ с карбоксильными катионитами зависит от притяжения amino- и карбоксильной групп и имеет два энергетических состояния [11]



т. е. amino- и карбоксильная группы в неионизированном состоянии легко образуют между собой водородную связь, которая при определенных условиях сопровождается переносом протона и переходит в ион-ионную связь. Двойственная природа основной сорбционной связи аминогруппы с полимером влияет на ионизацию и активность других функциональных групп сорбированного иона. При сорбции сложных органических ионов с несколькими аминогруппами энергия взаимодействия каждой из них с карбоксильной группой полиэлектролита зависит от значений констант ионизации, иными словами, от дисперсии кислотно-основных характеристик сорбата.

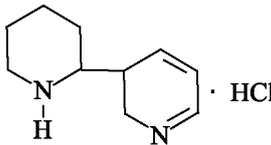
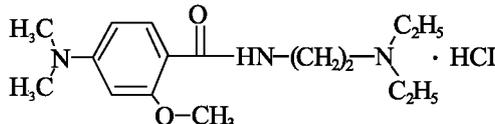
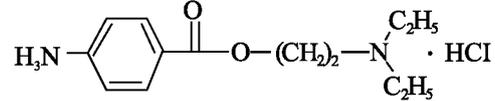
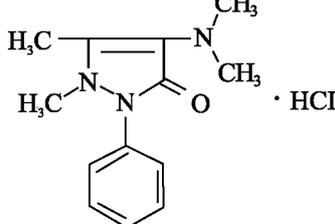
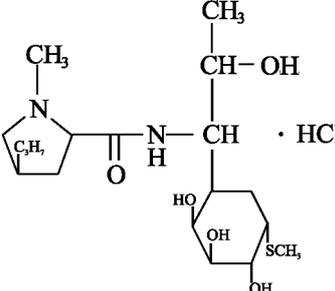
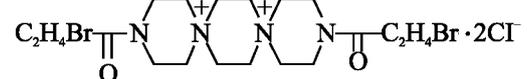
Особенностью ОЦ, как карбоксильного катионита, является наличие второго типа функциональных групп – гидроксильных, присутствие которых не может не сказаться на особенностях сорбционных взаимодействий ОЦ с органическими ФАВ.

В данной работе в качестве сорбатов использовались ФАВ основного и цвиттерлитного характера с широким спектром медико-биологических свойств (табл. 1), в качестве сорбентов – образцы ОЦ с содержанием карбоксильных групп от 1,5 до 3,5 мг-экв/г, полученные окислением хлопковой целлюлозы растворами с различными концентрациями оксида азота(IV) в тетрагидрометане.

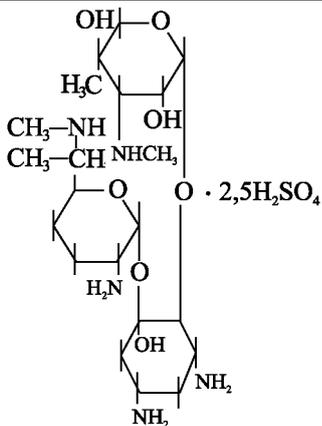
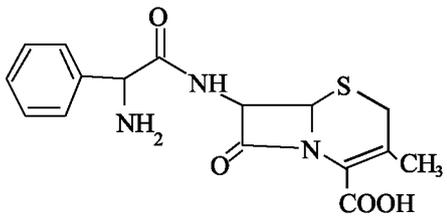
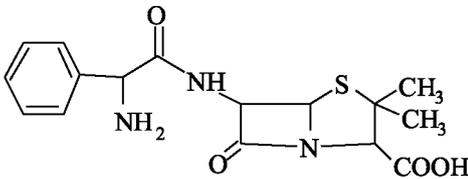
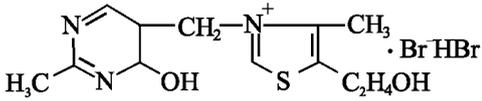
Ионообменный характер сорбции исследованных ФАВ из водных растворов их солей ОЦ [12] подтверждается существенным уменьшением рН равновесных растворов по сравнению с исходными и данными ИК-спектроскопического анализа (рис. 1): уменьшение интенсивности полос валентных колебаний С=О в области 1700–1750 см⁻¹ и появление новых полос, характерных для ионизированных карбоксильных групп в интервале частот 1580–1640 и 1410–1430 см⁻¹, однозначно свидетельствует о солеобразовании [13].

Таблица 1

Структурные формулы, молекулярная масса и pK_a ФАВ

Название	Структурная формула	Молекулярная масса органического иона	Константа ионизации (pK_a)
Анабазина гидрохлорид		163	11,3
Диметпрамида гидрохлорид		293	9,2
Новокаина гидрохлорид		237	8,9
Амидопирина гидрохлорид		231	9,2
Линкомицина гидрохлорид		406	7,6
Спиробромина хлорид		498	—
Проспидина хлорид		385	—

Окончание табл. 1

Название	Структурная формула	Молекулярная масса органического иона	Константа ионизации (pK_3)
Гентамицина сульфат		449	—
Цефалексин		347	$pK_1 = 2,3$ $pK_2 = 7,1$ $pI = 4,7$
Ампициллин		349,4	$pK_1 = 2,5$ $pK_2 = 7,1$ $pI = 4,8$
Окситиамин бромид Гидробромид		267	—

Преобладание ионообменного характера процесса подтверждается существенным ростом сорбции ФАВ по мере увеличения содержания карбоксильных групп в ОЦ (рис. 2). Таким образом, сорбция всех исследованных ФАВ ОЦ первично основана на взаимодействии протонированных аминогрупп сорбата и карбоксилат-ионов сорбента.

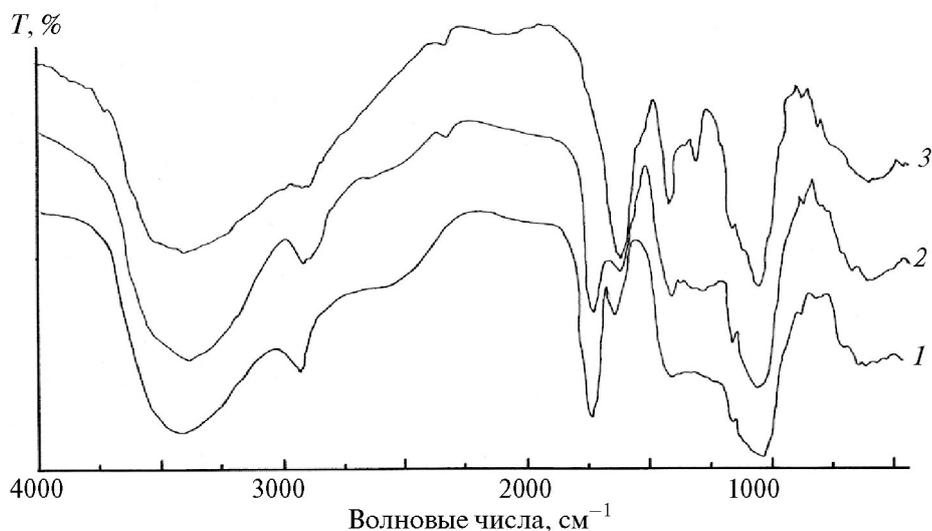


Рис. 1. ИК-спектры ОЦ (1) и продуктов ее взаимодействия с линкомицином (2) и гентамицином (3)

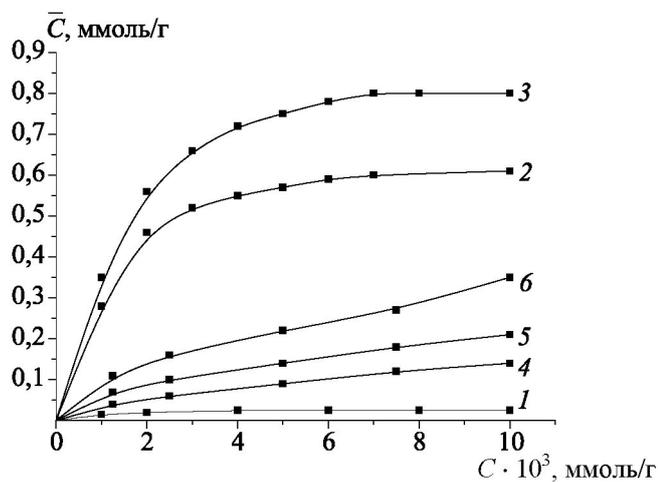


Рис. 2. Изотермы сорбции проспидина (1–3) и линкомицина (4–6) хлопковой целлюлозой (1) и образцами ОЦ с различным содержанием карбоксильных групп (мг-экв/г): 2,5 (2, 5); 3,5 (3, 6); 1,5 (4)

Одним из параметров, в наибольшей степени влияющих на процессы сорбции слабокислотными ионитами, является рН раствора. В соответствии с [11] зависимость сорбции органических катионов карбоксильными катионитами от рН равновесного раствора проходит через максимум, положение которого

определяется электролитическими свойствами взаимодействующих веществ, а рН максимальной сорбции может быть рассчитан по уравнению:

$$\text{pH}_{\text{max}} = 1/2(\text{p}K_a + \text{p}K_{\text{хар}}), \quad (2)$$

где $\text{p}K_a$ — показатель константы кислотной диссоциации органического основания в растворе; $\text{p}K_{\text{хар}}$ — показатель кажущейся константы диссоциации полиэлектролита.

Однако полученные экспериментальные результаты показывают, что характер зависимости сорбции ФАВ ОЦ от рН определяется строением ФАВ и условиями проведения процесса сорбции.

Прежде всего следует отметить увеличение сорбции в интервале рН 2–5 всех ФАВ независимо от их строения, что, по-видимому, связано с увеличением степени диссоциации (α) карбоксильных групп ОЦ. Для ФАВ, в молекулах которых содержится 2 и более групп основного характера (спиробромин), на кривых зависимости \bar{C} — рН отсутствуют экстремумы (рис. 3, а). Область рН 5–8 характеризуется постоянством величины сорбции этих ФАВ из-за наличия в фазе ОЦ достаточного количества диссоциированных карбоксильных групп (α в этом интервале рН составляет 0,6–0,8) и их близкого расположения по отношению друг к другу, что создает благоприятные условия для реализации взаимодействия между второй основной группой ФАВ и карбоксилат-ионом ОЦ. Наблюдаемое повышение сорбции этих ФАВ ОЦ при рН > 8 связано как с дальнейшим ростом степени диссоциации ионогенных групп ОЦ, так и ее высокой степенью набухания в щелочных средах, что облегчает диффузию больших органических ионов в фазу сорбента.

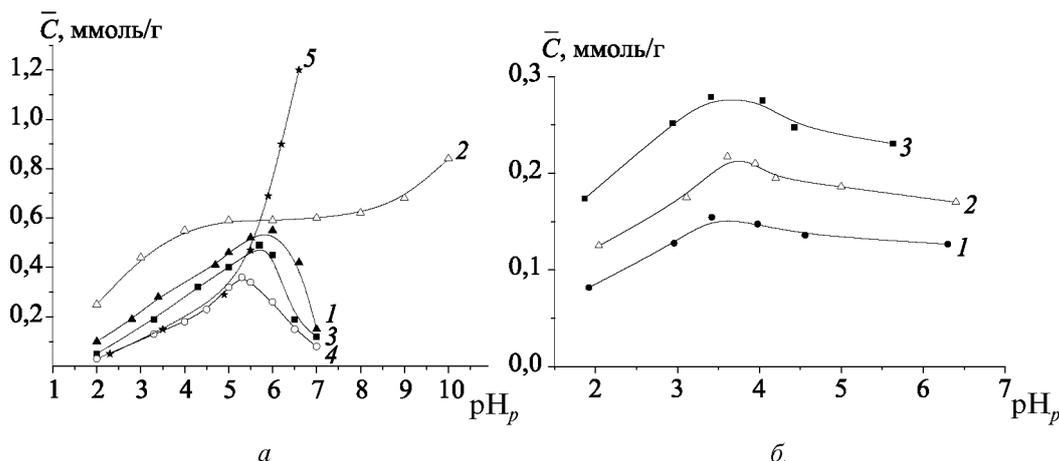


Рис. 3. Зависимость сорбции окисленной целлюлозой различных ФАВ от рН равновесного раствора:

- а: 1 — амидопирин; 2 — спиробромин; 3 — новокаин; 4 — линкомицин;
5 — линкомицин с добавлением для создания рН линокомицина-основания;
б: 1 — цефалексин; 2 — ампициллин; 3 — триптофан

Зависимость сорбции ОЦ ФАВ, в молекулах которых содержится одна группа основного характера (амидопирин, новокаин, окситиамин, линкомицин, анабазин), от рН действительно имеет экстремальный характер. Однако это справедливо только в том случае, когда для повышения рН в раствор добавляется гидроксид натрия. При использовании для повышения рН раствора соответствующего основания ФАВ сорбция их ОЦ постоянно возрастает и достигает максимально возможной величины, равной обменной емкости сорбента. Это свидетельствует о том, что уменьшение сорбции ФАВ из растворов их гидрохлоридов при $\text{pH} > \text{pH}_{\text{max}}$ связано не столько с уменьшением содержания катионной формы сорбата, сколько с конкурентной сорбцией ионов натрия. Действительно, при $\text{pH} \approx 7$ содержание катионных форм ФАВ в водных растворах их гидрохлоридов составляет 70–80 % от общей концентрации. Расчет показывает, что сорбция ОЦ катионов ФАВ в этих условиях может достигать величин, в 3–4 раза превышающих экспериментальные. Вероятно, конкурентной сорбцией ионов натрия объясняется и несовпадение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (2) значений рН максимальной сорбции исследованных ФАВ. Например, для новокаина экспериментальное и расчетное значения pH_{max} составляют 5,7 и 6,7 соответственно.

Таким образом, при сорбции ОЦ органических веществ основного характера величина рН равновесного водного раствора является независимой переменной системы, а изучение закономерностей сорбционных процессов возможно при фиксированном постоянном значении рН. В связи с этим дальнейшие исследования сорбции ОЦ органических ФАВ проведены нами в течение времени, достаточного для установления равновесия [14], при температуре 25 °С и при рН 3,2–3,5, выбор которого обусловлен достаточной степенью ионизации карбоксильных групп целлюлозных сорбентов, постоянством их степени набухания и отсутствием конкурирующих ионов. Исключение составляют цефалексин и ампициллин, сорбция которых изучалась при рН, соответствующих изоэлектрической точке (рI) этих ФАВ (см. табл. 1).

Зависимость сорбции ОЦ биполярных молекул ампициллина и цефалексина от рН раствора (рис. 3, б) аналогична данной зависимости для моноамино-монокарбоновых аминокислот [15] и объясняется влиянием рН на равновесие в растворе между катионной, цвиттерионной и анионной формами цвиттерлитов. Механизм сорбции цвиттерлитов ОЦ в изоэлектрической области рН схематично может быть представлен следующим уравнением:



т. е. общая электронейтральность сохраняется за счет переноса протона от карбоксильной группы ОЦ к карбоксилат-иону цвиттериона сорбата. В пользу такой схемы взаимодействия цвиттерионов исследуемых веществ с ОЦ свидетельствует равенство рН исходного и равновесного растворов, а также данные ИК-спектроскопии. На разностном спектре (рис. 4, кривая 4), полученном вычитанием спектра ОЦ из спектра ОЦ с сорбированным ампициллином,

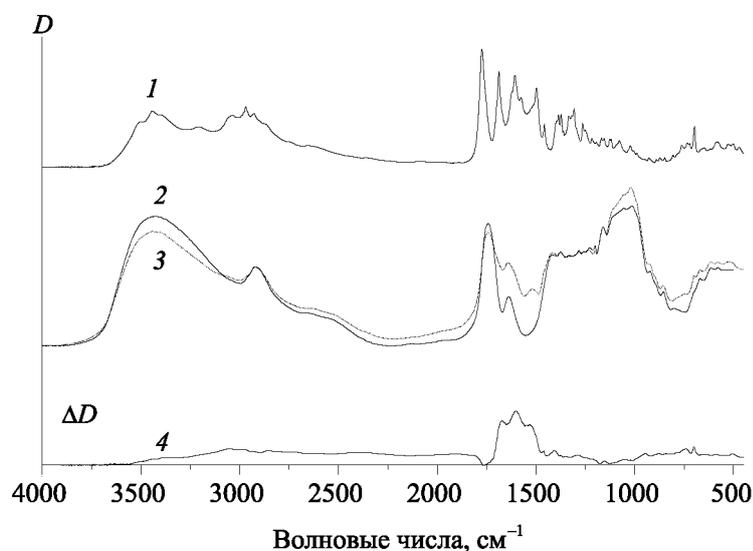


Рис. 4. ИК-спектры ампициллина (1), ОЦ (2) и продукта взаимодействия ампициллина с ОЦ (3); разностный спектр между кривыми 3 и 2 (4). Содержание ампициллина в фазе ОЦ 0,36 ммоль/г

имеет место небольшое увеличение интенсивности полосы поглощения при 1420 см^{-1} и существенный рост полосы поглощения при 1610 см^{-1} , что свидетельствует о солеобразовании в фазе ОЦ.

Экстремальная зависимость сорбции исследованных цвиттерлитов ОЦ от рН равновесного раствора (рис. 3, б) подтверждает предполагаемый тип взаимодействия и может быть объяснена протеканием двух противоположно влияющих на сорбционный процесс факторов: увеличением степени диссоциации карбоксильных групп ОЦ с ростом рН и уменьшением содержания в растворе катионной формы цвиттерлита, сорбция которой более выгодна по сравнению с цвиттерионной. Максимум сорбции лежит в области рН 3,0–3,5, т. е. когда в растворе совместно находятся катионная и цвиттерионная формы сорбата, причем катион цвиттерлита избирательно сорбируется ОЦ. Незначительное поглощение при рН < 3 связано с низкой степенью диссоциации карбоксильных групп ОЦ в этой области рН. Падение сорбции при рН > рН_{max} может быть вызвано уменьшением содержания катионной формы сорбата в растворе. Увеличение ионной силы раствора за счет добавления NaCl к исходным растворам цвиттерлитов ведет к уменьшению их сорбции ОЦ из-за конкурентной сорбции ионов натрия.

Из рис. 5 видно, что сорбция ОЦ всех исследованных ФАВ описывается изотермами Лэнгмюра, а порядок сорбируемости различен для начальных и конечных участков изотерм. Так, в интервале равновесных концентраций $(0,5\text{--}3,0) \times 10^{-3}$ ммоль/г по величине сорбируемости при фиксированной равно-

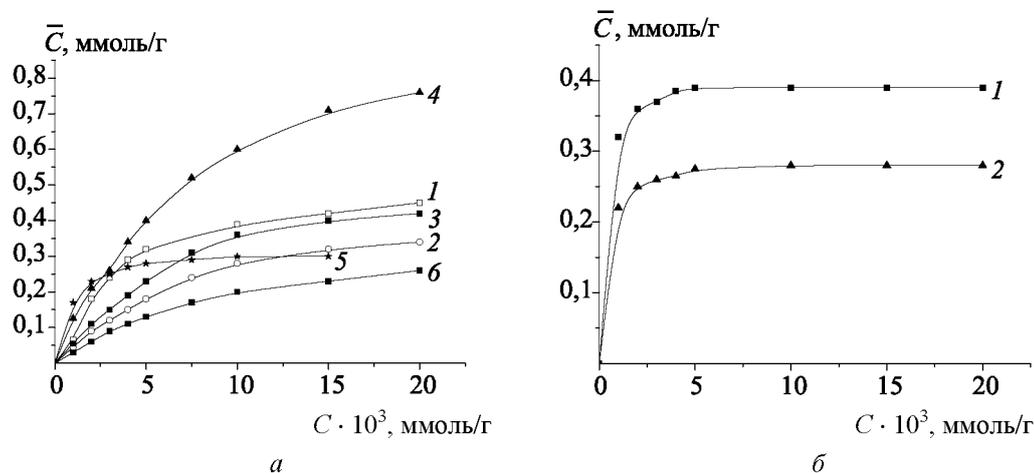


Рис. 5. Изотермы сорбции окисленной целлюлозой (содержание карбоксильных групп 2,5 мг-экв/г) различных ФАВ из водных растворов с рН 3,2 – 3,5:
а: 1 – амидопирин, 2 – линкомицин, 3 – новокаин, 4 – анабазин, 5 – окситиамин, 6 – ампициллин;
б: 1 – спиробромин, 2 – гентамицин

весной концентрации исследованные сорбаты располагаются в ряду: спиробромин \approx проспидин $>$ гентамицин $>$ окситиамин $>$ анабазин $>$ амидопирин $>$ новокаин $>$ линкомицин. С ростом равновесной концентрации порядок сорбируемости изменяется и при $C > 15 \times 10^{-3}$ ммоль/г имеет вид: анабазин $>$ амидопирин $>$ новокаин $>$ линкомицин \approx окситиамин $>$ спиробромин \approx проспидин $>$ гентамицин.

Исследованные сорбаты условно можно подразделить на три группы:

- 1) ФАВ, содержащие одну группу явно основного характера и в исследуемой области рН существующие в виде однозарядных катионов (анабазин, новокаин, линкомицин, амидопирин, окситиамин);
- 2) ФАВ, содержащие две и более групп основного характера и существующие в виде многозарядных катионов (спиробромин, проспидин, гентамицин);
- 3) ФАВ, содержащие амино- и карбоксильную группы и существующие в водном растворе в виде цвиттерионов (цефалексин, ампициллин).

Величина сорбции ОЦ ФАВ первой группы изменяется в ряду: окситиамин $>$ анабазин $>$ амидопирин $>$ новокаин $>$ линкомицин и коррелирует с величинами констант ионизации ФАВ. Исключение составляет окситиамин, наибольшая величина сорбции которого ОЦ до концентрации 3×10^{-3} ммоль/г может быть обусловлена большей энергией связи положительного заряда, сосредоточенного на четвертичном атоме азота, с карбоксилат-анионом сорбента. При величине сорбции окситиамина 0,25 ммоль/г, вероятно, определенную роль начинает играть ситовой эффект, обуславливающий недоступность части карбоксильных групп ОЦ для сравнительно больших ионов окситиамина (молекулярная масса 267). Еще более велика роль ситового эффекта в случае сорбции линкомицина (молекулярная масса 406).

В [16] показано, что сорбция ОЦ аминокислот и алифатических аминов описывается уравнением стехиометрической локализованной сорбции

$$1/\bar{C} = 1/C \times K_d + 1/K_0, \quad (3)$$

где C и \bar{C} – концентрации сорбата в равновесном растворе и фазе сорбента, ммоль/г; K_d – константа межфазного распределения при переходе к бесконечно разбавленным растворам ($K_d = \lim(C/C)_{c \rightarrow 0}$); K_0 – предельная сорбционная емкость, ммоль/г, а величина свободной энергии сорбции, рассчитываемая по уравнению

$$\Delta G_f = -2,3RT \lg K_d, \quad (4)$$

не зависит от того, протекает ли процесс по механизму молекулярной или ионообменной сорбции. Оказалось, что сорбция из разбавленных водных растворов всех исследованных ФАВ, в том числе содержащих две и более групп основного характера, также хорошо описывается уравнением (3) (рис. 6), т. е. данное уравнение приемлемо для описания сорбционных процессов ОЦ многозарядных органических ионов (спиробромин, проспидин, гентамицин).

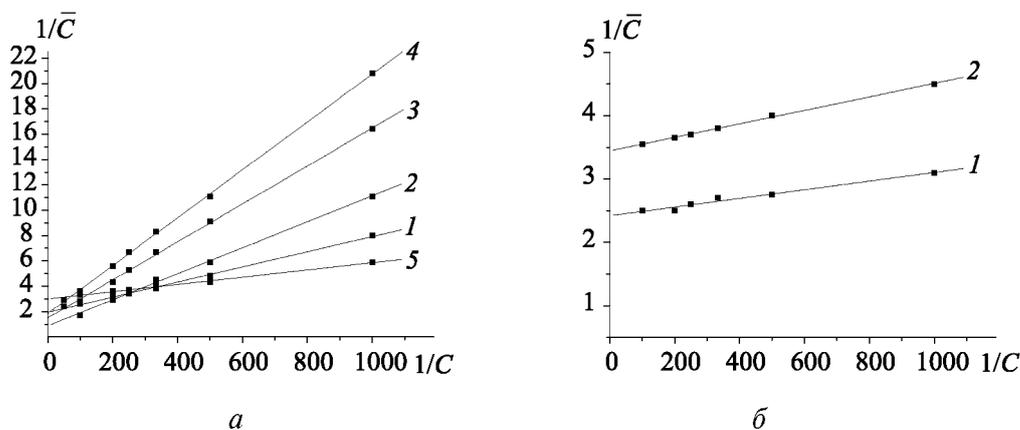


Рис. 6. Зависимость $1/\bar{C}$ от $1/C$ для сорбции ОЦ (содержание карбоксильных групп 2,5 мг-экв/г) различных ФАВ из водных растворов с рН 3,2 – 3,5:
а: 1 – амидопирин, 2 – анабазин, 3 – новокаин, 4 – линкомицин, 5 – окситиамин;
б: 1 – спиробромин; 2 – гентамицин

В катионах спиробромина и проспицина положительные заряды сосредоточены на четвертичных атомах азота двух соседних циклов, а в катионе гентамицина – на пяти аминогруппах в трех глюкопиранозных звеньях, т. е. пространственное удаление положительно заряженных групп в этих сорбатах невелико. В результате протекания ионообменной реакции устанавливается рН равновесных растворов в пределах 3,2–3,5, что соответствует степени диссоциации карбоксильных групп ОЦ 0,25–0,30. Для реализации в этих услови-

ях сорбционного процесса, соответствующего стехиометрии (COO^- – катион ФАВ) 2 : 1 или более, требуется одновременное столкновение одного многозарядного катиона с несколькими диссоциированными карбоксильными группами ОЦ. Учитывая структурные особенности ОЦ, ее большую эффективную удельную поверхность, предполагающую достаточно большую удаленность COOH -групп друг от друга и их незначительную степень диссоциации, следует полагать, что вероятность такого столкновения очень мала, т. е. при сорбции многозарядных органических катионов в кислой области рН раствора преобладающей, по-видимому, является стехиометрия 1 : 1, хотя нельзя исключить, что часть катионов связана с ОЦ в другой стехиометрии.

Для подтверждения этого мы исследовали сорбцию ОЦ линкомицина и гентамицина в области рН 7,2–7,5, когда степень диссоциации карбоксильных групп ОЦ достигает 0,9–1,0. В этих условиях сорбция линкомицина описывается уравнением стехиометрической локализованной сорбции, в то время как для гентамицина прямолинейность зависимости $1/\bar{C} - 1/C$ не соблюдается. В ИК-спектре продукта взаимодействия ОЦ с гентамицином, полученного в указанной области рН равновесного раствора, при величине сорбции гентамицина 0,68 ммоль/г, что составляет приблизительно 20 % от величины обменной емкости сорбента, практически полностью отсутствует полоса поглощения при 1740 см^{-1} , т. е. в указанном образце нет свободных карбоксильных групп. Учитывая наличие в составе молекулы гентамицина 5 аминогрупп, это возможно только в случае, если в процессе сорбции ОЦ гентамицина из растворов с рН 7,2–7,5 все или почти все аминогруппы данного антибиотика принимают участие во взаимодействии с карбоксильными группами сорбента, т. е. ион – ионное взаимодействие происходит в этих условиях в стехиометрии, близкой 1 : 5. Это предполагает сшивку макромолекул ОЦ, что действительно подтверждается уменьшением степени набухания в воде продуктов ее взаимодействия с гентамицином по сравнению с исходной ОЦ [17].

Для всех исследованных ФАВ значения ΔG_r , рассчитанные по уравнению (4), имеют отрицательные значения, т. е. сорбция их ОЦ из водных растворов термодинамически выгодна (табл. 2). Общепринято [18], что растворение органических веществ в воде протекает таким образом, что молекулы воды формируют вокруг гидрофобной поверхности их молекул высокоструктурированные оболочки, в которых концентрация водородных связей выше, чем в объемном растворе (процесс формирования высокоструктурированной гидратной оболочки вокруг гидрофобных участков молекул называют гидрофобной гидратацией). При сорбции амфифильных органических веществ из их водных растворов большое влияние на сорбционный процесс оказывает наличие в боковых радикалах полярных групп, поскольку часть свободной энергии расходуется на дегидратацию достаточно сильно полярных групп (например, OH) из-за ограниченности числа молекул воды в фазе сорбента.

Таблица 2

Параметры сорбции ОЦ ФАВ из их водных растворов

Сорбат	K_d	ΔG_r , кДж/моль
Линкомицин	52	- 9,6
Новокаин	106	- 11,3
Амидопирин	156	- 12,3
Анабазин	172	- 12,5
Окситиамин	350	- 14,2
Спиробромин	1420	- 17,6
Проспидин	1220	- 17,3
Гентамицин	1000	- 16,8
Цефалексин	66,7	- 10,6
Ампициллин	81,8	- 10,7

Вместе с тем термодинамическая выгодность сорбции ОЦ исследованных ФАВ обусловлена в первую очередь достаточно большими значениями полярных слагаемых уравнения (1) [16], а также фиксацией ионогенных групп в фазе ОЦ, что способствует значительному выигрышу энергии ориентационных взаимодействий [17]. Вероятно, это является одной из причин низкого значения K_d линкомицина (52) при сорбции его ОЦ по сравнению с новокаином (106), амидопирином (156) и анабазин (172), углеводородные радикалы которых практически не содержат полярных групп. Очень высокие значения K_d в случае сорбции многозарядных катионов спиробромина, проспидина и гентамицина, по-видимому, объясняются образованием водородных связей между аминогруппами сорбатов и недиссоциированными карбоксильными группами ОЦ, что можно рассматривать как дополнительные взаимодействия в фазе сорбента.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что сорбция ОЦ исследованных ФАВ из водных растворов определяется их структурными особенностями, электролитическими свойствами сорбента и сорбата, а также возможностью реализации дополнительных взаимодействий. pH раствора ФАВ, используемого для проведения сорбционного процесса на ОЦ, является независимой переменной системы, определяющей не только количество сорбированного ФАВ, но и механизм его связывания с целлюлозным сорбентом. Термодинамическая выгодность сорбции ОЦ всех исследованных ФАВ обусловлена большими значениями энергии электростатических взаимодействий органических ионов с диссоциированными карбоксильными группами сорбентов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Tokunaga Y., Naruse T. T. // *Cancer Biother. Radiopharm.* 1998. Vol. 13. P. 437–445.
2. Jelinkova M., Briestensky J., Santar I., Rihova B. // *Int. Immunopharmacol.* 2002. Vol. 2, № 10. P. 1429–1441.
3. Finn M. D., Schow S. R., Schneiderman E. D. // *J. Oral Maxillfac. Surg.* 1992. Vol. 50. P. 608–621.
4. Mais V., Ajossa S., Marongiu D. [et al.] // *Obstet. Gynecol.* 1995. Vol. 86. P. 512–515.
5. Wiseman D. M., Gottlick-Iarkowski L., Kamp L. // *J. Invest. Surg.* 1999. Vol. 12, № 3. P. 141–146.
6. Sawada T., Nishizawa H., Nishio E., Kadowaki M. // *J. Reprod. Med.* 2000. Vol. 45, № 5. P. 387–389.
7. Самсонов Г. В., Меленевский А. Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. Л. : Наука, 1986.
8. Либинсон Г. С. Сорбция органических веществ ионами. М. : Медицина, 1979.
9. Самсонов Г. В. Сорбция и хроматография антибиотиков. М.-Л. : Изд-во АН СССР. 1960.
10. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. М. : Химия, 1986.
11. Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э. Карбоксильные катиониты в биологии. Л. : Наука, 1979.
12. Бычковский П. М., Капуцкий Ф. Н., Юркитович Т. Л. // *Вес. АН БССР. Сер. хім. навук.* 1993. № 3. С. 41–45.
13. Жбанков Р. Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. Минск : Наука и техника. 1964.
14. Устиченко Г. В., Юркитович Т. Л., Капуцкий Ф. Н. // В сб. «Ионный обмен и хроматография». Л. : Наука, 1984.
15. Юркитович Т. Л., Зимницкий Д. С., Бычковский П. М. // *Коллоидн. журн.* 2004. Т. 66, № 2. С. 273–278.
16. Капуцкий Ф. Н., Бычковский П. М., Юркитович Т. Л., Старобинец Г. Л. // *Вес. НАН Беларусі. Сер. хім. навук.* 2001. № 1. С. 50–54.
17. Юркитович Т. Л., Алиновская В. А., Бутрим Н. С. // *Коллоидн. журн.* 2002. Т. 64, № 3. С. 421–426.
18. Кеслер Ю. М., Зайцев А. Л. Сольвофобные эффекты. Л. : Химия. 1989.
19. Старобинец Г. Л., Капуцкий Ф. Н., Борщевская Т. И. // *Вес. АН БССР. Сер. хім. навук.* 1994. № 2. С. 33–38.

Поступила в редакцию 28.12.2013.