

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 541.64:532.6

© 1990 г. В. А. Кабанов, А. Б. Зезин, В. Б. Рогачева,
В. А. Превыш, А. М. Чупятов

**АКТИВНЫЙ ТРАНСПОРТ ПОЛИКАТИОНОВ ЧЕРЕЗ СПИТУЮ
ПОЛИАНИОННУЮ МЕМБРАНУ**

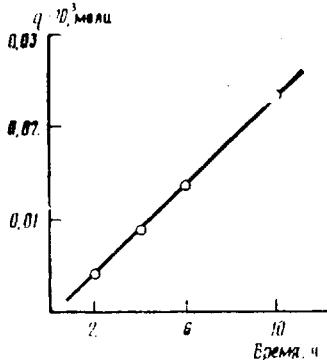
Обнаружено, что через мембрану, полученную из полиэлектролитного комплекса сетчатой полиакриловой кислоты и линейного поликатиона, можно осуществить активный транспорт поликатионов, задавая в мембране градиент pH, или связывая поликатион в приемной ячейке в более стабильный поликомплекс с сульфосодержащим полианионом.

Мы обнаружили, что через мембрану, полученную из слабо спицкой полиакриловой кислоты (ПАК), можно осуществить активный транспорт поли-N,N-диметиламиноэтилметакрилата (ПДМАЭМ), задав в ней градиент pH.

Эксперимент был поставлен следующим образом. Образец гидрогеля спицкой ПАК погружали в раствор солянокислой соли ПДМАЭМ при $\text{pH} \approx 5$. При этом, согласно работам [1, 2], на внешней поверхности геля образуется постепенно утолщающийся слой интерполиэлектролитного комплекса (ПЭК) ПАК – ПДМАЭМ. Время контакта геля с раствором подбирали так, чтобы получить слой ПЭК толщиной в равновесно набухшем состоянии ~ 1 мм. Этот слой в виде цепочки отделяли от исходного гидрогеля ПАК и в дальнейшем использовали в качестве разделительной мембранны. Мембрана отделяет водный раствор ПДМАЭМ·HCl, помещенный в первую ячейку, от заполненной водой второй ячейки.

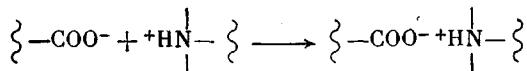
Если значения pH в обеих ячейках одинаковы, перенос линейных поликатионов через мембрану не происходит. Последнее хорошо согласуется с данными о непроницаемости пленок ПЭК для высокомолекулярных веществ [3, 4]. Однако, если в первой ячейке создать и поддерживать $\text{pH} \approx 5-6$, а во второй ячейке $\text{pH} \geq 11$, то ПДМАЭМ переходит из первой ячейки во вторую. Скорость переноса определяли, периодически измеряя концентрацию полиамина в обеих ячейках методом потенциометрического титрования. При этом из первой ячейки отбирали пробы, а раствор во второй ячейке полностью заменяли раствором NaOH. На рисунке представлены результаты эксперимента, из которых следует, что скорость переноса ПДМАЭМ через поликомплексную мембрану в условиях практически постоянного градиента концентрации составляет $\sim 10^{-6}$ осново-моль/ $\text{см}^2 \cdot \text{ч}$ при 20° . Перенос осуществляется и в том случае, если исходная концентрация ПДМАЭМ во второй ячейке совпадает или даже превышает концентрацию ПДМАЭМ в первой ячейке, что, собственно говоря, и служит доказательством активного трансмембранных транспорта поликатиона в изученной системе.

Известно, что ПЭК, образованный сетчатой ПАК и линейным



Зависимость от времени количества ПДМАЭМ q , перенесенного через мембрану из полизелектролитного комплекса ПАК – ПДМАЭМ. Исходная концентрация ПДМАЭМ в первой ячейке 0,025 основомоль/л. $M_{\text{ПДМАЭМ}} = 10^5$; 20°

ПДМАЭМ, устойчив в интервале рН раствора 3–10. При $\text{pH} > 10$ он кооперативно диссоциирует с выделением поликатиона в окружающий раствор [1]. Следовательно, при установившемся потоке ПДМАЭМ поверхность мембранны и ее приповерхностный слой в первой ячейке представляет собой ПЭК, состав которого поддерживается постоянным за счет поступления поликатиона из слабокислого раствора. Иными словами, на поверхности мембранны в первой ячейке происходит интерполиэлектролитная реакция соединения



В то же время в приповерхностном слое мембранны во второй ячейке ПЭК диссоциирует и ПДМАЭМ выделяется в окружающий щелочной раствор



Таким образом, источником энергии для активного транспорта фактически служит реакция нейтрализации. Молекулярный механизм продвижения ПДМАЭМ в мемbrane предложен и рассмотрен в работе [2].

Другой вариант активного транспорта линейных поликатионов через ту же мембранны в отсутствие градиента рН основан на использовании конкурентных взаимодействий в трехкомпонентных полизелектролитных системах. Мы обнаружили, что ПДМАЭМ·HCl и поли-N-этил-4-винилпирдиний бромид переходят из первой ячейки через мембранны во вторую, заполненную водным раствором полистиролсульфоната натрия. При этом во второй ячейке накапливается ПЭК поликатион – полистиролсульфонат. В данном случае перенос поликатионов движим разностью свободных энергий образования ПЭК поликатион – полистиролсульфонат и ПЭК поликатион – сетчатая ПАК. Первые термодинамически более устойчивы. (Показано, что полисульфонатанионы вытесняют линейные карбоксил-содержащие ПЭ из их комплексов с полиаминами [5].)

Полагаем, что обнаруженное явление по сути имеет близкие аналогии с направленным транспортом биополимеров в клеточном матриксе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рогачева В. Б., Превыш В. А., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2120.
2. Кабанов В. А., Зезин А. Б., Рогачева В. Б., Превыш В. А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. № 2. С. 339.
3. Рудман А. Р., Венгерова Н. А., Калюжная Р. И., Эльцефон Б. С., Зезин А. Б. // Хим.-фармацевт. журн. 1979. № 3. С. 82.
4. Bixler H. J., Michaels A. S. // Encyclopedia of Polymer Science and Technology. V. 10. New York; London; Sidney; Toronto, 1969. P. 765.
5. Изумрудов В. А., Бронич Т. К., Зезин А. Б., Кабанов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1224.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступило в редакцию
11.09.89