



УДК 542.61

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

## ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ НА СТАБИЛИЗАЦИЮ СОРБЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТ—АМИНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ ПРИ ИХ НЕОБМЕННОЙ СОРБЦИИ ИЗ БИНАРНЫХ ВОДНО-ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД

The specific energy interaction of a number aminocarbonic acids, when they are sorbed from water-ethanol mixtures on two ionexchangers: weak acid cationexchanger and a high basic anionexchanger is estimated. It is shown that at high ethanol concentrations the energy of specific interaction is the decisive factor of sorption bonds stabilisation between the aminoacids and the polyelectrolytes.

Создание физиологически активных полимеров (ФАП), изучение их фармакологических свойств и внедрение в клиническую практику—актуальная область знания, быстро развивающаяся на границе физической химии полимеров, органической химии, биохимии, фармакологии и медицины. ФАП представляют собой сочетание полимеров-носителей и физиологически активных веществ (ФАВ). Большое влияние на физиологическое действие ФАП оказывает характер связи между ФАВ и полимером-носителем. Благодаря исключительной простоте реализации довольно часто прибегают к формированию сорбционных связей ФАВ—носитель [1]. Однако недостатком полученных таким образом ФАП является ограниченная предсказуемость их поведения в условиях организма, обусловленная лабильностью таких связей [2]. Поэтому актуальна разработка методов стабилизации сорбционных связей ФАВ—носитель. В работах [3, 4] показано, что при сорбции ФАВ (главным образом аминокарбоновых кислот) целлюлозными полиэлектролитами из бинарных водно-органических сред свободная энергия сорбции сильно возрастает при высоких концентрациях органического компонента, что является указанием на возможное протекание стабилизации сорбционных связей. Подтверждение этой возможности может быть получено путем изучения энергии специфических взаимодействий ФАВ с полимером-носителем, которая тесным образом связана с энтропией сорбционного процесса.

В настоящей работе на примере двух полиэлектролитов рассмотрено влияние химической природы матрицы и ионогенных групп на энергию специфических взаимодействий  $\alpha$ -аминокарбоновых кислот (АКК) при их сорбции из бинарных водно-этанольных сред переменного состава обоими полиэлектролитами.

### Экспериментальная часть

В качестве полимеров-носителей рассмотрены слабокислотный катионит КБ-4п2( $H^+$ ) и сильноосновный анионит АРА-2п( $Cl^-$ ). В матрице катионита преобладают фрагменты алифатической природы, а в матрице анионита фрагменты ароматической природы. Катионит—неполярный сорбент благодаря ковалентному характеру связи протона с карбоксильной группой, анионит—сильно полярный полиэлектролит, ионогенные группы которого полностью ионизированы в водной среде. В качестве ФАВ выбраны цвиттерсионные формы  $\alpha$ -аминокарбоновых кислот (АКК). Этот выбор обусловлен тем, что АКК во многих отношениях

моделируют свойства более сложных ФАВ (полипептидов, ферментов, антибиотиков), а также желанием дальнейшего развития результатов, полученных в работах [3, 4].

Межфазное распределение АКК изучалось при  $298 \pm 1$  К из нейтральных сред. Использованные кислоты и их характеристики приведены в таблице. Методики подготовки ионитов и проведения эксперимента

Значения  $V_M$ ,  $\Delta G_d^0$ ,  $\Delta G_d^{0*}$ ,  $\delta \Delta G^{0*}$  в системах КБ-4п2( $H^+$ ) и АРА-2п( $Cl^-$ )—водно-этанольные растворы ( $кДж \cdot моль^{-1}$ )

АКК	КБ-4п2( $H^+$ )			АРА-2п( $Cl^-$ )			
	$V_M(см^3)$	$-\Delta G_d^0$	$-\Delta G_d^{0*}$	$-\delta \Delta G^{0*}$	$-\Delta G_d^0$	$-\Delta G_d^{0*}$	$-\delta \Delta G^{0*}$
$N_2 = 0,00$							
Глицин	52,2	2,7	4,3	0,97	3,3	4,9	1,4
D, L-аланин	65,9	2,9	4,1	0,76	4,1	5,1	1,6
D-валин	94,2	3,8	4,0	0,71	4,6	4,6	1,1
D, L-лейцин	108,3	4,4	4,1	0,80	5,1	4,5	1,0
Фенилглицин	113,3	—	—	—	5,6	4,8	1,3
L- $\beta$ -фенил- $\alpha$ -аланин	127,4	2,6	1,7	- 1,6	8,3	7,0	3,5
$N_2 = 0,27$							
Глицин	52,2	3,9	2,3	4,7	3,3	3,6	4,2
D, L-аланин	65,9	3,7	2,9	5,3	3,6	3,8	4,4
D-валин	94,2	2,9	2,8	5,2	3,3	3,3	3,9
D, L-лейцин	108,3	2,6	2,8	5,2	3,0	3,1	3,7
Фенилглицин	113,3	—	—	—	3,5	3,6	4,2
L- $\beta$ -фенил- $\alpha$ -аланин	127,4	3,5	4,1	6,5	2,5	2,7	3,3
$N_2 = 0,54$							
Глицин	52,2	6,0	4,3	8,0	6,7	3,7	10,5
D, L-аланин	65,9	5,0	3,8	7,5	4,8	2,8	9,6
D-валин	94,2	4,1	3,9	7,6	2,8	2,9	9,7
D, L-лейцин	108,3	3,7	3,4	7,1	2,9	4,0	10,8
Фенилглицин	113,3	—	—	—	4,0	5,4	12,2
L- $\beta$ -фенил- $\alpha$ -аланин	127,4	5,1	4,1	7,8	4,2	5,7	12,5
$N_2 = 0,72$							
Глицин	52,2	7,4	5,2	9,8	8,0	4,7	12,5
D, L-аланин	65,9	6,1	4,5	9,2	5,1	2,8	10,6
D-валин	94,2	4,9	4,6	9,3	3,0	3,1	10,9
D, L-лейцин	108,3	4,8	4,4	9,1	3,0	4,2	12,0

описаны в [5, 6]. Константы межфазного распределения кислот ( $K_d$ ) рассчитывались по начальным наклонам изотерм в координатах  $C$  ( $мэв \cdot г^{-1}$ )— $C$  ( $мэв \cdot мл^{-1}$ ). Надстрочный индекс относится к фазе ионита. Стандартная свободная энергия межфазного распределения кислот ( $\Delta G_d^0$ ) рассчитывалась по уравнению:

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

С целью исключения влияния размера молекулы АКК на величину

$\Delta G_d^0$  нами использована линейная зависимость  $\log K_d - V_m$ , в которой  $V_m$ —молярный объем АКК в жидком состоянии, рассчитанный по аддитивной схеме Мак Гоуна [7]. Угловым коэффициентом этой зависимости характеризует приращение свободной энергии сорбции, обусловленное возрастанием объема углеводородного радикала АКК на  $1 \text{ см}^3$ . Свободная энергия сорбции, отнесенная к единичному отсчетному объему  $93,5 \text{ см}^3$ , который равен среднеарифметическому молярному объему изученных кислот, рассчитывалась по уравнению:

$$\Delta G_d^{0*} = \Delta G_d^0 - \text{tg} \alpha [V_{m(\text{ср.})} - V_m], \quad (2)$$

где  $\text{tg} \alpha$ —угловым коэффициентом зависимости  $\Delta G_d^0 - V_m$ , величина и знак которого меняется при переходе от водных растворов алифатических АКК к их растворам в бинарных водно-этанольных средах переменного состава.

Энергия специфических взаимодействий ( $\delta \Delta G^{0*}$ ) [8] рассчитывалась по уравнению:

$$\delta \Delta G^{0*} = \Delta G_d^{0*} - \Delta G_{\text{угл.}}^{0*}, \quad (3)$$

где  $\Delta G_{\text{угл.}}^{0*}$ —свободная энергия переноса углеводорода (молярный объем которого равен  $V_{m(\text{ср.})}$ ) из внешнего бинарного раствора в раствор фазы полиэлектrolита, которая рассчитывалась по формуле:

$$\Delta G_{\text{угл.}}^{0*} = \text{tg} \alpha \cdot V_{m(\text{ср.})}. \quad (4)$$

Значения  $\Delta G_d^0$ ,  $\Delta G_d^{0*}$  и  $\delta \Delta G^{0*}$  для систем с участием обоих ионитов приведены в таблице.

### Результаты и их обсуждение

**Сорбция АКК из водных растворов.** Набухший анионит АРА-2п ( $\text{Cl}^-$ ) можно рассматривать как концентрированный водный раствор хлорида триалкилбензиламмония [9], в котором индивидуальная структура воды сильно разрушена. Поэтому движущей силой переноса АКК из воды в фазу набухшего в воде анионита является гидрофобный эффект. Действительно, из таблицы видно, что в ряду алифатических кислот выигрыш свободной энергии сорбции следует правилу Траубе. Энергия специфических взаимодействий алифатических АКК с фазами при их сорбции из воды не зависит от размера углеводородного радикала (среднее значение для систем с участием анионита АРА-2п ( $\text{Cl}^-$ ) равно  $-1,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  и  $-0,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$  для систем с участием катионита КБ-4п2 ( $\text{H}^+$ )) для всех кислот. Это согласуется с тем, что диэлектрические декременты и дипольные моменты алифатических кислот в водных растворах одинаковы [10]. Термодинамическая выгодность энергии специфических взаимодействий при сорбции алифатических кислот из водных растворов обусловлена доминирующим вкладом ион-дипольных взаимодействий (в системах с участием АРА-2п( $\text{Cl}^-$ )) и диполь-дипольных взаимодействий (в системах с участием КБ-4п2( $\text{H}^+$ )) ионогенных групп полиэлектrolитов с функциональными группами АКК.

**Влияние концентрации спирта на сорбционный процесс.** На рис. 1 изображены изотермы  $\log K_d - N_2$  ( $N_2$ —молярная доля спирта). Характерным является пересечение изотерм при  $N_2$ , равном 0,25 для систем с участием анионита и равном 0,15 для систем с участием катионита, и обращение порядка чередования изотерм при значениях  $N_2$ , расположенных правее точек пересечения: выше всех проходит изотерма глицина и ниже всех располагается изотерма лейцина. Обращение порядка чередования изотерм протекает параллельно с обращением знака энергии сольвофобных эффектов, как это видно из рис. 2, на котором нанесена зависимость  $\text{tg} \alpha - N_2$  для систем с участием обоих полиэлектrolитов. С увеличением молярной доли спирта отрицательная величина  $\text{tg} \alpha$  в системах с участием обоих ионитов возрастает. Она равна нулю в системах с участием катионита при молярной доле спирта 0,15, а в системах с участием анионита—при молярной доле спирта 0,25. При концентрациях

спирта, расположенных правее точек пересечения, значения  $\lg \alpha$  становятся положительными и возрастают в системах с участием анионита сильнее, чем в системах с участием катионита. При значениях  $N_2$ , соответствующих пересечению изотерм, сорбции полярности растворов обеих фаз и их сольвофобные эффекты выравниваются. При этих

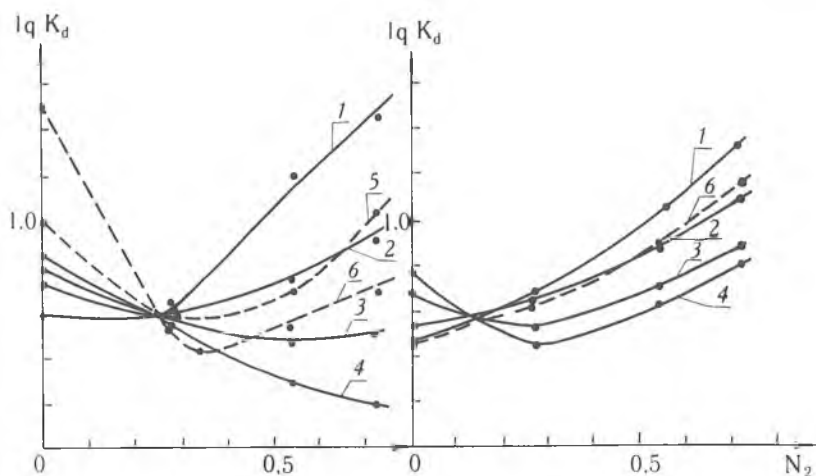


Рис. 1. Изотермы  $\log K_d-N_2$  (1—глицина, 2—аланина, 3—валина, 4—лейцина, 5—фенилглицина, 6—фенилаланина) в водно-этанольных растворах: а) анионитом АРА-2п ( $Cl^-$ ); б) катионитом КБ-4п2( $H^+$ )

составах свободная энергия переноса углеводородных радикалов из внешнего раствора в раствор фазы полиэлектролита равна нулю и сорбция АКК обусловлена только выигрышем энергии специфических взаимодействий. Внешние растворы, соответствующие точкам пересечения изотерм, будем для краткости называть «изоструктурными» по отношению к равновесным растворам фазы полиэлектролита. При молярных долях спирта, превышающих «изоструктурный» состав, перенос

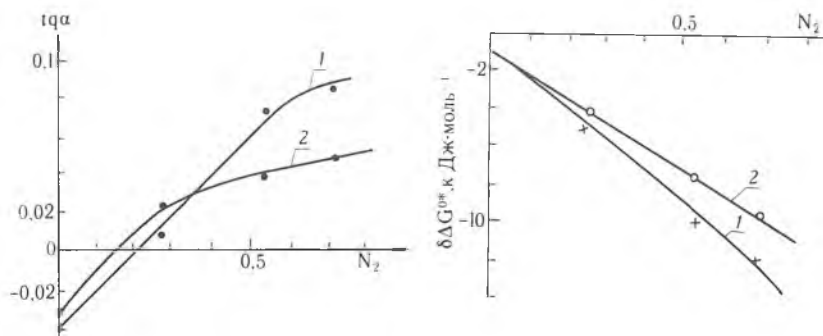


Рис. 2. Зависимость  $tg \alpha$  от состава бинарного водно-этанольного раствора для систем с участием: 1—анионита АРА-2п ( $Cl^-$ ); 2—катионита КБ-4п2( $H^+$ )

Рис. 3. Зависимость средних значений  $\delta \Delta G^{0*}$  алифатических аминокислот от состава бинарного водно-этанольного раствора для систем с участием: 1—анионита АРА-2п ( $Cl^-$ ); 2—катионита КБ-4п2( $H^+$ )

углеводородных радикалов из внешнего раствора в раствор фазы ионита становится термодинамически невыгодным. Они выталкиваются из фазы полиэлектролита тем сильнее, чем больше их масса и выше концентрация спирта. Область составов внешнего раствора, расположенная правее «изоструктурного», характеризуется не только обращением порядка чередования изотерм сорбции, но и изменением природы сорбционного процесса. Об этом свидетельствует веерообразное расхождение изотерм  $\log K_d-N_2$  и сильное возрастание факторов парного разделения АКК по сравнению с их значениями до «изоструктурного» состава внешнего раствора. При высоких концентрациях спирта ионит сильно отбухает, что

сопровождается возрастанием концентрации ионогенных групп и отрезков цепей матрицы. При этом молекулы спирта в растворе фазы ионита ориентируются таким образом, что их углеводородные радикалы «растворяются» в неполярной псевдофазе, а спиртовые ОН-группы ориентируются в сторону полярной псевдофазы ионита. При такой ориентации ослабляется экранирование силовых полей функциональных групп спирта углеводородными радикалами, повышается реакционная способность этих групп и уменьшается их способность к самоассоциации, сильно выраженная в фазе внешнего раствора. Такая ориентация молекул спирта сопровождается повышением полярности раствора фазы ионита и усилением донорно-акцепторных взаимодействий между спиртовыми ОН-группами и функциональными группами АКК, которыми следует объяснять резкое возрастание сорбции АКК при высоких концентрациях спирта. Возможное альтернативное объяснение заключается в том, что сильное отбухание ионита сопровождается увеличением концентрации ионогенных групп и усилением ион-дипольных взаимодействий этих групп с функциональными группами АКК. Однако с увеличением концентрации спирта степень ионности связи фиксированный катион—подвижный анион сильно уменьшается, а поэтому это объяснение не в состоянии истолковать возрастание сорбции АКК при высоких концентрациях спирта. Тем более это объяснение неприменимо к системам с участием катионита КВ-4п2(Н<sup>+</sup>), ионогенные группы которого слабо ионизируют даже в водных растворах.

Обращение порядка чередования изотерм сорбции при составах растворов, превышающих «изоструктурные», тесным образом связано с еще одним обстоятельством. АКК находятся в водно-этанольных растворах в дестабилизированном состоянии, которое обусловлено сольватационным дефицитом [11, 12]. Количественной характеристикой этой дестабилизации является термодинамически невыгодная свободная энергия переноса ( $\Delta G_i^0$ ) АКК из воды в бинарные растворы переменного состава [11, 12]. Значения  $\Delta G_i^0$  сильно возрастают с увеличением  $N_2$  и уменьшаются с увеличением массы углеводородного радикала АКК. В работе [13] показано, что для каждой АКК существует достаточно четкая корреляция между значениями  $\Delta G_d^0$  и  $\Delta G_i^0$ , т. е. возрастание дестабилизации молекул АКК в бинарном растворе сопровождается усилением их перехода в раствор фазы ионита. Это, наряду с изменением знака  $\lg \alpha$ , является дополнительным подтверждением более высокой полярности раствора фазы полиэлектролита по сравнению с равновесным внешним раствором при его составе, расположенных правее «изоструктурного».

Таким образом, изменение природы сорбционного процесса при высоких концентрациях спирта может быть объяснено действием двух факторов: усилением донорно-акцепторного взаимодействия между функциональными группами спирта и АКК и дестабилизацией АКК в фазе внешнего раствора. Не исключено, что описанный кооперативный сорбционный процесс носит общий характер. В работе [14] было обнаружено сильное возрастание необменной сорбции неорганических электролитов органическими ионитами из водно-спиртовых растворов при высоких концентрациях спирта.

Сопоставление результатов, полученных при сорбции АКК обоими полиэлектролитами из бинарных растворов одинакового состава, позволяет выяснить влияние природы матрицы и ионогенных групп на свободную энергию сорбции и на энергию специфических взаимодействий АКК с фазами. Из рис. 2 видно, что при малых концентрациях спирта зависимость  $\lg \alpha$ — $N_2$  проходит в системах с участием катионита заметно выше, чем в системах с участием анионита. Это свидетельствует о большей полярности раствора фазы катионита по сравнению с раствором фазы анионита, несмотря на то, что он содержит менее полярные ионогенные группы. Это может быть объяснено высокой концентрацией в матрице анионита ароматических фрагментов, с которыми алифатические радикалы спирта плохо совмещаются, что затрудняет ориентацию молекул спирта в фазе набухшего АРА-2п (Cl<sup>-</sup>). Усиливается их самоассоциация и ослабляются донорно-акцепторные взаимодействия между функциональными группами спирта и АКК. В системах с участием

катионита псевдофаза алифатической природы неполярная и описанная выше ориентация молекул спирта протекает даже при его малых концентрациях. С увеличением концентрации спирта ( $N_2 > 0,35$ ) зависимость  $\lg \alpha - N_2$  проходит в системах с участием анионита значительно выше, чем в системах с участием катионита. Это обусловлено возрастанием концентрации ионогенных групп анионита, представляющих собой хлорид триметилбензиламмония в растворе фазы анионита. Наблюдающееся увеличение концентрации алифатических радикалов благоприятствует усилению ориентации молекул спирта и их донорно-акцепторных взаимодействий с функциональными группами АКК.

Данные, приведенные в таблице, дополняют сказанное. Видно, что при сорбции алифатических АКК из водных растворов термодинамическая выгодность величин  $\Delta G_d^0$  и  $\delta \Delta G^0$  несколько выше в системах с участием анионита. Это обусловлено тем, что энергия ион-дипольных взаимодействий ионогенных групп анионита с функциональными группами АКК выше энергии диполь-дипольных взаимодействий карбоксильных групп катионита с функциональными группами АКК. При умеренных концентрациях спирта ( $N_2 = 0,27$ ) значения  $\delta \Delta G^0$  постоянны в системах с участием катионита и уменьшаются в системах с участием анионита по мере увеличения массы углеводородного радикала АКК. Это результат ухудшения ориентации молекул спирта и АКК благодаря высокой концентрации ароматических радикалов в неполярной псевдофазе анионита, что сопровождается ослаблением кооперативного характера сорбционного процесса.

При высоких концентрациях спирта ( $N_2 = 0,54$  и  $0,72$ ) термодинамическая выгодность энергии специфических взаимодействий в системах с участием анионита выше, чем в системах с участием катионита, причем у кислот с большой массой бокового радикала (валин, лейцин) наблюдается заметный сдвиг  $\delta \Delta G_d^0$  в термодинамически выгодную область. Это обусловлено сильным возрастанием концентрации метильных радикалов, что сопровождается усилением кооперативного эффекта и специфических взаимодействий, уменьшением энтропии и свободной энергии сорбции. Рис. 3 иллюстрирует сказанное. Видно, что при небольших значениях  $N_2$  значения  $\delta \Delta G^0$  в системах с участием обоих ионитов практически не различаются, но, начиная с  $N_2 \approx 0,30$  и выше, значения  $\delta \Delta G^0$  в системах с участием анионита смещаются в термодинамически выгодную область по сравнению с системами с участием катионита.

Таким образом, при высоких концентрациях спирта решающим фактором стабилизации сорбционных связей полиэлектролит—АКК (и, вероятно, других ФАВ) является энергия специфических взаимодействий, которая значительно превосходит свободную энергию сорбции. Стабилизация проявляется сильнее в системах с участием анионита.

### Список литературы

1. Платэ Н. А., Васильев А. Е. Физиологически активные полимеры. М., 1986.
2. Тривен М. Имобилизованные ферменты. М., 1983.
3. Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л., Белая А. В., Костерова Р. И. // Журн. прикл. химии. 1985. Т. 58. С. 138.
4. Капуцкий Ф. Н., Старобинец Г. Л., Юркштович Т. Л., Голуб Н. В. // Докл. АН Беларуси. 1991. Т. 35. № 9. С. 805.
5. Кононова К. А., Фаворская И. А. // Вестн. ЛГУ. Сер. хим. и физ. наук. 1962. Вып. 3. № 16. С. 135.
6. Старобинец Г. Л., Борщенская Т. И., Максимова С. Г. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. № 2. С. 138.
7. Mc Goуан J. S. // Journ. Appl. Chem. Biotechnol. 1978. V. 28. P. 599.
8. Huyskens P. L., Task J. J. // Journ. Phys. Chem. 1975. V. 79. № 16. P. 1654.
9. Гельферих Ф. Иониты. М., 1962.
10. Kirshperova J., Fagrell P. G., Edvard J. T. // Journ. Phys. Chem. 1976. V. 80. N 18. 1974.
11. Nozaki Y., Tanford Ch. // Journ. Biol. Chem. 1971. V. 246. N. 7. P. 2211.
12. Deу B. P., Lahiry S. C. // Indian J. of Chem. 1988. V. 27A. P. 297.
13. Борщенская Т. И. Необменная и обменная сорбция аминокислотных и аминотолуолоульфоновых кислот нерастворимыми полиэлектролитами и жидкими анионитами. Автореф. дис. ...канд. хим. наук. Мн., 1992.
14. Старобинец Г. Л., Максимова С. Г. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 8. С. 2079.