

УДК 541(64+183.12)

## О СИЛЬНОМ ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РАВНОВЕСИЕ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНОЙ РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ

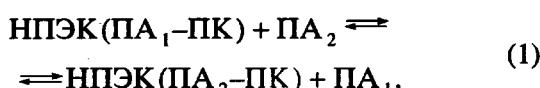
© 1995 г. В. А. Изумрудов, О. Орtega Ортиз, А. Б. Зезин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

119899 Москва, Ленинские горы

Поступило в редакцию 12.04.95 г.

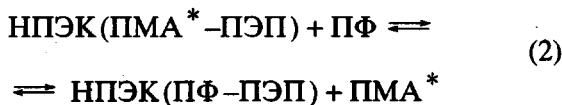
Хорошо известна способность водорастворимых нестехиометрических полиэлектролитных комплексов (НПЭК) принимать участие в интерполиэлектролитной реакции замещения



в которой полианионы  $\text{PA}_1$  и  $\text{PA}_2$  различной химической природы конкурируют за связывание с поликатионом ПК. Изучение подобных модельных реакций позволяет выявлять общие кинетические и термодинамические факторы, ответственные за перестройку и перегруппировки биологически значимых макромолекулярных структур.

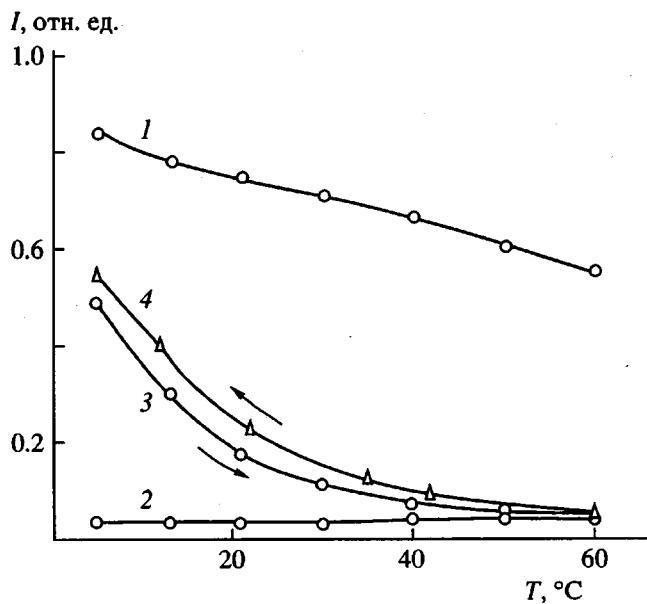
Установлено [1 - 3], что положение равновесия реакции (1) можно контролировать, варьируя концентрацию и природу добавляемых низкомолекулярных солей, а также степень полимеризации полионов.

Мы обнаружили, что важнейшим параметром, определяющим равновесие реакции (1), является температура. Исследовали реакцию



с участием флуоресцентно меченых полиметакрилатных анионов (**ПМА** $^*$ ), полифосфатных анионов (**ПФ**) и поли-*N*-этил-4-винилпиридиниевых катионов (**ПЭП**). Способность пиридиниевых звеньев ПЭП эффективно тушить флуоресценцию ПМА $^*$  [1] позволила следить за протеканием реакции (2) слева-направо по возрастанию интенсивности флуоресценции  $I$ , которую фиксировали с помощью спектрофлуориметра "Jobin Yvon 3CS" (Франция) при длине волн  $\lambda_{\text{возб}} = 342 \text{ нм}$  и  $\lambda_{\text{эм}} = 395 \text{ нм}$ . Использовали образцы ПМА $^*$  ( $\bar{P}_w = 1200$ , 0.08 мол. % пиренильных групп), ПФ ( $\bar{P}_w = 250$ ) и ПЭП ( $\bar{P}_w = 100$ ). НПЭК (ПМА $^*$ -ПЭП) состава  $\varphi = [\text{ПЭП}][\text{ПМА}^*] = 0.33$  (в скобках указаны концентрации звеньев полионов) получали, как описано в работе [1]. Все растворы готовили в 0.1 M NaCl в 0.01 M трис-буфере, pH 9.5.

На рисунке приведены экспериментальные температурные зависимости  $I$  растворов ПМА $^*$  (кривая 1), НПЭК (ПМА $^*$ -ПЭП) (кривая 2) и смеси НПЭК (ПМА $^*$ -ПЭП) с ПФ, полученные в режиме повышения температуры от 4 до 60°C (кривая 3) и понижения температуры (кривая 4). Отсутствие температурной зависимости  $I$  для НПЭК свидетельствует об устойчивости НПЭК в условиях опытов. Рост  $I$  реакционной смеси при понижении температуры указывает на смещение положения равновесия реакции (2) вправо, а из сравнения ее прямой и обратной температурных зависимостей можно сделать вывод об обратном характере этой реакции. Наблюдаемый незначительный гистерезис может быть обусловлен кинетическими причинами (измерения  $I$  про-



Зависимость интенсивности флуоресценции  $I$  растворов ПМА $^*$  (1), НПЭК (ПМА $^*$ -ПЭП) (2) и смеси НПЭК (ПМА $^*$ -ПЭП) с ПФ (3, 4) от температуры. Концентрация звеньев ПФ и ПМА $^*$  в растворах одинакова и составляет  $10^{-3}$  моль/л.

водили через 1 мин после термостатирования образца).

Обнаруженное нами существенное влияние температуры на равновесие интерполиэлектролитной реакции может представлять значительный интерес для понимания, прогнозирования и использования процессов, протекающих в живых системах с участием интерполимерных комплексов и сопровождающихся переносом заряженных биополимеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Изумрудов В.А., Бронич Т.К., Сабурова О.С., Зецин А.Б., Кабанов В.А. // Докл. АН СССР. 1988. Т. 301. № 3. С. 634.
2. Кабанов В.А., Жирякова М.В., Каргов С.И., Зецин А.Б., Изумрудов В.А. // Докл. АН СССР. 1993. Т. 329. № 1. С. 66.
3. Кабанов В.А., Жирякова М.В., Каргов С.И., Зецин А.Б., Изумрудов В.А. // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 6. С. 722.