

дельные зародышевые частицы сферической формы размером 10—20 нм. За счет роста и агрегации зародышевых частиц в системе формируются вторичные частицы сферической формы с размерами 30—40 нм, которые, согласно имеющимся данным [7], уже обладают ферромагнитными свойствами. Агрегация вторичных частиц протекает с образованием коротких цепочек, которые в дальнейшем, агрегируясь и ориентируясь в геомагнитном поле, формируют цепочечные структуры микрометровой длины.

Установлено, что введение в реакционную систему 1% ПВС или ОП-7 не предотвращает агрегацию образующихся частиц никеля, обусловленную их магнитными свойствами, и соответственно формирование цепочечных структур. Введение геля $TiO_2 \cdot nH_2O$ приводит к получению частиц никеля в матрице и препятствует их ориентированной геомагнитным полем агрегации. Однако гель $TiO_2 \cdot nH_2O$ не препятствует процессам роста частиц никеля: после введения геля формируется система изолированных в матрице $TiO_2 \cdot nH_2O$ частиц никеля размером 50—100 нм.

Таким образом, установлена возможность использования реакции химического осаждения в водных растворах комплексами $Ti(III)$ для получения зольей элементарных полупроводников, металлов и регулирования размеров формирующихся при этом частиц. Получены стабильные золи Se , Te и Sn . В случае восстановления никеля комплексами $Ti(III)$ получение устойчивых зольей затруднено из-за агрегации нанометровых частиц, обусловленной магнитными взаимодействиями между частицами.

Данное исследование финансировалось Фондом фундаментальных исследований Беларуси.

1. Химическое осаждение металлов из водных растворов / Под ред. В. В. Свиридова. Мн., 1987.

2. Руткевич Д. Л., Шевченко Г. П., Свиридов В. В. // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1990. №1. С. 22.

3. Шевченко Г. П., Афанасьева З. М., Потапенко Л. Т. // XVII Всесоюз. Чугаевск. совещ. по химии координационных соединений. 29—31 мая 1990.: Тез. докл. Мн., 1990. С. 238.

4. Свиридов В. В., Шевченко Г. П., Дьяб Н. и др. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1991. № 2. С. 6.

5. Руткевич Д. Л. Дисс. ...канд. хим. наук. Мн., 1993.

6. Гиниятуллин Н. Г., Колобурдо К. П. // Изв. вузов: Химия и хим. технол. 1976. Т. 19. С. 530.

7. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы. М., 1982.

УДК 542.61

*Ф. Н. КАПУЦКИЙ, Г. Л. СТАРОБИНЕЦ,
Т. Л. ЮРКШТОВИЧ, Т. И. БОРЩЕНСКАЯ*

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ БОКОВЫХ РАДИКАЛОВ α -АМИНОКИСЛОТ НА ИХ НЕОБМЕННУЮ СОРБЦИЮ СЛАБОКИСЛОТНЫМ КАТИОНИТОМ ИЗ ВОДНО-СПИРТОВЫХ РАСТВОРОВ

The Gibbs free energy of nonechange sorption a number of α -aminoacids from binary water-ethanol solutions on a weakacid ionexchanger in hydrogen form has been studied.

The influence of the polar groups of the aminoacids side chains on the transfer free energy has been shown.

Необменная сорбция аминокислот карбоксильными ионитами на основе полиакрильных, полистирольных и целлюлозных ионитов из водных и бинарных водно-органических сред была исследована в работах [1—10]. В большинстве из них основное внимание было уделено выяснению условий, при которых полиэлектролиты могут быть использованы в качестве носителей фармакологически активных веществ (ФАВ). В этих

работах были рассмотрены главным образом α -аминокислоты (АК), содержащие аполярные боковые радикалы. Представляется целесообразным исследовать влияние полярных боковых радикалов АК на формирование сорбционных связей между молекулами ФАВ и полярными группами полиэлектролитов-носителей. В настоящей работе изучено влияние функциональных групп боковых радикалов некоторых цвиттерионных форм АК на свободную энергию их переноса из бинарных водно-этанольных растворов в фазу слабокислотного катионита КБ-4п2 в водородной форме.

Примененные нами экспериментальные методики межфазного распределения АК описаны в [1, 6, 7]. Константы распределения АК рассчитывались по начальным наклонам изотерм в координатах \bar{C} (мгэкв \cdot г $^{-1}$) — C (мгэкв \cdot мл $^{-1}$). Надстрочный индекс обозначает фазу катионита. Стандартная свободная энергия Гиббса межфазного распределения АК рассчитывалась по уравнению:

$$\Delta G_d^0 = -2,3 \lg K_d \text{ (кДж} \cdot \text{моль}^{-1}\text{)}. \quad (1)$$

Для расчета слагаемых ΔG_d^0 свободной энергии специфических взаимодействий, соответствующей переносу цвиттерионных групп ($\Delta G_{c.p.1}^0$), переносу полярных групп боковых радикалов ($\Delta G_{c.p.2}^0$) и свободной энергии гидрофобных взаимодействий неполярных радикалов или неполярных групп полярных боковых радикалов ($\Delta G_{r.f.6}^0$), использована разработанная нами аддитивная схема, описанная в [6,7].

В таблице приведены результаты расчетов, соответствующие следующим мольным долям спирта водно-этанольных растворов — 0,00; 0,55; 1,0: $\delta \Delta G^0$, $\Delta G_{c.p.1}^0$, $\Delta G_{c.p.2}^0$, $\Delta G_{r.f.6}^0$. Величина $\delta \Delta G^0$ равна сумме свободных энергий переноса, соответствующей специфическим взаимодействиям цвиттерионных групп и полярных групп боковых радикалов. Эта величина рассчитывалась как разность свободных энергий переноса эталонной АК, мольный объем которой равен среднеарифметическому значению мольных объемов изученных АК, и алифатического углеводорода такого же объема. Слагаемое свободной энергии переноса, соответствующее гидрофобным взаимодействиям $\Delta G_{r.f.6}^0$, рассчитано по уравнению

$$\Delta G_{r.f.6}^0 = \Delta G_d^0 - \delta \Delta G^0. \quad (2)$$

Для аминокислот с полярным боковым радикалом

$$\Delta G_{c.p.2}^0 = \delta \Delta G^0 - \Delta G_{c.p.1}^0, \quad (3)$$

$\Delta G_{c.p.1}^0$ — среднеарифметическое значение величин $\delta \Delta G^0$ алифатических кислот, равное $-2,59$ при $N_2=0,00$, $-5,83$ при $N_2=0,55$ и $-9,1$ при $N_2=1,0$ в кДж \cdot моль $^{-1}$.

Результаты и их обсуждение

Общей характеристикой изотерм $\Delta G_d^0 - N_2$ (рис. 1) является возрастание термодинамической выгодности переноса АК в фазу набухшего ионита с увеличением концентрации спирта. Только у триптофана и глутамина наблюдается обратная тенденция: термодинамическая выгодность их переноса несколько уменьшается с увеличением концентрации спирта. Общий вид изотерм $\Delta G_d^0 - N_2$ определяется соотношением трех слагаемых: $\Delta G_{c.p.1}^0$, $\Delta G_{c.p.2}^0$, $\Delta G_{r.f.6}^0$.

Одинаковая для всех АК зависимость $\Delta G_{c.p.1}^0 - N_2$ (рис. 2) может быть представлена в виде двух линейных участков, один из которых прости-

рается до $N_2 \approx 0,2$, а второй охватывает остальную концентрационную область бинарного раствора, причем наклон второго участка значительно превышает наклон первого. Таким образом, начиная с $N_2=0,2$, происходит сильное возрастание $\Delta G_{с.п.1}^0$, обусловленное, по-видимому, изменением природы фазы набухшего ионита (поскольку эти изменения не зависят от природы АК). Логично принять, что при достаточной концентрации спирта ($N_2 > 0,2$) радикалы его молекул ориентируются в сторону гидрофобной матрицы катионита и вступают в гидрофобное взаимодействие с ее отрезками, а полярные ОН-группы ориентируются в сторону ионогенных групп ионита. При такой ориентации ослабляется экранирование силовых полей ОН-групп боковыми радикалами, уменьшается ассоциация молекул спирта за счет образования водородных связей, повышается реакционная способность ОН-групп и возрастает полярность раствора фазы набухшего ионита по сравнению с полярностью равновесного внешнего раствора.

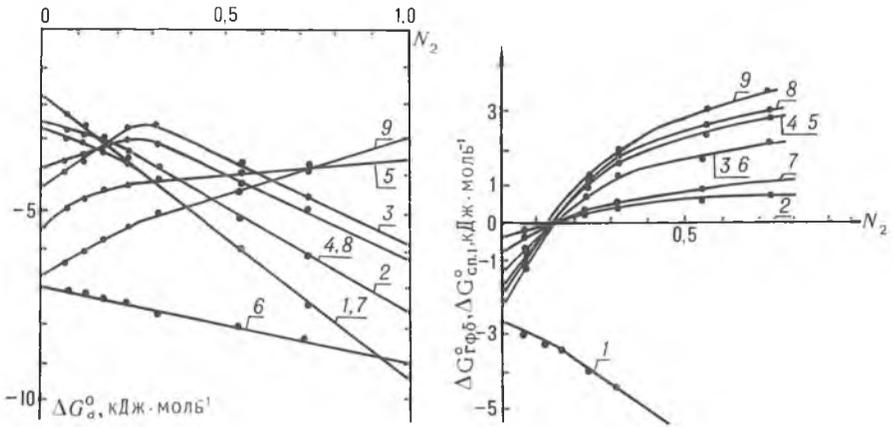


Рис. 1. Изотермы $\Delta G_d^0 - N_2$:

1 — глицин, 2 — валин, 3 — лейцин, 4 — аланин, 5 — глутамин, 6 — серин, 7 — тирозин, 8 — фенилаланин, 9 — триптофан

Рис. 2. Зависимости:

1 — $\Delta G_{с.п.1}^0 - N_2$; 2 — 9 — $\Delta G_{гфб}^0 - N_2$ (2 — аланин, 3 — валин, 4 — лейцин, 5 — фенилаланин, 6 — глутамин, 7 — серин, 8 — тирозин, 9 — триптофан)

Все это позволяет понять, почему изотермы $\Delta G_d^0 - N_2$ алифатических АК проходят через максимум (см. рис. 1). Гидрофобный эффект, т.е. выигрыш свободной энергии переноса углеводородных радикалов АК из их водных растворов в углеводородную матрицу катионита, уменьшается в ряду лейцин>валин>аланин>глицин, и поэтому до $N_2=0,2$ чередование изотерм $\Delta G_d^0 - N_2$ этих кислот следует правилу Траубе. Однако при значениях $N_2 \geq 0,2$ имеет место обращение знака гидрофобного эффекта (см. рис. 2), обусловленное тем, что полярность раствора фазы ионита становится больше полярности равновесного внешнего раствора. Благодаря этому углеводородные радикалы выталкиваются из фазы набухшего ионита тем сильнее, чем больше их масса. Поэтому при $N_2 \geq 0,2$ наибольший выигрыш свободной энергии переноса в фазу ионита проявляет глицин, у которого боковой радикал отсутствует, и наименьший выигрыш свободной энергии переноса проявляет лейцин, у которого масса углеводородного радикала наибольшая. Таким образом, при значениях N_2 , превышающих 0,2, чередование изотерм сорбции следует обращенному правилу Траубе, что неизбежно ведет к появлению максимумов на изотермах $\Delta G_d^0 - N_2$. При составе, соответствующем точке пересечения изотерм, полярности обеих фаз равны и свободная энергия переноса уг-

леводородного радикала равна нулю. Перемена знака слагаемого $\Delta G_{\text{гфб}}^0$ при $N_2 \approx 0,2$ имеет место у всех АК (см. рис. 2) независимо от природы бокового радикала и это является дополнительным подтверждением того, что обращение гидрофобного эффекта обусловлено изменением свойств набухшего ионита.

Вклад боковых радикалов в свободную энергию сорбции определяется химической природой их полярных и гидрофобных групп (алифатических, ароматических, гетероциклических фрагментов радикала). Например, радикал серина содержит гидрофобную CH_2 -группу и сильнополярную OH -группу. Поэтому гидрофобная природа этого радикала очень слабо выражена. В шкале гидрофобности Нозаки—Тэнфорда серин занимает последнее место [11]. Даже в водном растворе свободная энергия гидрофобного взаимодействия радикала серина мала ($\Delta G_{\text{гфб}}^0 = -0,84 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) и она быстро уменьшается с увеличением концентрации спирта (см. таблицу). Слабое гидрофобное удерживание CH_2 -группы радикала серина матрицей катионита не препятствует проявлению специфических взаимодействий OH -групп с ионогенными группами КБ-4п2 (H^+), поэтому перенос боковых OH -групп серина из водного раствора в фазу набухшего катионита термодинамически выгоден, причем эта выгода неуклонно возрастает по мере увеличения концентрации спирта (рис.3), что обусловлено возрастающим ослаблением гидрофобного эффекта. Некоторое уменьшение выгодности переноса OH -групп при очень высоких концентрациях спирта может быть объяснено сильным выталкиванием CH_2 -групп из матрицы и облегчением ассоциации OH -групп радикалов.

Представляет интерес сопоставление изотермы $\Delta G_{\text{с.п.2}}^0 - N_2$ серина и глутамина. У последнего гидрофобный участок бокового радикала представлен двумя CH_2 -группами, а амидная группа менее полярна, чем OH -группа. В результате термодинамическая выгодность переноса амидной группы уменьшается по сравнению с OH -группой серина, т. е. кривая $\Delta G_{\text{с.п.2}}^0 - N_2$ глутамина проходит гораздо выше, чем у серина, а при значениях N_2 , превышающих 0,5, перенос амидной группы становится термодинамически невыгодным. Вероятно, что и в данном случае это обусловлено ассоциацией молекул глутамина при высоких значениях N_2 .

Характерна зависимость $\Delta G_{\text{с.п.2}}^0 - N_2$ у фенилаланина. В качестве полярных центров здесь выступают кислые водородные атомы фенильных групп. В области функционирования термодинамически выгодного гидрофобного эффекта (до $N_2=0,2$) фенильные группы в фазе катионита малоподвижны и взаимодействие их кислых атомов водорода с водой фазы катионита, а в особенности с его ионогенными группами, заторможено. Поэтому в этой концентрационной области перенос фенильной группы в фазу катионита термодинамически невыгоден. В концентрационной области обращения знака гидрофобного эффекта картина меняется: подвижность фенильных групп сильно возрастает, усиливается их взаимодействие с водой и в особенности с ионогенными группами, в

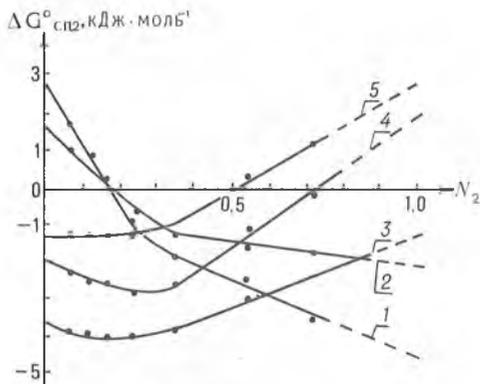


Рис. 3. Зависимость $\Delta G_{\text{с.п.2}}^0 - N_2$:

1 — тирозин, 2 — фенилаланин, 3 — серин, 4 — триптофан, 5 — глутамин.

результате кривая $\Delta G_{\text{с.п.2}}^0 - N_2$ переходит в термодинамически выгодную область (см. рис. 3).

В концентрационной области «нормального» гидрофобного эффекта зависимости $\Delta G_{\text{с.п.2}}^0 - N_2$ тирозина и фенилаланина близки. В концентрационной области обращения гидрофобного эффекта зависимость $\Delta G_{\text{с.п.2}}^0 - N_2$ тирозина сильно сдвинута в термодинамически выгодную область по сравнению с фенилаланином, что обусловлено облегчением протекания специфических взаимодействий ОН-группы тирозина с ионогенными группами КБ-4п2 (Н).

Значения ΔG^0 , $\delta \Delta G^0$, $\Delta G_{\text{с.п.2}}^0$, $\Delta G_{\text{ГФБ}}^0$, кДж·моль⁻¹

Аминокислота	Боковой радикал	ΔG^0	$\delta \Delta G^0$	$\Delta G_{\text{с.п.2}}^0$	$\Delta G_{\text{ГФБ}}^0$
$N_2=0,00$					
Глицин	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	-2,69	-2,69	—	—
D-аланин	$-\text{CH}_3$	-2,91	-2,45	—	-0,46
D-валин	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-3,81	-2,42	—	-1,39
D, L-лейцин	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-4,37	-2,52	—	-1,85
L-β-фенил-α-аланин	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	-2,58	-0,76	+1,76	-1,82
D, L-тирозин	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	-1,68	+0,30	+2,82	-1,98
D-триптофан	$-\text{CH}_2$ 	-6,72	-4,44	+1,92	-2,28
D, L-серин	$-\text{CH}_2\text{OH}$	-6,94	-6,10	-3,58	-0,84
L-глутамин	$-(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$	-5,49	-4,03	-1,51	-1,46
$\Delta G_{\text{с.п.1}}^0 = -2,52$ кДж·моль ⁻¹					
$N_2=0,55$					
Глицин	$\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$	-5,88	-6,01	—	—
D-аланин	$-\text{CH}_3$	-5,04	-5,68	—	+0,64
D-валин	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-4,14	-5,78	—	+1,64
D, L-лейцин	$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-3,70	-5,85	—	+2,15
L-β-фенил-α-аланин	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$	-5,10	-7,24	-1,41	+2,14
D, L-тирозин	$-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	-5,90	-8,19	-2,36	+2,29
D-триптофан	$-\text{CH}_2$ 	-4,26	-6,87	-1,04	+2,61
D, L-серин	$-\text{CH}_2\text{OH}$	-8,06	-8,87	-3,04	+0,81
L-глутамин	$-(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$	-3,86	-5,58	+0,25	+1,72
$\Delta G_{\text{с.п.1}}^0 = -5,83$ кДж·моль ⁻¹					

Аминокислота	Боковой радикал	ΔG^0	$\Delta \Delta G^0$	$\Delta G_{\text{с.п.2}}^0$	$\Delta G_{\text{ГФБ}}^0$
$N_2=1,00$					
Глицин	$\text{NH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$	-9,50	-9,50	—	—
D-аланин	—CH_3	-7,50	-8,60	—	+1,1
D-валин	$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-6,20	-9,00	—	+2,8
D, L-лейцин	$\text{—CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	-5,8	-9,4	—	+3,6
L- β -фенил- α -аланин	$\text{—CH}_2\text{—}$ 	-7,6	-11,3	-2,2	+3,7
D, L-тирозин	$\text{—CH}_2\text{—}$  -OH	-9,4	-14,2	-5,1	+4,8
D-триптофан	$\text{—CH}_2\text{—}$ 	-2,9	-7,7	+1,4	+4,8
D, L-серин	$\text{—CH}_2\text{OH}$	-9,4	-11,1	-2,0	+2,1
L-глутамин	$\text{—}(\text{CH}_2)_2\text{CONH}_2$	-3,4	-6,4	+2,7	+3,0
$\Delta G_{\text{с.п.1}}^0 = -7,25 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$					

Сопоставим зависимость $\Delta G^0 - N_2$ триптофана, тирозина и фенилаланина. По-видимому, в силу геометрической несовместимости циклических и алифатических структур, ароматические фрагменты этих АК взаимодействуют главным образом с дивинилбензольными группами матрицы КБ-4п2 (H^+). Однако в случае триптофана гетероциклический фрагмент его бокового радикала сохраняет возможность взаимодействия с ионогенными группами. Этим может быть объяснено то, что начало изомерии $\Delta G_{\text{с.п.2}}^0 - N_2$ триптофана (в отличие от изотерм тирозина и фенилаланина) лежит в термодинамически выгодной области.

Из рис. 1 и 3 видно, что полярные группы радикалов оказывают существенное влияние на зависимость $\Delta G_{\text{д}}^0 - N_2$. Наиболее сильный сдвиг свободной энергии сорбции в термодинамически выгодную область оказывают ОН-группы боковых радикалов тирозина и серина.

1. Капуцкий Ф. Н., Старобинец Г. Л., Юркштович Т. Л., Борщенская Т. И. // Докл. АН РБ. 1994. Т. 38. № 2. С. 63.

2. Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л., Старобинец Г. Л. и др. // Вестн АН РБ. Сер. хим. наук. 1985. № 5. С. 31.

3. Старобинец Г. Л., Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л. и др. // Там же. 1991. № 5. С. 25.

4. Старобинец Г. Л., Борщенская Т. И. // Там же. № 6. С. 28.

5. Капуцкий Ф. Н., Старобинец Г. Л., Юркштович Т. Л., Борщенская Т. И. // Там же. 1993. № 4. С. 22.

6. Старобинец Г. Л., Борщенская Т. И., Максимова С. Г. // Докл. АН РБ. 1983. Т. 27. № 2. С. 138.

7. Старобинец Г. Л., Капуцкий Ф. Н., Борщенская Т. И. // Вестн АН РБ. Сер. хим. наук. 1994. № 2. С. 33.

8. Капуцкий Ф. Н., Старобинец Г. Л., Юркштович Т. Л., Борщенская Т. И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2. 1993. № 3. С. 3.

9. Они же // Там же. 1994. № 1. С. 7.

10. Они же // Там же. № 3. С. 17.

11. Nozaki Y., Tanford Ch. // J. Biol. Chem. 1971. V. 246. № 7. P. 2211.