



УДК 542.61

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

О КООПЕРАТИВНОМ ХАРАКТЕРЕ СОРБЦИИ АМИНОКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ ИЗ БИНАРНЫХ ВОДНО-СПИРТОВЫХ СРЕД

The free energy of formation sorption bonds between α -aminoacids and polyelectrolytes swollen in binary water—alcohol solutions of variable composition is a linear function the sum of three items: the free energy stabilization of the two binary solution components in the swollen polyelectrolyte and the affinite free energy of the polyelectrolyte to water. The cellulose polyelectrolytes show the largest gain of the sorbtion free energy.

Создание и изучение свойств физиологически активных полимеров (ФАП), представляющих собой сочетание полимеров-носителей и физиологически активных веществ (ФАВ), – актуальное научное направление, стремительно развивающееся на границе физической химии полимеров, биохимии, фармакологии и медицины [1].

Интенсивно изучается влияние природы связи ФАВ – носитель на функционирование ФАП [2]. От природы этой связи, ее стерического и зарядового окружения зависит скорость отщепления ФАВ от носителя и уровень его активности. Большое внимание привлекает исследование сорбционных связей ФАВ – носитель, функционирование которых осуществляется наиболее простым образом. Препятствием к широкому использованию этих связей является их лабильный характер, легкая подверженность воздействию внешних факторов (рН, ионная сила), что затрудняет предсказание поведения ФАВ в условиях их физиологического действия.

В последнее время были высказаны соображения о возможности значительного улучшения свойств сорбционных контактов путем внедрения молекул ФАВ в полимерные гели [3], где их подвижность и способность к инактивации за счет «разворачивания» сильно ограничены размерами ячеек пространственной структуры геля. При этом возможно значительное усиление прочности сорбционных контактов за счет возрастания тенденции к формированию соединений ФАВ – носитель типа клатратных. Такой метод реализован в работах [4], посвященных изучению сорбции аминокислот (АКК) и других ФАВ целлюлозными полиэлектrolитами из бинарных водно-органических сред переменного состава. Изменение состава водно-органической среды позволяет управлять размерами ячеек пространственной структуры набухшего полиэлектrolита.

Цель настоящей работы – изучить влияние стабилизации компонентов бинарного раствора в фазе набухшего полиэлектrolита на свободную энергию формирования сорбционных связей АКК – полиэлектrolит. АКК выбраны в качестве простых моделей более сложных ФАВ (полипептиды, ферменты).

Экспериментальная часть

Методики изучения межфазного распределения АКК и компонентов бинарных сред описаны в [5, 6]. В этих же работах дано обоснование выбора обследованных полиэлектrolитов. Константы необменной сор-

бции ($K_{нс}$) АКК рассчитывались по начальным наклонам изотерм $\bar{C} - C$ (C и \bar{C} – равновесные концентрации АКК. Здесь и в дальнейшем надстрочный индекс относится к раствору фазы полиэлектролита). Значения свободной энергии необменной сорбции (μ_c) рассчитывались по уравнению:

$$\Delta G_{нс}^0 = -2,3RT \log K_{нс}. \quad (1)$$

Таблица 1

Значения K_1 и K_2

Поли- электро- лит	Водно-этанольные растворы		Водно-пропаноль- ные растворы	
	K_1	K_2	K_1	K_2
АРА-2п(Cl^-)	3,9	0,7	—	—
КБ-4п2(K^+)	11,5	0,2	13,0	0,9
КБ-4п2(H^+)	0,7	1,1	0,4	1,1
МКЦ(Ca^{+2})	3,0	0,8	—	—
АКЦ	2,0	0,7	—	—

Таблица 2

Значения $\Delta G_{пол}^0$, $\Delta G_{сфб}^0$ (кДж/моль $^{-1}$) в системах полиэлектролит–водно-пропанольные растворы при 293 К

Ионит	КБ-4п2(К)		КБ-4п2(Н)	
	$\Delta G_{пол}^0$	$\Delta G_{сфб}^0$	$\Delta G_{пол}^0$	$\Delta G_{сфб}^0$
$N_2 = 0,10$				
Глицин	-3,43	-0,52	—	—
Аланин		-1,20		—
Лейцин		-2,76		—
$N_2 = 0,27$				
Глицин	-7,54	+0,38	-0,90	-0,86
Аланин		+0,88		-2,0
Лейцин		+2,00		-4,6
$N_2 = 0,54$				
Глицин	-12,22	+0,80	-4,2	-0,23
Аланин		+1,88		-0,53
Лейцин		+4,28		-1,2
$N_2 = 0,72$				
Глицин	-15,59	+1,14	-7,5	+0,20
Аланин		+2,66		+0,48
Лейцин		+6,11		+1,1
$N_2 = 0,82$				
Глицин	-17,99	+1,43	-8,6	+0,38
Аланин		+3,31		+0,66
Лейцин		+7,58		+1,8

На основе принципа аддитивности свободной энергии по общепринятой методике [5, 7] рассчитаны слагаемые $\Delta G_{нс}^0$: свободная энергия формирования полярных сорбционных контактов ($\Delta G_{пол}^0$) и свободная энергия сольвофобных взаимодействий углеводородных радикалов АКК с гидрофобными участками матрицы полиэлектролита – $\Delta G_{сфб}^0$. Эти слагаемые приведены в табл. 2 для систем полиэлектролит – водно-пропанольные смеси. В системах полиэлектролит – водно-этанольные смеси значения

этих слагаемых несколько отличаются. О природе этих различий сказано ниже. В дальнейшем рассматриваются зависимости, относящиеся к величине $\Delta G_{\text{пол}}^0$, поскольку эта величина является подавляющим слагаемым $\Delta G_{\text{ис}}^0$, а также потому, что она не подвержена влиянию различающегося по величине и знаку слагаемого свободной энергии сольвофобного эффекта $\Delta G_{\text{сфб}}^0$. Значения коэффициентов распределения воды (K_1) и спиртов (K_2) рассчитаны по начальным наклонам изотерм $\bar{N}_1 - N_1$ и $\bar{N}_2 - N_2$ и приведены в табл. 1 (N_1 и N_2 — мольная доля воды и спирта).

Значения коэффициентов активности компонентов бинарного раствора в фазе полиэлектролита рассчитывались по приближенному уравнению:

$$\bar{\gamma}_1 = \frac{N_1}{\bar{N}_1} \gamma_1 \quad \bar{\gamma}_2 = \frac{N_2}{\bar{N}_2} \gamma_2. \quad (2)$$

Значения γ_1 и γ_2 бинарных водно-этанольных и водно-пропанольных растворов взяты из [8, 9].

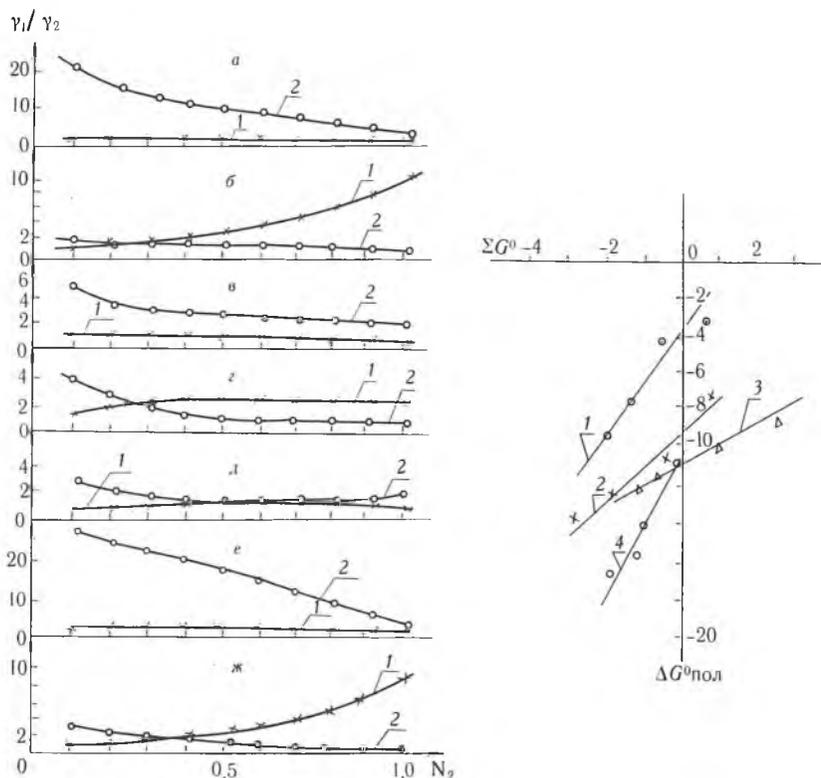


Рис. 1. Изотермы $\bar{\gamma}_1 - N_2(1)$, $\bar{\gamma}_2 - N_2(2)$ в системах водно-этанольные растворы: КБ-4п2(K^+)—а, КБ-4п2(H^+)—б, АРА-3п(Cl^-)—в, АКЦ—з, МКЦ(Ca^{+2})—д и водно-пропанольные растворы: КБ-4п2 (K^+)—е, КБ-4п2(H^+)—ж

Рис. 2. Изотермы $\Delta G_{\text{пол}}^0 - \Sigma \Delta G^0$ в системах водно-этанольные растворы: 1—АРА-2п(Cl^-), 2—КБ-4п2(K^+), 3—АКЦ, 4—МКЦ(Ca^{+2})

В соответствии с теорией коэффициента активности [10] свободная энергия переноса одного моля растворенного вещества А из реального раствора в идеальный раствор такого же состава описывается уравнением:

$$\Delta G_{\text{иср}}^0 = -2,3 RT \log \gamma_A. \quad (3)$$

Термодинамически выгодная величина $\Delta G_{\text{иср}}^0$ (γ_A больше 1) характеризует степень дестабилизации компонента в бинарном растворе. Наоборот, уменьшение величины γ_A сопряжено со стабилизацией компонента, которая характеризуется уменьшением тенденции его ухода из фазы набухшего полиэлектролита. Таким образом, уравнение (3) с точностью

до знака описывает свободную энергию стабилизации компонента в растворе фазы полиэлектролита.

Результаты и их обсуждение

Из рис. 1, а видно, что в фазе полиэлектролита КБ-4п2(K^+), набухшем в водно-этанольных смесях, значения $\bar{\gamma}_1$ в широком диапазоне изменения состава бинарного раствора близки к единице, а значения $\bar{\gamma}_2$ намного больше единицы, что характеризует стабилизацию воды и дестабилизацию спирта в этой фазе в особенности при его малых концентрациях. Высокое сродство воды к полиэлектролиту обусловлено ионным характером связи между фиксированным анионом и подвижным противоионом калия. При высоких концентрациях спирта наблюдается некоторое ослабление дестабилизации спирта, которое может быть объяснено сольвофобными взаимодействиями его гидрофобных радикалов с неполярными участками матрицы полиэлектролита и ион-дипольными взаимодействиями спиртовых ОН-групп с ионогенными группами полиэлектролита, гидратация которых при высоких концентрациях спирта сильно ослаблена.

Иная картина наблюдается в системе КБ-4п2(H^+) – водно-этанольные смеси (рис. 1, б). Преимущественно ковалентный характер фиксированного карбоксилат-иона с протоном предопределяет гидрофобный характер этого полиэлектролита. Действительно, в рассматриваемой системе коэффициент межфазного распределения воды K_1 равен 0,7, а спирта 1,1 (см. табл. 2), т. е. полиэлектролит проявляет большее сродство к спирту, чем к воде. Поэтому в широкой области изменения составов спирт в растворе фазы полиэлектролита стабилизирован (значения $\bar{\gamma}_2$ близки к 1), а вода дестабилизирована (значения $\bar{\gamma}_1$ гораздо больше 1), в особенности при высоких концентрациях спирта.

Некоторая дестабилизация спирта при его малых концентрациях может быть объяснена тем, что такие концентрации спирта укрепляют структуру воды [11, 12], что благоприятствует сдвигу межфазного распределения спирта в сторону внешнего водно-спиртового раствора и благоприятствует дестабилизации спирта в растворе фазы полиэлектролита. По сравнению с этанолом пропанол сильнее укрепляет структуру воды и поэтому в водно-пропанольных растворах дестабилизация спирта при его малых концентрациях проявляется более четко, что видно при сопоставлении изотерм $\bar{\gamma}_2 - N_2$ в водно-этанольных и водно-пропанольных растворах (см. рис. 1).

В системах с участием полиэлектролита АРА-2п(Cl^-) зависимости $\bar{\gamma}_1 - N_2$ и $\bar{\gamma}_2 - N_2$ (см. рис. 1, в) аналогичны зависимостям в системах с участием полиэлектролита КБ-4п2(K^+) (см. рис. 1, а), что обусловлено преимущественно ионным характером связи фиксированный катион – подвижный анион. Однако дестабилизация спирта в этих системах выражена гораздо слабее, чем в системах с участием полиэлектролита КБ-4п2(K^+). Известно, что соли тетраалкиламмония хорошо растворимы в органических растворителях [13], причем эти растворы обладают высокой электропроводностью, т. е. соли тетраалкиламмония хорошо ионизированы даже в растворителях с низкими значениями диэлектрической проницаемости. В системах АРА-2п(Cl^-) – вода – этанол радикалы молекул спирта вступают в сольвофобные взаимодействия с бензилтриалкильными радикалами фиксированного катиона полиэлектролита, следствием чего является уменьшение дестабилизации спирта.

В системах АКЦ – водно-этанольные смеси (рис. 1, з) оба компонента бинарной водно-этанольной смеси стабилизированы в фазе полиэлектролита благодаря взаимодействию с неионизированными карбоксильными, третичными аминогруппами и с полярными ОН-группами целлюлозной матрицы. Действительно, как видно из рис. 1, з, в широкой области изменения составов водно-этанольных смесей значения $\bar{\gamma}_1$ и $\bar{\gamma}_2$ мало отличаются от единицы. Лишь в области мольных долей спирта 0 – 0,3 наблюдается сравнительно небольшая дестабилизация спирта, которая в дополнении к сказанному выше при рассмотрении систем с участием полиэлектролита КБ-4п2(H^+) может быть объяснена тем, что в растворах, содержащих небольшие концентрации спирта, тенденция к расслоению бинарного раствора усиливается благодаря сильному сродству молекулы воды к ОН-группам целлюлозы.

В системах МКЦ (Ca^{2+}) – водно-этанольные смеси величина коэффициента межфазного распределения спирта K_2 практически совпадает с величиной этого коэффициента в системах АКЦ – вода – этанол. Отсюда следует, что оба полиэлектролита проявляют приблизительно одинаковое сродство к этанолу. Однако полиэлектролит МКЦ (Ca^{2+}) проявляет гораздо большее сродство к воде, что обусловлено преимущественно ионным характером связи фиксированный анион – подвижный противоион Ca^{2+} , следствием чего является усиление стабилизации воды по сравнению с раствором фазы набухшего полиэлектролита АКЦ. Действительно, из сопоставления рис. 1, з и 1, д видно, что в фазе набухшей АКЦ почти во всей области составов изотерма $\bar{\gamma}_1 - N_2$ проходит выше изотермы $\bar{\gamma}_2 - N_2$.

Таким образом, в системах с участием карбоксильных полиэлектролитов на основе целлюлозы в широкой области составов водно-спиртовых сред стабилизированы оба компонента бинарного раствора и это важный фактор, способствующий повышению дополнительного выигрыша свободной энергии формирования сорбционных контактов с АКК по сравнению с рассмотренными выше синтетическими полиэлектролитами.

Стабилизация компонентов бинарного раствора в фазе набухшего полиэлектролита – необходимое условие кооперативного протекания сорбционного процесса, заключающегося в том, что гидрофобные радикалы АКК и спиртов взаимодействуют с гидрофобными центрами матрицы полиэлектролита с образованием неполярной псевдофазы, а функциональные группы спиртов и АКК участвуют в создании полярной псевдофазы, образованной ионогенными группами и сформированными вокруг них смешанными гидратно-сольватными оболочками. Следует иметь в виду, что стабилизация молекул АКК и спиртов ослабляет экранирующее действие гидрофобных радикалов на функциональные группы, что способствует повышению их реакционной способности. Далее, сродство полиэлектролита к воде, измеряемое коэффициентом ее межфазного распределения K_1 , косвенно характеризует степень ионности связи фиксированный ион – подвижный противоион и сорбционную активность ионогенных групп. Изложенные соображения позволяют ожидать, что свободная энергия полярных сорбционных взаимодействий АКК с набухшим полиэлектролитом является функцией трех слагаемых: свободной энергии стабилизации обоих компонентов бинарного раствора в фазе набухшего полиэлектролита и свободной энергии средства полиэлектролита к воде, т. е.:

$$\Delta\bar{G}_1^0 = 2,3 RT \log \bar{\gamma}_1, \quad (4)$$

$$\Delta\bar{G}_2^0 = 2,3 RT \log \bar{\gamma}_2, \quad (5)$$

$$\Delta\bar{G}_3^0 = -2,3 RT \log K_1. \quad (6)$$

Уравнения (4 – 5) описывают свободную энергию стабилизации воды и спирта, а уравнение (6) – свободную энергию средства полиэлектролита к воде. Уменьшение термодинамической невыгодности слагаемых, описываемых уравнениями (4) и (5), характеризует возрастание плотности окружения молекул сорбата пространственной сеткой полиэлектролита. Возрастание термодинамической выгодности сорбции воды полиэлектролитом (уравнение (6)) характеризует усиление ион-дипольных взаимодействий сорбент – сорбат.

Таким образом, следует ожидать существования корреляции между значениями $\Delta G_{\text{пол}}^0$ и $\Sigma \Delta G^0$ слагаемых, описываемых уравнениями (4 – 6). Рис. 2 подтверждает это ожидание. Из рисунка видно, что наибольший выигрыш свободной энергии сорбции реализуется на целлюлозных полиэлектролитах АКЦ и МКЦ (Ca^{2+}), у которых в растворе фазы полиэлектролита стабилизированы оба компонента бинарного раствора. Наибольший выигрыш $\Delta G_{\text{пол}}^0$ проявляет полиэлектролит МКЦ (Ca^{2+}), который в отличие от полиэлектролита АКЦ, наряду со стабилизацией компонентов бинарного раствора, проявляет значительное сродство к воде ($K_1 = 3,0$). В полиэлектролите КБ-4п2 (K^+) стабилизирована только

вода, однако в системах с его участием проявляются значения $\Delta G_{\text{пол}}^0$, близкие к их значениям в системах с участием полиэлектролита АКЦ, что объясняется очень большим сродством этого полиэлектролита к воде ($K_1 = 11,5$). Наименьший выигрыш $\Delta G_{\text{пол}}^0$ наблюдается в системах с участием полиэлектролита КВ-4п2(H^+), что объясняется ковалентным характером связи фиксированный ион – противоион и сильной дестабилизацией воды.

Следует ожидать, что при переходе к ФАВ, обладающим большей молекулярной массой и большим числом полярных групп по сравнению с АКК, кооперативное взаимодействие в сочетании с многоточечным сшиванием сдвинет значения свободной энергии сорбционных связей в сторону значительно более высокой термодинамической выгоды.

Список литературы

1. Платэ Н. А., Валусев Л. И. // Полимеры в контакте с живым организмом. М., 1987.
2. Платэ Н. А., Васильев А. Е. // Физиологически активные полимеры. М., 1986. С. 5.
3. Торчилин В. П. // Иммуобилизованные ферменты в медицине. М., 1986. С. 3.
4. Капуцкий Ф. Н., Юркович Т. Л. // Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. Мн., 1989.
5. Старобинец Г. Л., Борщенская Т. И., Максимова С. Г. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. № 2. С. 138.
6. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. // Газожидкостная хроматография. Л., 1966.
7. Leo A., Hansh C., Elkins D. // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 6. P. 525.
8. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. // Равновесие между жидкостью и паром. Л., 1966. Кн. 1. С. 277.
9. Butler J. A. V., Thomson D. W., Maclellan W. H. // Journ. Chem. Soc. 1933. P. 674.
10. Гордон Дж. // Органическая химия растворов электролитов. М., 1979. С. 24.
11. Maham J., Freeman G. R. // Journ. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 20. P. 434.
12. Varone G., Castagnuolo G., Del Vecchio, Elia V. // Journ. Therm. anal. 1988. V. 34. № 2. P. 431.
13. Фишер Л., Фишер М. // Органическая химия. М., 1970. Т. 1. С. 595.

УДК 541.183.5:543.70

С. А. МЕЧКОВСКИЙ, А. А. АБУГОФФА, Н. В. МУРАВСКАЯ

ОПТИМИЗАЦИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ СОРБЦИОННО-КОЛОРИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Several methods of direct determination of trace quantities of heavy metals are developed using of microcolumn frontal chromatography on surface-layers sorbents. The effectivity of combining methods chromatographic separation and masking of metals in liquid medio is considered.

В следовом анализе перспективно применение химических методов. Обладая достаточной эффективностью, эти методы не требуют сложного аппаратного оформления, что весьма важно в связи с обострившейся проблемой контроля за загрязнением окружающей среды. Для создания всеобъемлющей системы контроля необходимы доступные высокочувствительные методы. С этой точки зрения особый интерес представляют каталитические [1] и сорбционно-колористические [2, 3] методы. В титриметрическом варианте сорбционно-колористического анализа чувствительность определений в приложении к тяжелым металлам находится на уровне ПДК и более низких концентраций. Воспроизводимость и надежность результатов вполне удовлетворительна.

Ранее нами установлена возможность селективного определения следовых количеств наиболее токсичных металлов путем сочетания сорбционно-колористической титриметрии с разделением компонентов методом элюэнтной микроколоночной хроматографии на поверхностно-слоиных сорбентах [4]. Показана эффективность использования смешанных растворителей для контролируемого изменения чувствительности и рабочей области [5]. В данной работе изучен ряд вариантов прямого определения следов металлов на основе применения высокоселективных сорбентов.