

набухшего геля. Для достижения равновесия образцы выдерживали при комнатной температуре в воде не менее 48 ч. Набухаемость полученных ПААГ составляла 22 ± 2 г(H₂O)/г(п) (среднее значение из многих определений).

Сорбцию ионов Ni(II) осуществляли не менее 30 мин при комнатной температуре путем взаимодействия равновесного набухшего в воде ПААГ с раствором NiCl₂ определенной концентрации, добавляя по 1 мл раствора NiCl₂ на каждые 10 мг сухого ПААГ в случае негидролизованых образцов. При работе с частично гидролизованными ПААГ, обладающими разной набухаемостью в воде, каждый образец заливали таким объемом раствора NiCl₂, чтобы его равновесная концентрация во всех случаях была одинаковой. Содержание никеля в геле оценивали по его убыли из сорбционного раствора. Концентрацию раствора NiCl₂ определяли титрованием с ЭДТА. Параллельно содержание Ni(II) в геле определяли весовым методом после сжигания Ni(II)/ПААГ в хлорной кислоте и получения комплекса Ni(II) с диметилглиоксимом.

ИК-спектры сухих и набухших в воде ПААГ регистрировали на спектрометре «UR-20». Набухший образец помещали непосредственно между пластинами из NaCl, в случае сухих образцов предварительно готовили их пасту в вазелиновом масле. Спектры приведены на рис. 1.

Гидролиз набухших в воде ПААГ и Ni(II)/ПААГ проводили при комнатной температуре растворами NaOH, концентрация которых составляла 0,05–2,5 М/л из расчета 1 мл раствора NaOH на каждые 10 мг сухого полимера после набухания в воде. Продолжительность гидролиза варьировали от 10 до 30 мин. По окончании гидролиза образцы отмывали водой до pH 6–7, отфильтровывали и взвешивали. Полученные данные представлены на рис. 2.

Влияние концентрации хлорида никеля (0,0005–0,1 М/л) на набухаемость ПААГ и щелочной гидролиз показано в табл. 1 и на рис. 3.

Данные по синерезису ПААГ, гидролизованных растворами NaOH различной концентрации, под влиянием 0,01 М раствора NiCl₂ представлены в табл. 2.

Изменения набухаемости ПААГ в ходе последовательных операций гидролиз – сорбция и сорбция – гидролиз приведены в табл. 3, 4.

Для определения прочности связывания обменно сорбированного NiCl₂ негидролизованным ПААГ никельсодержащий гель промывали водой. Установлено, что при концентрации Ni(II) в фазе геля, равной $2,7 \cdot 10^{-4}$ М/г(п), двукратная промывка практически полностью удаляет

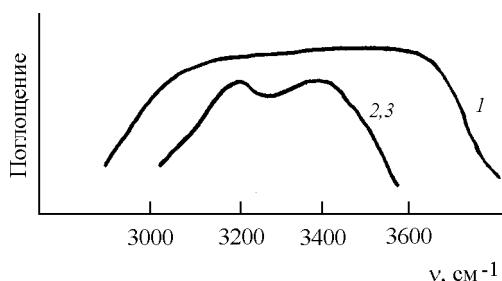


Рис. 1. ИК-спектры ПААГ: 1 – набухший в воде; 2 – воздушно-сухой; 3 – воздушно-сухой после щелочного гидролиза и сорбции ионов никеля

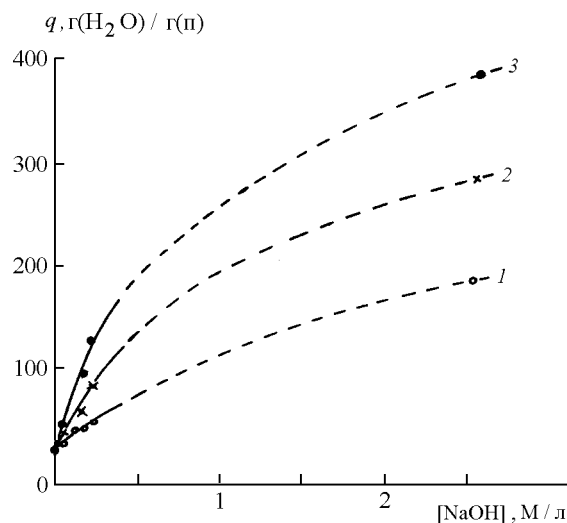


Рис. 2. Зависимость набухаемости ПААГ (q) от концентрации раствора NaOH и продолжительности гидролиза, мин: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30

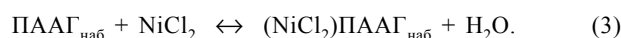
никель из фазы ПААГ. Это подтверждается отсутствием ионов Ni(II) в промывной воде и результатами определения никеля в остатке после сжигания ПААГ.

Обсуждение результатов

Известно, что набухание сетчатых полимеров, к которым относится слабосшитый ПААГ, представляет собой процесс гидратации трехмерной полимерной сетки



а синерезис гидрогеля – обратный набуханию процесс вытеснения связанной полимером воды. Синерезис может вызываться разными причинами, в том числе действием электролитов, находящихся во внешней среде



Движущей силой синерезиса в данном случае является более высокий химический потенциал μ ионов Ni(II) во внешнем растворе по сравнению с их потенциалом внутри геля, так как $\mu = RT \ln a$, где a – активность ионов Ni(II) в растворе, зависящая от их концентрации. В процессе достижения равновесия (3) происходит диффузия NiCl₂ в фазу геля до полного выравнивания внешнего и внутреннего химических потенциалов системы. Растяжение отрезков цепей полимера, закрепленных между узлами, компенсируется возвратной силой, возникающей в результате снижения энтропии растянутых цепей. Когда силы растяжения при набухании и эластического сопротивления набуханию взаимно скомпенсируются, устанавливается новая равновесная степень набухания q , величина, которая согласно [3], может быть вычислена по формуле

$$q^{5/3} \approx V_0/v[(1/\alpha - \chi)V_1 + (\alpha Z/2V_1)^2], \quad (4)$$

где χ – параметр, характеризующий взаимодействие между молекулами растворителя и звеньями полимера; α – степень нейтрализации ионогенных групп;

Таблица 1

Влияние концентрации раствора NiCl_2 на равновесную набухаемость предварительно набухшего в воде ПААГ (20°C)

[Ni(II)], М/л	[Ni(II)] _{ПААГ} , М/г(п)	q , г(H_2O) /г(п)	N*	
			I	II
0	0	22±2	–	–
$5 \cdot 10^{-4}$	$0,73 \cdot 10^{-5}$	22	36	1926
$5 \cdot 10^{-3}$	$0,73 \cdot 10^{-4}$	22	3,6	193
$1 \cdot 10^{-2}$	$0,15 \cdot 10^{-3}$	22	1,8	96
$1 \cdot 10^{-1}$	$0,15 \cdot 10^{-2}$	23	0,18	9,6

* N – число атомов азота (I – пептидных, II – суммарных) в ПААГ, приходящихся на 1 ион Ni(II).

Z – валентность иона, присоединенного к ионогенной группе; V_i – мольный объем основного звена полиэлектролита; ν – число цепей, способных к эластической деформации; I – ионная сила среды.

Как следует из полученных данных (табл. 1), для исходных (негидролизированных) ПААГ с набухаемостью 22 г(H_2O)/г(п) не наблюдается синергизм (3) при варьировании концентрации NiCl_2 в сорбционном растворе от $5 \cdot 10^{-4}$ до 10^{-1} М/л. Это значит, что набухший ПААГ настолько прочно удерживает воду, что электролит NiCl_2 в исследованном диапазоне концентраций не способен привести к ее вытеснению в соответствии с (3) и (4), а способен лишь равновесно распределиться в гидратной сфере набухшего ПААГ



Таблица 2

Влияние концентрации раствора NaOH на изменение набухаемости предварительно набухших в воде ПААГ после цикла операций гидролиза (q_r) и сорбции (q_c) ионов NiCl_2 из 10^{-2} М раствора NiCl_2 ($T=20^\circ\text{C}$; время гидролиза 20 мин; время сорбции не менее 30 мин)

[NaOH], М/л	Набухаемость (q), г(H_2O)/г(п)		q_r/q_c
	q_r	q_c	
0,00	22±2	22±2	1
0,05	36	23	1,6
0,15	61	22	2,8
0,20	83	23	3,6
2,50	326	34	9,6

сохраняя при этом набухаемость исходного ПААГ. Этот факт согласуется, во-первых, с представлениями о высокой упорядоченности воды в набухших гидрогелях, а во-вторых, с легкой вымываемостью NiCl_2 из системы $\text{NiCl}_2 \cdot \text{ПААГ}_{\text{наб}}$, обнаруженной в нашем эксперименте.

Высокоупорядоченное состояние воды в набухших ПААГ обеспечивается ассоциированностью ее молекул как друг с другом, так и с полимерной матрицей, благодаря системе водородных связей. Поэтому ее структура отличается от структуры свободной воды и приближается к структуре льда, что и обеспечивает удержание больших объемов воды малым количеством сетчатого полимера и прочность ее связывания в ПААГ.

ИК-спектроскопическое исследование исходного набухшего, исходного воздушно-сухого и воздушно-сухого ПААГ, предварительно гидролизованного 2,5 М раствором NaOH и обработанного 0,1 М раствором NiCl_2 , показало, что вода внутри этих образцов действительно отличается по степени упорядоченности. Спектр набухшего в воде ПААГ (рис. 1, кривая 1) характеризуется широкой полосой поглощения, перекрывающей полосы поглощения несвязанной воды (3600 см^{-1}), дважды координированных водородными связями молекул воды (3400 см^{-1}) и четырежды координированных молекул воды (3200 см^{-1}), характерных для льдоподобного каркаса [4, 5]. Это свидетельствует о том, что в данном случае имеют место все вышеперечисленные состояния молекул воды. В спектрах воздушно-сухих (гидролизованном и негидролизованном) полимеров полоса поглощения несвязанной воды исчезает и появляются полосы поглощения, характерные для слабоассоциированных (3400 см^{-1}) и более ассоциированных (3200 см^{-1}) молекул воды (рис. 1, кривые 2, 3). Следовательно, вода, непосредственно связанная с полимерным каркасом, упорядочена им лучше, чем вода в объеме

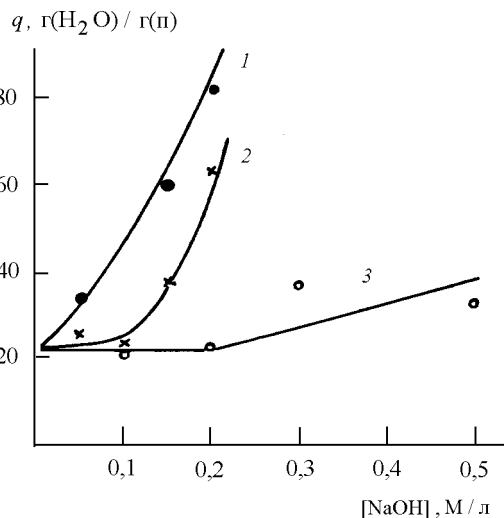


Рис. 3. Тормозящее гидролиз ПААГ действие ионов NiCl_2 в зависимости от концентрации раствора NaOH и содержания NiCl_2 в геле в пересчете на грамм воздушно-сухого полимера (время сорбции 12 ч; время гидролиза 20 мин) [Ni(II)], М Ni(II)/г(п): 1 – 0; 2 – $0,15 \cdot 10^{-3}$; 3 – $0,15 \cdot 10^{-2}$

ме этого каркаса. Этот вывод согласуется с представлениями о структуре воды и об упорядочивающем действии на нее разных ионов, в том числе органических ионов, полярных и неполярных органических веществ и гидрофобных радикалов [6].

При гидролизе ПААГ водными растворами NaOH происходит значительное увеличение (до 15 раз в зависимости от концентрации щелочи и длительности гидролиза) их набухаемости по сравнению с набухаемостью исходного геля (см. рис. 2). Очевидно, что в результате гидролиза происходит омыление как амидных групп полимерных цепей, так и пептидных связей сшивков с образованием карбоксильных групп в соответствии с (1). Последнее приводит к разрушению сшивающих фрагментов и вносит основной вклад в рост набухаемости гидролизованного ПААГ, поскольку приводит к увеличению размеров ячеек в сетке полимера и к повышению подвижности полимерных цепей.

Как следует из табл. 2, повышение набухаемости, связанное с гидролизом ПААГ, полностью устраняется при взаимодействии гидролизованного геля с 10^{-2} М раствором NiCl₂. Набухаемость достигает значения $q = 22 \pm 2$ г(H₂O)/г(п), характерного для исходного негидролизованного ПААГ. Лишь в случае глубокого гидролиза при [NaOH] = 2,5 М/л набухаемость снижается до значения $q = 34-35$ г(H₂O)/г(п). Таким образом, наблюдается типичный синерезис ПААГ в соответствии с уравнением (3).

При повторных циклах операций гидролиза и сорбции на образцах ПААГ получены аналогичные первому циклу значения их набухаемости (см. табл. 3). По-видимому, это может быть связано с тормозящим влиянием на щелочной гидролиз ионов никеля, введенных в фазу геля при первой сорбции, или гидроксоформ никеля, образующихся в ходе второго гидролиза. Это тормозящее действие проявляется как в случае малых степеней деструкции полимера после контакта с 0,05 М раствором NaOH,

Т а б л и ц а 3

Влияние концентрации раствора NaOH на изменение набухаемости предварительно набухших в воде ПААГ в последовательных циклах операций гидролиза и сорбции из 10^{-2} М раствора NiCl₂ *

[NaOH], М/л	Набухаемость (q), г (H ₂ O)/ г(п)			
	I цикл		II цикл	
	$q_{г(1)}$	$q_{с(1)}$	$q_{г(2)}$	$q_{с(2)}$
0,05	36	23	33	22
0,15	61	22	66	23
0,20	83	23	117	24
2,50	326	34	338	35

*Условия приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 4

Влияние концентрации раствора NiCl₂ на изменение набухаемости предварительно набухших в воде ПААГ после нескольких циклов операций сорбции Ni(II) и гидролиза 0,2 М раствором NaOH (условия гидролиза и сорбции приведены в табл. 2)

[NiCl ₂], М/л	Набухаемость (q), г(H ₂ O)/г(п)				
	I цикл		II цикл		III цикл
	$q_{с(1)}$	$q_{г(1)}$	$q_{с(2)}$	$q_{г(2)}$	$q_{с(3)}$
$5 \cdot 10^{-4}$	22	97	21	114	57
$5 \cdot 10^{-3}$	22	69	26	126	27
$1 \cdot 10^{-2}$	22	65	25	91	24
$1 \cdot 10^{-1}$	23	23	18	52	17

так и в случае сильной его деструкции 2,5 М раствором. Вероятно, оно обеспечивается одним и тем же для всех образцов содержанием Ni(II) в геле, достаточным для защиты сохранившихся сшивков от гидролиза, а защищающая концентрация ионов никеля должна быть пороговой величиной.

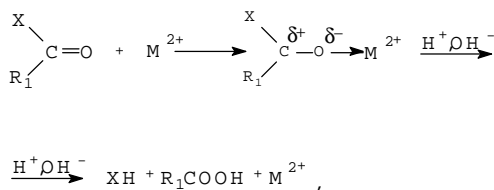
Для проверки этих предположений было проведено несколько циклов обработки набухших в воде ПААГ с противоположной последовательностью операций: сначала – сорбция, затем – гидролиз (табл. 4). Содержание Ni(II) в фазе геля варьировалось при фиксированной концентрации щелочи, а концентрация щелочи – при фиксированном содержании Ni(II) (рис. 3, кривые 2, 3).

Полученные результаты (табл. 4) подтвердили влияние концентрации NiCl₂ на торможение гидролиза полимерной сетки. Увеличение содержания ионов Ni(II) в сорбционном растворе от 0,0005 до 0,1 М/л коррелирует с уменьшением набухаемости Ni(II)/ПААГ после его гидролиза 0,2 М раствором NaOH вплоть до полного торможения гидролиза при пороговой концентрации Ni(II) в сорбционном растворе, равной 0,1 М/л. В то же время для каждого фиксированного содержания Ni(II) в ПААГ существует пороговая концентрация щелочи, которую Ni(II)/ПААГ выдерживает без разрушения. Так, в интервале [NaOH] = 0,05–0,5 М/л для [NiCl₂] = 0,01 М/л этот порог наблюдается при [NaOH] = 0,1 М/л, а для [NiCl₂] = 0,1 М/л – при [NaOH] = 0,2 М/л (рис. 3, кривые 2, 3).

Как следует из табл. 4, в повторном цикле операций сорбция – гидролиз набухаемость Ni(II)/ПААГ после гидролиза увеличивается по сравнению с первым циклом, но и в этих случаях сохраняется закономерность: чем больше Ni(II) в геле, тем меньше его деструкция после второго гидролиза. Заметим, что образцы ПААГ с малым содержанием Ni(II) после второго гидролиза деструктивированы настолько сильно, что в результате синерезиса после третьей сорбции их набухаемость достигает значе-

ния $q = 57 \text{ г}(\text{H}_2\text{O})/\text{г}(\text{п})$, т.е. превышает исходную величину $q = 22 \text{ г}(\text{H}_2\text{O})/\text{г}(\text{п})$ более, чем вдвое.

Механизмы набухания и синерезиса ПААГ и особенно механизм тормозящего каталитического действия ионов никеля на щелочной гидролиз ПААГ (1) требуют специального обсуждения и дополнительных исследований. Имеющийся в литературе материал по каталитическому гидролизу амидов, эфиров, простых пептидов и модельных соединений с пептидными связями при участии ионов переходных металлов [7] в основном касается их ускоряющего действия на гидролиз. При этом предполагается координация иона металла по карбонильному кислороду пептидной (эфирной) связи или хелатирование с его участием. Именно такая координация способствует увеличению избыточного положительного заряда и облегчает нуклеофильную атаку, приводящую к разрыву связи

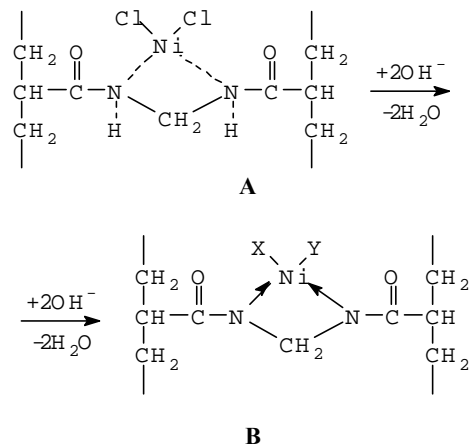


где $\text{X} = \text{RNH}$ или EtO . Когда карбонильная группа не активирована, гидролиз $\text{C}-\text{X}$ связи может быть существенно замедлен. Так, в [8] показано, что *bis*-этилендиаминные комплексы трехвалентного кобальта, координированные эфиром глицина, *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOR})\text{Cl}]\text{Cl}_2$, могут сохраняться в водных растворах даже при низких значениях pH в течение нескольких часов без заметного гидролиза эфирной связи, если эфир связан с $\text{Co}(\text{III})$ только через аминогруппу. Если координация эфира в таких комплексах осуществляется за счет его хелатирования с участием карбонильного кислорода, то скорость гидролиза эфирной связи резко возрастает.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Маликов Т.С., Астанина А.Н., Руденко А.П. // ЖФХ. 1989. **63**. С. 1973.
2. Тяу Ван Минь, Астанина А.Н., Руденко А.П. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1994. **35**. С. 203.
3. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974.
4. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярные взаимодействия. М., 1972.
5. Юхневич Г.В. Инфракрасная спектроскопия воды. М., 1973.
6. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и амфотерных тел. М., 1980.
7. Хьюз М. Неорганическая химия биологических процессов. М., 1983. С. 119.
8. Alexander H.D., Bush D.H. // J. Am. Chem. Soc. 1966. **88**. P. 1130.
9. Неорганическая биохимия. Т. 1. М., 1978. С. 174.
10. Manyak A.R., Murphy C.B., Martell A.E. // Arch. Biochem. Biophys. 1955. **59**. P. 373.
11. Billo E.J., Margerum D.W. // J. Am. Chem. Soc. 1970. **92**. P. 6811.
12. Martin R.B., Chamberlin M., Edsall J.T. // J. Am. Chem. Soc. 1960. **82**. P. 495.

Аналогично этому, торможение гидролиза пептидной связи в Ni/ПААГ, наблюдавшееся в нашем эксперименте, также может быть связано с координацией иона металла по атомам азота, а не кислорода, с образованием, например, структуры В



где $\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}^-, \text{OH}^-$. Возможность такого комплексообразования подтверждается данными [9–12], где описаны комплексы $\text{Ni}(\text{II})$ с депротонированными атомами азота пептидной связи. Такая координация, вероятно, способствует существенному уменьшению величины избыточного положительного заряда на карбонильном углероде, что затрудняет его нуклеофильную атаку гидроксил-анионом. Связь наблюдавшегося нами торможения гидролиза пептидных связей ПААГ ионами $\text{Ni}(\text{II})$ с образованием каталитического комплекса типа (В) косвенно подтверждается существованием пороговой концентрации никеля в $\text{Ni}(\text{II})/\text{ПААГ}$, при которой нет заметного гидролиза полимерной матрицы, и согласуется с оценкой отношения суммарного числа атомов азота и пептидных атомов азота к числу содержащихся в $\text{Ni}(\text{II})/\text{ПААГ}$ ионов никеля при пороговой концентрации (см. табл.1).