

Полученные дифференциальные спектры комплекса лизоцим – ФАК (тип II), следовательно, могут объясняться ионизацией гидроксильных групп тирозиновых остатков лизоцима [11] при связывании с ФАК. Термодинамически этот факт обусловливает очень сильное изменение энтропии системы.

Приносим глубокую благодарность Н. А. Кравченко за предоставленный субстрат *Micrococcus lysodeikticus*.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
7 VI 1971

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Nihoul, L. Massart, G. van Heel, Arch. Intern. Pharmacodynamic, 88, 123, 1951; Chem. Abstrs, 46, 1613, 1952.
2. D. Cattan, D. Bourgois, M. Yoly, Bull. Soc. Chim. Biol., 50, 409, 1968.
3. I. A. Rupley, V. Gates, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 57, 496, 1967.
4. И. А. Черкасов, Н. А. Кравченко, Молек. биол., 1, 381, 1967.
5. T. Imoto, K. Hayashi, M. Funatsu, J. Biochem., 64, 387, 1968.
6. A. L. N. Prasad, G. Litwack, Analyt. Biochem., 6, 328, 1963.
7. R. C. Davies, A. Neuberger, B. M. Wilson, Biochem. Biophys. Acta, 178, 294, 1969.
8. В. А. Яковлев, Кинетика ферментативного катализа, «Наука», 1965.
9. I. A. Rupley, L. Butler, M. Gerring, F. J. Hartdegen, R. Pecoraro, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 57, 1088, 1967.
10. D. B. Wetlauffer, Advances Protein Chem., 17, 303, 1962.
11. T. Tojo, K. Nagamuchi, M. Imanishi, T. Amano, J. Biochem., 60, 538, 1966.

УДК 541.64:547.333

### ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ КОМПЛЕКСОНЫ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ВИНИЛАМИНА

*Л. И. Тихонова, О. И. Самойлова, Е. Ф. Панарин,  
В. Г. Яшунский*

В настоящее время изучено большое число мономерных комплексонов различного строения – производных  $\alpha$ -аминоуксусных кислот, обладающих способностью образовывать прочные водорастворимые комплексы со многими катионами металлов. Не меньший интерес представляют комплексы на полимерной основе. Однако описанные в литературе высокомолекулярные полиаминополиуксусные кислоты, в основном ионообменные смолы [1, 2], плохо растворимы в воде, что может ограничить их применение.

С целью получения водорастворимых полимерных комплексообразователей нами осуществлен синтез двух производных иминодиуксусной кислоты на основе сополимеров виниламина (ВА) и винилпирролидона (ВП) с мольным соотношением ВА : ВП = 1 : 1,  $M \approx 4000$  (комплексон I) и 100 000 (комплексон II). Потенциометрическим методом при ионной силе 0,1 ( $\text{NaNO}_3$ ) и 20° изучены их кислотно-основные свойства и определены константы диссоциации.

#### Экспериментальная часть

Комплексоны I и II синтезированы обработкой исходных сополимеров ВП и ВА [3] избыткомmonoхлоруксусной кислоты в щелочной среде при 80–90°. Выделение комплексонов проводили электродиализом с мембранными МА-40 и МК-40 при рабочем напряжении 70 в. Из 8,52 г сополимера получено 9,25 г комплексона I, из того же количества сополимера синтезировано 8,8 г комплексона II. Каждый комплексон содержал одну молекулу кристаллизационной воды.

Найдено, %: для I С 50,24; Н 7,22; для II С 50,35; Н 6,97.  $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Вычислено, %: С 50,0; Н 7,0.

Потенциометрическое титрование проводили на pH-метре ЛПУ-01 под азотом с предварительно прокалиброванными стеклянным и каломельным электродами. Все вещества очищали перекристаллизацией;  $\text{NaOH}$  (х.ч.) освобождали от  $\text{CO}_2$ . Титровали водные растворы полимерных кислот ( $2 \cdot 10^{-3}$  и  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л) в 0,1 моль/л  $\text{NaNO}_3$  0,1 н. раствором  $\text{NaOH}$  в 0,1 моль/л  $\text{NaNO}_3$ . В первой области нейтрализации титровали обычным способом, во второй – по методике «ступенчатого титрования», т. е. после каждого добавления щелочи растворы перемешивали в течение 3–5 дней до установления равновесия [4].

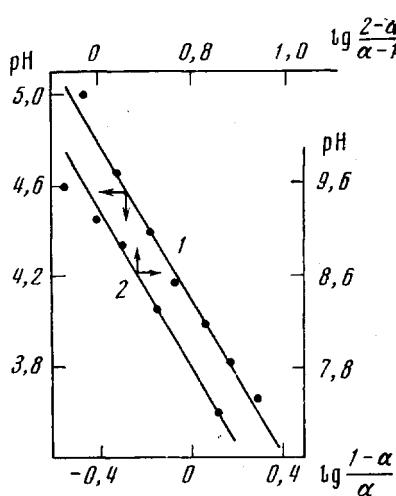
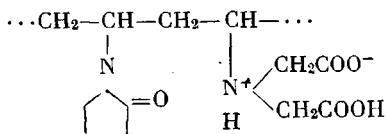
Таблица 1

## Константы диссоциации комплексонов I и II

Комплексон I							Комплексон II								
$\alpha$	pH	$K_1 \cdot 10^4$ , моль/л	$K_2 \cdot 10^9$ , моль/л	вариант 1		вариант 2	$\alpha$	pH	$K_1 \cdot 10^4$ , моль/л	$K_2 \cdot 10^9$ , моль/л	вариант 1		вариант 2		
				$K_{a_1} \cdot 10^8$ , моль/л	$K_{a_2} \cdot 10^9$ , моль/л						$K_{a_1} \cdot 10^8$ , моль/л	$K_{a_2} \cdot 10^9$ , моль/л			
0,0603	3,23	1,61		3,16		5,07		0,0603	3,28	1,22		2,27		5,19	
0,1328	3,32	1,63		4,85		4,62		0,1328	3,36	1,41		4,21		4,66	
0,1996	3,42	1,59		6,05		4,38		0,3341	3,65	1,40		7,27		4,13	
0,4017	3,82	1,18		6,81		4,10		0,4696	3,92	1,20		7,63		4,01	
0,5877	4,17	0,85		5,85		4,07		0,6061	4,27	0,88		6,52		3,97	
0,6748	4,67	0,45		3,53		4,12		0,7436	4,79	0,47		3,97		4,05	
0,8128	5,42	0,17		1,47		4,40		0,8823	5,69	0,15		1,40		4,29	
0,9520	6,45	0,07		0,67		4,35		0,9520	6,23	0,17		1,70		4,15	
1,0922	7,38		4,27		4,54		9,07	1,0922	7,30		5,08		5,48		9,17
1,2385	8,32		1,46		1,69		9,20	1,2385	8,06		2,65		3,18		9,03
1,3759	8,89		0,78		0,97		9,26	1,3759	8,62		1,43		1,91		9,03
1,5193	9,31		0,52		0,69		9,25	1,5193	9,08		0,88		1,27		9,02
1,6638	9,58		0,49		0,70		9,08	1,6638	9,34		0,89		1,39		8,78
1,8092	9,82		0,57		0,86		8,75	1,8092	9,45		0,14		2,38		8,27
1,9558	9,93		1,69		2,71		7,66	1,9558	9,65		0,37		6,68		7,04

## Результаты и их обсуждение

Полученные комплексоны I и II представляют собой мелкокристаллические вещества светло-желтого цвета, в которых практически не определяются свободные аминогруппы. На основании данных элементного анализа, характера кривых потенциометрического титрования, а также скорости установления равновесия реакции нейтрализации (в первой области равновесие устанавливается практически мгновенно, во второй — в течение 3–5 дней) полученным соединениям приписано строение иминодиуксусных производных



Зависимость  $\lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$  (1) и  $\lg \frac{2-\alpha}{\alpha-1}$  (2) от pH для комплекса I

рассчитаны константы диссоциации ( $K_{a_1}$  и  $K_{a_2}$ ) в двух вариантах: вариант 1 — по методу Бьер-Румма и Шварценбаха [5, 6] и вариант 2 — по модифицированным уравнениям Хендersonа — Хассельбаха

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_1} - n' \lg \frac{1-\alpha}{\alpha}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_{a_2} - n'' \lg \frac{2-\alpha}{\alpha-1}$$

В первом варианте расчеты проведены по формулам [7]

$$K_{a_1} = K_1 \cdot Z^{n'-1}; \quad K_{a_2} = K_2 Z^{n''-1},$$

где

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]}; \quad K_2 = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}, \quad Z — \text{заряд на элементарной ячейке},$$

за который принимают отношение концентраций заряженных и незаряженных групп,  $\alpha$  — степень нейтрализации,  $n'$  и  $n''$  — коэффициенты, которые вычислены из рисунка. Полученные результаты представлены в табл. 1, 2, при этом в табл. 1 приведены данные одного титрования, а в табл. 2 — средние величины констант диссоциации, определенных из трех-четырех параллельных титрований; для сравнения в табл. 2 приведены константы диссоциации аналогов мономерной  $\beta$ -фенилэтилиминодиуксусной кислоты, вычисленные нами, и смолы дауэкс А-1, содержащей иминодиуксусные группы.

Из полученных результатов следует, что значения констант  $\text{p}K_{a_1}$  и  $\text{p}K_{a_2}$  близки к соответствующим величинам мономерных иминодиуксусных кислот. Большая величина первой константы может быть объяснена или наличием водородных связей между незаряженными карбоксильными группами [8], или непрерывным изменением потенциала на полимерной цепи

[4]. Комплексоны I и II имеют строение бетаинов аналогично мономерным соединениям, поскольку значения  $pK_a$ , малы, а порядок величин  $pK_a$  достаточно четко отражает отщепление бетаинового протона. Интересно, что константы  $pK_a$  и  $pK_{a_2}$  мало отличаются от констант смолы дауэкс A-1, содержащей иминодиуксусные группировки.

Необходимо отметить, что близкие значения констант диссоциации комплексонов I и II обусловлены, очевидно, одинаковым составом и строением элементарных звеньев. Степень полимеризации на величины констант не влияет.

Таблица 2  
Средние величины констант диссоциации комплексонов

Комплексон	$n'$	$n''$	$pK_{a_1}$	$pK_{a_2}$
I	1,60	1,75	$4,18 \pm 0,03$	$9,1 \pm 0,1$
II	1,60	1,88	$4,09 \pm 0,03$	$9,0 \pm 0,1$
Смола дауэкс A-1	—	—	$2,77 - 2,92$	$8,55(1,11)$
β-Фенилэтилиминодиуксусная кислота	—	—	2,66	9,18

Особенности кислотно-основных свойств комплексонов I и II по сравнению с мономерными аналогами проявляются во влиянии заряда или степени нейтрализации на величины констант диссоциации [4, 7, 9, 10]. Приведенные в табл. 1 данные позволяют сделать вывод, что значения  $pK_a$  и  $pK_{a_2}$  для обеих полимерных иминодиуксусных кислот мало изменяются в зависимости от этого параметра. Так, величины  $pK_a$ , практически постоянны в пределах  $Z=0,2-0,7$ , а в краевых областях ( $Z=0,0-0,2$  и  $0,7-1,0$ ) несколько увеличиваются. Константы  $pK_{a_2}$ , также практически постоянны в интервалах  $Z=1,1-1,7$ , в области  $Z=1,0-1,1$  несколько увеличиваются, а при  $Z=1,7-2,0$  значительно уменьшаются. Такие изменения констант в краевых областях, по-видимому, могут быть связаны с тем, что в данных интервалах ограничено применение концепций Бьеерума и уравнений Хендерсона — Хассельбаха вследствие сильных взаимодействий соседних полимерных групп. Малое варьирование констант диссоциации в зависимости от заряда, вероятно, объясняется наличием стерических факторов. Это согласуется с данными для различных полимерных кислот [4, 7, 9, 10, 11].

Институт биофизики  
МЗ СССР

Поступила в редакцию  
9 III 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Херинг, Хелатообразующие ионообменники, «Мир», 1971.
2. С. С. Скороходов, А. А. Ваншнейдт, Высокомолек. соед., 2, 1405, 1960.
3. Е. Ф. Панафин, С. Н. Ушаков, Хим.-фарм. ж., 5, 28, 1968.
4. G. K. Hoeschelle, J. B. Andelman, H. P. Gregor, J. Phys. Chem., 62, 1239, 1958.
5. G. Schwarzenbach, Helv. chim. acta, 38, 1147, 1955.
6. Я. Бьеерум, Образование аминов металлов в водном растворе. Теория обратимых ступенчатых реакций, Изд-во иностр. лит., 1961.
7. H. P. Gregor, L. B. Luttinger, E. M. Loeb, J. Phys. Chem., 59, 34, 1955.
8. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1964.
9. M. T. Teyssie, R. Teyssie, J. Polymer Sci., 1, 253, 1961.
10. П. Тисси, Химия и технол. полимеров, 1966, № 9, 3.
11. J. Krasnег, J. A. Marinsky, J. Phys. Chem., 67, 2559, 1963.