

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 2

УДК 678.744:678.01:53

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
КОНФОРМАЦИОННОГО ПЕРЕХОДА В ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ
КИСЛОТЕ ИЗ КРИВЫХ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ**

T. N. Некрасова, A. Г. Габриэлян, O. B. Птицын

В последнее время было показано [1—7], что молекулы полиметакриловой кислоты (ПМАК) в водных растворах претерпевают при ионизации конформационный переход, заключающийся в разрушении локальных компактных структур, существующих в неионизованных молекулах ПМАК в водной среде. Этот переход отражается на кривых потенциометрического титрования ПМАК в виде плато в координатах

$$\text{pH} - \lg \frac{a}{1-a} \text{ от } a$$

(a — степень ионизации ПМАК), что делает кривые титрования ПМАК очень сходными с кривыми титрования поли-*L*-глутаминовой кислоты (ПГК) в области перехода спираль — клубок [2]. В случае ПГК структурированное состояние неионизованной макромолекулы (α -спираль) стабилизировано, как известно, внутримолекулярными водородными связями. Локальные компактные структуры в неионизованных молекулах ПМАК также считали стабилизованными водородными связями [8, 9], однако ими было предложено и аргументировано [5, 10], что структурированное состояние ПМАК стабилизовано преимущественно гидрофобными взаимодействиями между метильными группами ПМАК в водной среде [11, 12].

Как известно, гидрофобные взаимодействия и водородные связи имеют различные термодинамические характеристики — первые усиливаются, а вторые ослабляются с ростом температуры. Поэтому можно ожидать, что температурная зависимость разности свободных энергий ΔF_0 между структурированным и неструктурным состояниями неионизованных макромолекул должна быть существенно различной в ПМАК и ПГК. величина ΔF_0 может быть вычислена из кривых потенциометрического титрования методами, предложенными в [13] и [14] (описание и сопоставление этих методов см. в [2]). Исследование температурной зависимости кривых потенциометрического титрования ПГК [15] показало, что в незаряженных молекулах ПГК теплота перехода спираль — клубок $\Delta H_0 = +1120 \text{ кал/моль}$, а энтропия перехода $\Delta S_0 = +3,43 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$. Таким образом, в незаряженных молекулах ПГК спиральное состояние выгодно энергетически, но невыгодно энтропийно, причем при комнатных температурах энергетическая составляющая превышает энтропийную, так что изменение свободной энергии при разрушении спиральной структуры составляет $\sim 100 \text{ кал/моль}$. Сходные результаты были получены в работе [15] и для поли-*L*-лизина.

В этой работе исследована температурная зависимость кривых потенциометрического титрования ПМАК с целью определения теплоты ΔH_0 и энтропии ΔS_0 разрушения структурированного состояния, существую-

щего в незаряженных молекулах ПМАК. Для сравнения получены некоторые данные о температурной зависимости кривых титрования ПГК, а также полиакриловой кислоты (ПАК), в которой ионизация макромолекулы не сопровождается конформационным переходом.

Экспериментальная часть

Титрование проводили в термостатированной ячейке на pH-метре ЛПУ-01 со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Чувствительность прибора $\sim 0,01$ pH, погрешность не превышала $\pm 0,04$ pH. При титровании растворов при температурах

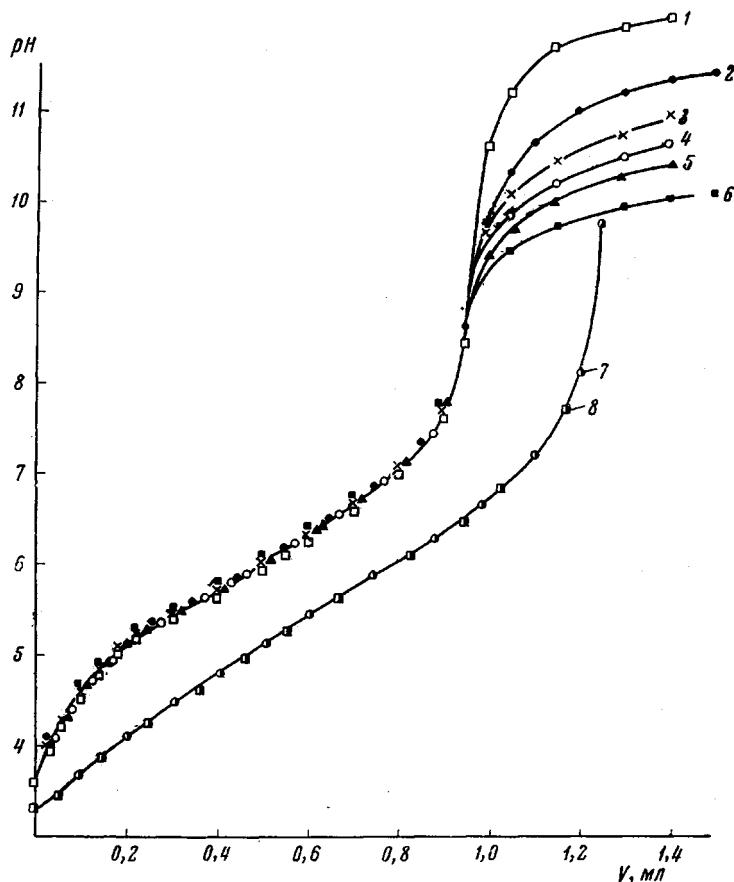


Рис. 1. Кривые потенциометрического титрования ПМАК и ПАК при различных температурах ($^{\circ}$ С):

1 — 5; 2 — 23; 3 — 38,5; 4 — 45, 5 — 55, 6 — 65 $^{\circ}$; 7, 8 — кривая титрования ПАК при 20 $^{\circ}$ (7) и 45 $^{\circ}$ (8). По оси абсцисс отложен объем добавленной щелочи

ниже комнатной использовали электроды из стекла марки ННТ, а при комнатной и более высокой — из стекла НСТ. Исследовали растворы с концентрацией полимера 0,01 н. в водном растворе 0,1 н. NaCl. Способ получения ПМАК и ПАК описан в работе [6]. Были изучены фракции ПМАК с молекулярным весом $M = 160\,000$ и фракция ПАК с $M = 880\,000$. Образец поли-L-глутаминовой кислоты (в виде натриевой соли) с $M = 84\,000$ был любезно предоставлен нам профессором Г. Фасманом.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кривые потенциометрического титрования ПМАК в 0,1 н. водном растворе NaCl при шести температурах в интервале от 5 до 65 $^{\circ}$, а на рис. 2 приведены те же кривые, перестроенные в коорди-

натах $\text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от α в более широком интервале температур. Из

рис. 1 и 2 видно, что при температурах от 23 до 55° экспериментальные точки ложатся на единую кривую, а точки при 5 и 65–75° отклоняются

от этой кривой соответственно вниз или вверх на величины, лежащие на грани точности эксперимента. Таким образом, кривые титрования ПМАК практически не зависят от температуры. Это же имеет место и для ПАК (рис. 1). Напротив, в случае ПГК кривые титрования оказываются существенно зависящими от температуры (рис. 3) *.

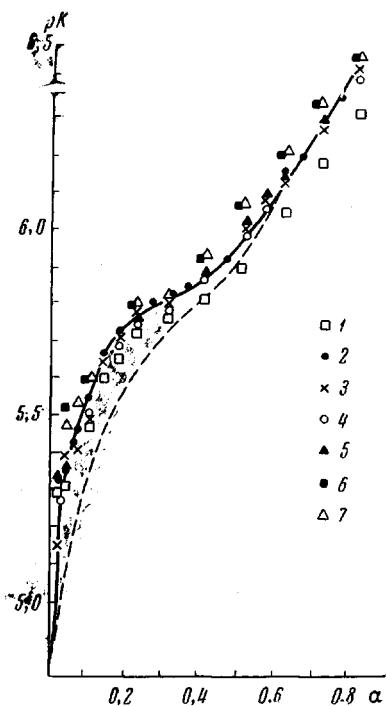


Рис. 2

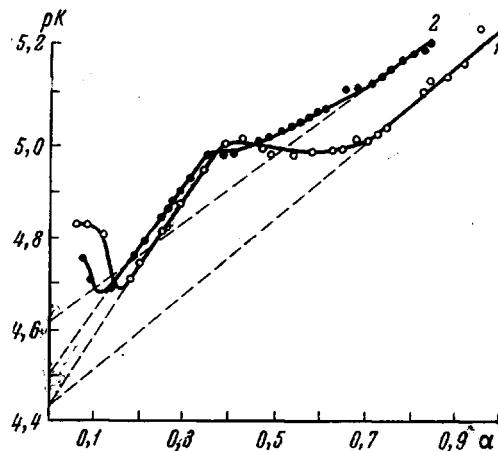


Рис. 3

Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования ПМАК, перестроенные в координатах $\text{pK} = \text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от α

Сплошная кривая проведена через экспериментальные точки, полученные при 23–55°. Пунктиром обозначена экстраполированная в область малых степеней нейтрализации кривая титрования клубка (для 23–55°)

1 – 5; 2 – 23; 3 – 36,5; 4 – 45; 5 – 55; 6 – 65; 7 – 75°

Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования ПГК в координатах $\text{pK} = \text{pH} - \lg \alpha / (1 - \alpha)$ от α . Пунктиром обозначены экстраполированные в область малых степеней нейтрализации кривые титрования клубка и спирали. 1 – 22; 2 – 55°

Изменение свободной энергии при разрушении структуры в неионизованной макромолекуле, согласно [10], равно

$$\Delta F_0 = 2,3RT \int_0^1 (\text{pH} - \text{pH}_{\text{кл}}) da = 2,3RT \int_0^1 (\text{pK} - \text{pK}_{\text{кл}}) da, \quad (1)$$

где

$$\text{pK} \equiv \text{pH} - \lg \frac{\alpha}{1-\alpha}.$$

* Кривые титрования ПГК, полученные в нашей работе, и их температурная зависимость несколько отличаются от соответствующих данных работы [15]. Так при комнатной температуре наша кривая, совпадающая с кривой, полученной в работе [14], идет на 0,2 pH ниже кривой Германса [15]. Ранее полученная нами [2] кривая титрования для другого образца ПГК совпадает с кривой Германса. Однако эти небольшие различия, отражающие, возможно, различия в исследованных образцах, не сказываются на получаемых значениях ΔF_0 (см. ниже).

Правая часть этого уравнения представляет собой разность изменений свободной энергии при ионизации реальной макромолекулы (в которой ионизация сопровождается конформационным переходом) и при ионизации гипотетической цепи, в которой при всех степенях ионизации отсутствует структура. Величина $\Delta F_0 / 2,3RT$ равна площади, ограниченной экспериментальной кривой $pK(a)$ (область титрования структурированной молекулы и область перехода) и экстраполированной кривой $pK_{\text{кл}}(a)$, соответствующей титрованию макромолекулы, находящейся при всех a в

форме клубка (рис. 2 и 3). В ряде случаев экстраполяция кривой титрования клубка в область малых a линейна (например, для ПГК при ионных силах, больших 0,1 [14]). В случае ПМАК эта экстраполяция нелинейна, и определение ΔF_0 затруднительно. Лойт и Мандель [1] предложили метод экстраполяции $pK_{\text{кл}}(a)$ для ПМАК в область малых a , используя обобщенное уравнение Гендерсона — Хассельбаха:

$$pH = pK' + n \lg \frac{a}{1-a}, \quad (2)$$

Рис. 4. Зависимость изменения свободной энергии перехода от температуры для ПМК (1) и ПГК (2, 3); данные (2) взяты из работы [15]; данные (3) получены в этой работе

литах, дает линейную зависимость между pH и $\lg \frac{a}{1-a}$ в широком

интервале значений a [16—18]. Для ПМАК прямолинейная зависимость наблюдается в областях титрования структурированной макромолекулы (малые a) и клубка (большие a) [1]. Экстраполяция прямой $pH = pK' + n \lg \frac{a}{1-a}$ для клубка в область малых a дает кривую титрования $pH_{\text{кл}}(a)$ для гипотетической цепи, находящейся при всех a в клубкообразном состоянии. Полученные значения интеграла $\int_0^1 (pK - pK_{\text{кл}}) d\alpha$, равные $\Delta F_0 / 2,3RT$, приведены в таблице.

Из таблицы видно, что отношение $\Delta F_0 / 2,3RT$ в ПМАК практически не зависит от температуры, а в ПГК существенно уменьшается с ростом температуры [15]. Значения ΔF_0 (таблица и рис. 4) для ПМАК и ПГК вычислены из $\Delta F_0 / 2,3RT$ (таблица) *. Для сравнения на рис. 4 приведены также значения ΔF_0 для ПГК при различных температурах, определенные в работе [15] при той же ионной силе раствора.

Основной результат этой работы — доказательство того, что разность свободных энергий ΔF_0 структурированного и клубкообразного состояния неионизованных молекул ПМАК пропорциональна абсолютной температуре ($\Delta F_0 / RT$ не зависит от температуры). Это означает, что увеличение свободной энергии при разрушении структуры в неионизованных молекулах ПМАК в водной среде практически целиком обусловлено уменьшением энтропии ($\Delta S_0 = -0,27 \text{ кал/моль}\cdot\text{град}$; $\Delta H_0 = 30 \text{ кал/моль}$). Ука-

* Полученные нами значения ΔF_0 для ПМАК и ПГК при ионной силе 0,1 моль NaCl и комнатной температуре практически совпадают со значениями, полученными другими авторами: для ПМАК $\Delta F_0 = 108 \text{ кал/моль}$ [1], для ПГК $\Delta F_0 = 160 \text{ кал/моль}$ [14], 105 кал/моль [15], 130 кал/моль [19].

занное явление противоположно явлению, имеющему место для случая ПГК и поли-*L*-лизина, где приблизительно то же значение ΔF_0 при комнатной температуре (~ 100 кал/моль) представляет собой разность двух больших величин (ΔH_0 и ΔS_0), почти компенсирующих друг друга. Таким образом, если в водных растворах ПГК и поли-*L*-лизина разрушение структуры резко выгодно энтропийно, но невыгодно энергетически, то в случае водных растворов ПМАК разрушение структуры не приводит к сколько-нибудь заметному изменению энергии системы, но понижает ее энтропию.

Так как внутримолекулярная энтропия цепи при разрушении структуры, очевидно, должна повышаться, то этот результат может означать лишь, что разрушение структуры молекул ПМАК приводит к структурированию растворителя (воды). Это как раз то, что можно было ожидать, исходя из гипотезы о гидрофобных взаимодействиях: замена контактов углеводород — углеводород на контакты углеводород — вода, как известно, приводит к дополнительному структурированию воды [20]. Этим же объясняется практическое равенство нулю теплоты перехода в ПМАК — увеличение внутримолекулярной энергии при разрушении структуры молекул ПМАК компенсируется понижением энергии воды при ее структурировании. Таким образом, полученные нами результаты по термодинамическим характеристикам конформационного перехода в молекулах ПМАК подтверждают гипотезу о том, что структура молекул ПМАК обусловлена не водородными связями, а гидрофобными взаимодействиями.

Выходы

1. Из кривых потенциометрического титрования полиметакриловой кислоты при различных температурах определено изменение свободной энергии, энтропии и энталпии при конформационном переходе в нейонизованных молекулах ПМАК.

2. Полученные результаты подтверждают гипотезу о том, что структурированное состояние молекул ПМАК определяется в основном гидрофобными взаимодействиями.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
25 I 1967

Примечание при корректуре.

В недавно появившейся работе Манделя с сотр., J. Phys., Chem., 71, 603, 1967 также исследовалась температурная зависимость кривых потенциометрического титрования ПМАК, однако их данные относились к растворам ПМАК либо в чистой воде, либо в $2,8 \cdot 10^{-3} M$ $NaNO_3$, тогда как наши данные были получены при значительно более высокой ионной силе ($0,1 M$ $NaCl$). В их случае кривые титрования при 5 и 50° заметно отличаются друг от друга, что приводит к $\Delta H_0 \approx +300$ кал/моль и $\Delta S_0 = +0,44$ кал/моль·град. Близкие значения ΔH_0 и ΔS_0 были получены недавно и нами из температурной зависимости кривых титрования растворов ПМАК в чистой воде. С нашей точки зрения этот результат никак не противоречит предположению о решающей роли гидрофобных взаимодействий в стабилизации структуры ПМАК.

Действительно, как отмечалось выше, в растворе в $0,1 M$ $NaCl$ происходит компенсация вкладов макромолекулы и воды в энергетический член, а в энтропийном члене вклад, обусловленный структурированием воды, перевешивает. Уменьшение ионной силы, как известно, ослабляет гидрофобные взаимодействия, что и приводит к наблюдаемому изменению величин ΔH_0 и ΔS_0 до положительных значений, существенно меньших соответствующих значений для ПГК.

Значения $\Delta F_0/2,3RT$ и ΔF_0
для ПМАК и ПГК при различ-
ных температурах

Темпера- тура, $^{\circ}$ C	$\frac{\Delta F}{2,3RT}$	ΔF_0 , кал/моль
ПМАК		
5	0,0844	108
23	0,0807	111
35	0,0807	115
45	0,0807	119
55	0,0807	122
65	0,0823	124
75	0,0823	132
ПГК		
22	0,098	133
55	0,017	24

ЛИТЕРАТУРА

1. J. C. Leyte, M. Mandel, J. Polymer Sci., A2, 1879, 1964.
2. Т. Н. Некрасова, Е. В. Ануфриева, А. М. Ельяшевич, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 7, 913, 1965.
3. M. Nagasawa, T. Murase, K. Kondo, J. Phys. Chem., 69, 4005, 1965.
4. G. Bagoli, V. Crescenzi, F. Quadrifoglio, Ric. sci., 35 (II — A), 393, 1965.
5. Е. В. Ануфриева, Т. М. Бирштейн, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, стр. 468.
6. Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, М. С. Шиканова, Там же, стр. 627.
7. A. J. Michaeli, Тезисы докл. на XIV научн. конференции Ин-та высокомолекулярных соединений, 1967.
8. A. Silbergberg, J. Eliassaf, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 23, 259, 1957.
9. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, К. Л. Болевский, Сб. Карбоцепные высокомолекулярные соединения, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 26.
10. Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, Высокомолек. соед., 7, 372, 1965.
11. J. Eliassaf, J. Polymer Sci., B3, 767, 1965.
12. M. Mandel, M. G. Stadhoudor, Makromolek. Chem., 80, 141, 1964.
13. B. H. Zimm, S. A. Rice, Molec. Phys., 3, 391, 1960.
14. M. Nagasawa, A. Holtzer, J. Amer. Chem. Soc., 86, 538, 1964.
15. J. Jr. Hermans, J. Phys. Chem., 70, 510, 1966.
16. A. Katchalsky, P. Spitnik, J. Polymer Sci., 2, 432, 1947.
17. H. A. Strobel, R. W. Gable, J. Amer. Chem. Soc., 76, 5911, 1954.
18. S. Fisher, R. Kunin, J. Phys. Chem., 60, 1030, 1956.
19. W. G. Miller, R. E. Nylund, J. Amer. Chem. Soc., 87, 3542, 1965.
20. H. A. Scheraga, Ann. N. Y. Acad. Sci., 125, 253, 1965.

DETERMINATION OF THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF CONFORMATION TRANSITION IN POLYMETHACRYLIC ACID FROM POTENTIOMETRIC TITRATION CURVES

T. N. Nekrasova, A. G. Gabritelyan, O. B. Ptitsyn

Summary

From temperature dependence of potentiometric curves for polymethacrylic acid in 0,1 N aqueous NaCl solution free energy of transition in nonionized form has been determined. ΔF_0 is proportional to absolute temperature thus decay of compact structure is accompanied by entropy decrease. It may be accounted for water structuration at PMAA stucture decay and corroborates hypothesis on important role of hydrophobic interaction at stabilization of compact structure of PMAA.
