

ВЛИЯНИЕ СПЕЦИФИЧЕСКОЙ СОЛЬВАТАЦИИ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ *o*-КРЕЗОЛ—ДМСО

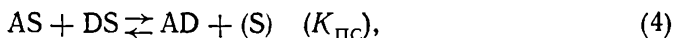
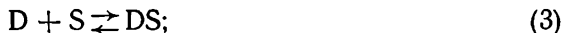
В. А. Барбаш, Ю. Я. Фиалков

В общем случае на термодинамические характеристики любого равновесия в растворах оказывают влияние два основных фактора: энергия специфической сольватации и энергия универсального взаимодействия, определяемая прежде всего диэлектрической проницаемостью ϵ растворителя [1, 2]. Из всех типов равновесных процессов в растворах соотносительное влияние указанных факторов наименее изучено для процесса образования продуктов присоединения:



где A — электроноакцептор; D — электронодонор.

В средах со специфической сольватацией в действительности протекают процессы



где S — индивидуальный сольватирующий растворитель либо сольватирующий активный компонент смешанного растворителя.

Таким образом, сколько-нибудь полное термодинамическое описание донорно-акцепторного (кислотно-основного) взаимодействия в растворе, а также определение термодинамических характеристик основного процесса (1) может быть достигнуто лишь при независимом определении термодинамических характеристик равновесий (2) — (4). Однако в литературе, посвященной влиянию растворителя на термодинамику равновесных процессов, подобные вопросы не рассматривались. Решение этой задачи в данной работе приведено на примере взаимодействия *o*-крезола (A) с ДМСО (D) в двойном смешанном растворителе этилацетат (S) — CCl_4 . Второй из компонентов этого смешанного растворителя сольватационно неактивен и введен в систему лишь для изменения ϵ .

Константы равновесия процессов определяли методами ЯМР- и ИК-спектроскопии в температурном интервале 253—298 К на приборах «Tesla BS-497» и UR-20. Раствор приготавливали в боксе 4БП1-ОС в атмосфере сухого воздуха. Концентрация *o*-крезола составляла 2×10^{-2} — $3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, а ДМСО варьировалась в диапазоне $2 \cdot 10^{-2}$ — $6 \cdot 10^{-1}$ моль/л для сред с ϵ , равной 2,23; 2,60; 3,12; 4,30 и 6,02. При выбранных концентрационных условиях *o*-крезол находится в мономерной форме, что следует из анализа зависимости химического сдвига протона и частоты валентного колебания гидроксильной группы *o*-крезола и позволяет освободиться от изучения димер-мономерного равновесия $A_2 \rightleftharpoons 2A$. Изучением ИК-спектров было доказано, что в исследуемой системе равновесие (3) не протекает; это обусловлено высокой донорностью ДМСО и этилацетата. Таким образом, равновесие (4) следует представить в виде



Из совокупности равновесий (1) — (4) видно, что рассчитываемый традиционным методом [3] с помощью ЭВМ по модифицированному методу Пауэлла [4] наблюдаемый химический сдвиг $\delta_{набл}$:

$$\delta_{набл} = \frac{(c_A^0 - c_{AD}) \cdot \delta_A + c_{AD} \cdot \delta_{AD}}{c_A^0}, \quad (5)$$

где c_A^0 — исходная концентрация *o*-крезола; c_{AD} — концентрация комплекса; δ_A и δ_{AD} — химические сдвиги мономера и комплекса соответственно — есть ничто иное, как средневзвешенный химический сдвиг, обусловленный одновременным протеканием процессов (1) и (2):

$$\delta_{\text{набл}} = \frac{(c_A^0 - c_{AD} - c_{AS})\delta_A + c_{AD} \cdot \delta_{AD} + c_{AS} \cdot \delta_{AS}}{c_A^0}, \quad (6)$$

где c_{AS} и δ_{AS} — концентрация и химический сдвиг комплекса *o*-крезол — этилацетат соответственно. Таким образом, константа равновесия, рассчитанная традиционным методом [3]:

$$K_{AD}^{\text{ЯМР}} = \frac{c_{AD}}{(c_A^0 - c_{AD})(c_D^0 - c_{AD})}, \quad (7)$$

отражает одновременное протекание процессов (1) и (2), а истинная константа равновесия процесса (1) определяется по выражению

$$K_{AD} = \frac{c_{AD}}{(c_A^0 - c_{AD} - c_{AS})(c_D^0 - c_{AD})}. \quad (8)$$

Рассчитанные традиционным методом $K_{AD}^{\text{ЯМР}}$ как функция $1/\epsilon$ приведены на рисунке. Для разделения эффектов, вносимых каждым из этих равновесий, необходимо определить константы равновесия какой-либо одной стадии. С этой целью по измеренным интенсивностям поглощения в ИК-спектрах полосы мономера *o*-крезола в двойном смешанном растворителе этилацетат — CCl_4 были найдены константы равновесия процесса (2):

$$K_{AS} = \frac{c_{AS}}{c_A \cdot c_S}. \quad (9)$$

При всех температурах соблюдается хорошо выраженная прямолинейная зависимость $\ln K$ от обратной величины ϵ :

$$\ln K = a + b/\epsilon, \quad (10)$$

(коэффициенты a и b для равновесия (2) приведены в табл. 1).

Из табл. 1 видно, что константы равновесия процесса специфической сольватации акцептора (образования продуктов присоединения через Н-связь) закономерно увеличиваются с увеличением ϵ , что связано с облегчением процесса переноса протона. Совместное решение уравнений (6), (8) и (9) позволяет рассчитать истинные константы равновесия процесса (1), также описываемые уравнением (10) с коэффициентами a и b .

Для процесса сольватации акцептора и для случая образования продукта присоединения AD K_{AD} закономерно увеличивается с увеличением ϵ . Полученные комбинированием равновесий данные позволяют рассчитать константы равновесия процесса (4а) (см. табл. 1). Отсутствие прямолинейной зависимости $\ln K_{AD}^{\text{ЯМР}}$, рассчитанной по имею-

Таблица 1
Коэффициенты уравнения (10) для равновесий (1), (2) и (4)

Т, К	$\ln K_{AD}$		$\ln K_{AS}$		$\ln K_{ПС}$	
	a	$-b$	a	$-b$	a	$-b$
263	11,44	12,07	5,70	7,28	6,31	7,47
273	10,47	10,86	5,33	6,99	5,74	6,68
288	9,69	10,50	4,91	6,90	5,35	6,23
298	9,12	9,97	4,58	6,62	5,08	5,52

щимся в литературе методам, от обратной величины диэлектрической проницаемости связано с неучетом равновесий (2)—(4).

Согласно анализу, приведенному в работе [5], выполнение условия (7) обуславливает прямолинейную зависимость ΔH [кДж/моль] и ΔS [Дж/(моль·К)] от $1/\epsilon$:

$$\Delta H = d + f/\epsilon; \quad (11)$$

$$\Delta S = l + m/\epsilon, \quad (12)$$

коэффициенты которых приведены в табл. 2. Коэффициенты корреляции для всех уравнений типа (10), (11) и (12) были не хуже 0,99.

Поскольку в изученном интервале температур коэффициенты диэлектрической проницаемости компонентов системы весьма незначительны, интегральные характеристики ΔH и ΔS совпадают с температурными составляющими характеристик процесса комплексообразования [5]. Полученная хорошо выраженная прямолинейная зависимость ΔH от ΔS для равновесий (1)—(4):

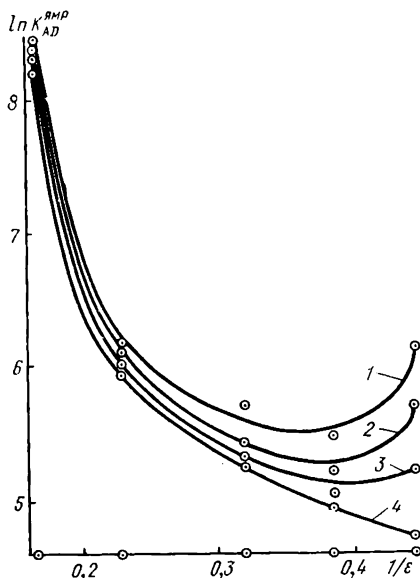
$$\Delta H_{AD} = 0,42\Delta S_{AD} - 11,42; \quad (13)$$

$$\Delta H_{AS} = -0,82\Delta S_{AS} - 46,93; \quad (14)$$

$$\Delta H_{PC} = 0,46\Delta S_{PC} - 6,82 \quad (15)$$

свидетельствует о единой природе механизма взаимодействия для каж-

Зависимость $\ln K_{AD}^{ЯМР}$, рассчитанных по уравнению (7), от обратной величины диэлектрической проницаемости при температурах, К: 1—263; 2—273; 3—288; 4—298.



дого из равновесий на всем интервале изменения состава двойного смешанного растворителя. Обращает на себя внимание различный знак угла наклона прямых, описываемых уравнениями (13) и (14), то есть, если в случае равновесия (1) повышение ϵ ведет к одновременному росту экзотермичности и экзоэнтропийности процесса, то для равновесия (2) рост экзотермичности связан с уменьшением экзоэнтропийности процесса.

Таблица 2
Коэффициенты уравнений (11) и (12) для равновесий

Равновесие	$-d$	l	$-l$	m
(1)	42,59	37,57	74,07	87,39
(2)	20,86	12,09	31,92	-14,55
(4)	25,96	47,09	41,31	101,78

Поскольку множитель при ΔS в уравнениях (13)—(15) — отношение энтальпии к энтропии электростатических взаимодействий, отмеченное обстоятельство объясняется сильным различием дипольных моментов ДМСО и этилацетата (соответственно 4,26 D для ДМСО и 1,74 D для этилацетата [6]) при высокой основности этих соединений.

1. *Фиалков Ю. Я., Житомирский А. Н., Тарасенко Ю. А.* Физическая химия неводных растворов.— Л.: Химия, 1973.—375 с.
2. *Фиалков Ю. Я.* Соотносительное влияние диэлектрической проницаемости и энергии сольватации на термодинамические характеристики равновесий в растворах.— В кн.: Проблемы сольватации и комплексообразования. Иваново: Иванов. хим.-техн. ин-т, 1978, с. 138—146.
3. *Грагеров И. П., Погорельый В. К., Франчук И. Ф.* Водородная связь и быстрый протонный обмен.— Киев: Наук. думка, 1978.—215 с.
4. *Химмельблау Д.* Прикладное нелинейное программирование.— М.: Мир, 1975.—353 с.
5. *Фиалков Ю. Я., Чумак В. Л.* Влияние диэлектрической проницаемости на термодинамические характеристики равновесий в растворах.— Журн. физ. химии, 1979, 53, № 4, с. 885—888.
6. *Осипов О. А., Минкин В. И., Гарновский А. Д.* Справочник по дипольным моментам.— М.: Высш. школа, 1971.—416 с.

Киевский
политехнический институт

Поступила
17.03.83

УДК 541.183

АДСОРБЦИЯ ЖЕЛАТИНЫ НА ПОВЕРХНОСТИ ЧАСТИЦ ПОЛИСТИРОЛА

Н. М. Соболева, А. А. Баран

Исследование адсорбционных слоев биополимеров и структуры их двойных электрических слоев (ДС) на поверхности дисперсных частиц имеет важное значение в связи с изучением строения и функционирования биологических мембран, а также для выяснения механизмов стабилизирующего и флокулирующего действия высокомолекулярных веществ (ВМС) на дисперсные системы. Кроме того, полиэлектролиты, адсорбированные на поверхности частиц строгой геометрической формы (сферы, иглы и др.), являются удобными объектами для количественной проверки существующих теорий электрокинетических явлений, поверхностной проводимости, фильтрации, обратного осмоса и т. п. Наконец, широкое применение белков и иных биополимеров в медицине, фармацевтической, пищевой и других отраслях промышленности также предполагает целесообразность указанных исследований.

Задача наших исследований — определить структуру и свойства адсорбционных слоев биополимеров различной природы на поверхности монодисперсных латексов и осуществить комплексные измерения параметров их двойных электрических слоев. В данной работе приведены результаты изучения адсорбции желатины на поверхности монодисперсных безэмульгаторных полистирольных латексов при различных степенях ионизации макроиона, ионной силы раствора и содержания в системе твердой фазы.

Монодисперсные частицы полистирола диаметром 550 нм получали эмульсионной полимеризацией очищенного стирола в присутствии инициатора $K_2S_2O_8$ при 70° [1]. Латекс очищали длительным диализом до постоянного значения электропроводности интермицеллярной жидкости во внешнем сосуде диализатора. Была использована изоэлектрическая желатина с молекулярной массой $6 \cdot 10^4$, полученная и очищенная по способу, описанному в [2]. По данным потенциометрического титрования ее изоэлектрическая точка соответствует значению рН 4,9.

Об адсорбции желатины судили по разности ее концентрации в растворе до и после контакта с частицами латекса, отделенного от интермицеллярной жидкости центрифугированием. Концентрацию полимера в растворе определяли на спектрофотометре «Spectromom» на длине волны $\lambda = 204$ нм.

На рис. 1 показаны изотермы адсорбции желатины при различных значениях рН системы (3,7 и 5), соответствующих адсорбции положительно и отрицательно заряженных макроионов и нейтральных моле-