

БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

БОРЩЕНСКАЯ Татьяна Игоревна

НЕОБМЕННАЯ И ОБМЕННАЯ СОРЕЦИЯ АМИНОКАРБОНОВЫХ И
АМИНОТОЛУОЛСУЛЬФОНОВЫХ КИСЛОТ НЕРАСТВОРИМЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ
И ЖИДКИМИ АНИОНИТАМИ

Специальность 02.00.04 - физическая химия

А в т о р е ф е р а т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Минск - 1992

544
930.3

РБ. 36.460

Работа выполнена в Научно-физико-химических проблем Белорусского государственного университета Красного Знамени

ЛННБ України ім.В.Стефаніка



00760639 (V)

Научные руководители:

доктор
профессор, чл.-корр. АН
Беларуси, заслуженный
деятель науки республики
Беларусь

СТАРОБИНЕЦ Г.Л.
кандидат химических наук,
ведущий научный сотрудник
БРИШТОВИЧ Т.Л.

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор, заслуженный
деятель науки России
САМСОНОВ Г.В.
доктор химических наук,
профессор
ЩЕРБИНА А.Э.

Ведущая организация:

Институт физико-органической
химии АН республики Беларусь

Защита диссертации состоится "___" _____ 1992 года
в ___ часов на заседании специализированного Совета Д 056.03.04
при Белорусском государственном университете
(220080, г.Минск, Университетский городок, Белорусский
государственный университет)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Белорусского
государственного университета

Автореферат разослан "___" _____ 1992 года.

Ученый секретарь
специализированного Совета,
доктор химических наук
Круль Л.П.

АКТУАЛЬНОСТЬ ТЕМЫ. Сорбция органических ионов ионитами характеризуется полифункциональным взаимодействием, обусловленным тем, что в структуре ионита и органического иона имеются центры, способные наряду с электровалентной фиксацией ионов вступать в дополнительные взаимодействия. Важными факторами дополнительных взаимодействий являются гидрофобный эффект, кооперативный эффект, образование водородных связей в растворе фазы ионообменника, а также пересольватация противоионов и полярных групп при их переходе из внешнего раствора в раствор фазы ионообменника. Последний эффект особенно характерен для обмена органических анионов.

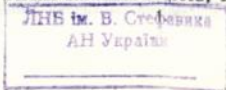
Дополнительные взаимодействия играют важную роль при разработке сорбционных, хроматографических и экстракционных методов разделения и очистки органических веществ различного назначения.

Большие успехи в познании природы дополнительных взаимодействий достигнуты в работах Г.В. Самсонова и его учеников. Однако влияние химической природы ионообменника и внешней среды на эти взаимодействия исследовано недостаточно. Таким образом, дальнейшее развитие успехов, достигнутых в этих работах, тесным образом связано с накоплением новых экспериментальных данных.

Имеющиеся экспериментальные данные по обмену органических ионов качественно согласуются с моделью Н.А. Измайлова, в которой свободная энергия процесса рассматривается, как сумма двух слагаемых: свободной энергии ионного обмена и свободной энергии необменного поглощения органического иона матрицей ионообменника. В соответствии с этой моделью второе слагаемое представляет собой приближенную оценку вклада дополнительных взаимодействий в свободную энергию ионообменного процесса. Поэтому, изучение необменной сорбции аминокислот - простой метод приближенной оценки вклада дополнительных взаимодействий в свободную энергию суммарного ионообменного процесса.

Выбор аминокислот в качестве объектов исследования обусловлен их биологической активностью, а также тем, что они являются простейшими моделями более сложных биологически активных веществ.

В работе обследованы сорбционные свойства преимущественно карбоксильных полиэлектролитов, что обусловлено их особой пригодностью для обратимого высокоспецифического связывания антибиотиков, ферментов и других физиологически активных веществ, и



для создания препаративных и производственных методов их выделения. Среди карбоксильных ионообменников специфическими особенностями связывания физиологически активных веществ в сочетании с биологической совместимостью обладают карбоксилсодержащие целлюлозы, используемые в качестве носителей лекарственных форм пролонгированного действия.

ЦЕЛИ РАБОТЫ. Систематическое изучение необменной сорбции ряда α -аминокарбоновых кислот (АКК) ионообменниками различной природы из водно-этанольных и водно-пропанольных сред в широком диапазоне изменения их состава, оценка слагаемых свободной энергии сорбции – свободной энергии полярных и сольвофобных взаимодействий, разработка метода количественного описания влияния природы ионообменника и внешней среды на свободную энергию необменной сорбции.

Изучение свободной энергии межфазного распределения компонентов бинарных водно-спиртовых сред между полиэлектролитами и внешними растворами. Полученные данные позволили рассчитать коэффициенты активности и значения свободной энергии стабилизации этих компонентов в фазе полиэлектролита. Эти термодинамические характеристики необходимы для оценки влияния природы полиэлектролита на свободную энергию необменных взаимодействий аминокислота – полиэлектролит.

Изучение свободной энергии анионообменной сорбции аминокислот и ряда диалкиламинотолуолсульфоновых кислот (АТСК) жидкими анионитами – растворами хлорида тринилоктадециллония в растворителях переменной полярности, оценка вкладов свободных энергий сольвофобных, полярных и кулоновских взаимодействий в свободную энергию анионообменной сорбции и выяснение лимитирующего фактора процесса.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА РАБОТЫ. Получены новые экспериментальные данные по необменной сорбции аминокислот нерастворимыми полиэлектролитами из бинарных водно-этанольных и водно-пропанольных сред, по межфазному распределению компонентов этих сред, по анионообменной сорбции аминокислот и аминотолуолсульфоновых кислот жидкими анионитами в растворителях различной природы.

Установлено, что обменная сорбция аминокислот синтетическими ионитами характеризуется существованием точки

"изоструктурного" состава, в которой изотермы свободной энергии необменной сорбции ($\Delta G_{НС}^0$) – состав всех кислот пересекаются. Дано объяснение этого явления и подчеркнута его значение для осуществления хроматографического разделения кислот методом жидкостно-жидкостной распределительной хроматографии.

Установлено, что свободная энергия необменной сорбции аминокислот полиэлектrolитами является линейной функцией двух энергетических уровней: один из них измеряется свободной энергией дестабилизации аминокислот в фазе внешнего раствора, а второй характеризуется суммой свободных энергий стабилизации компонентов бинарного раствора в фазе полиэлектrolита и свободной энергии переноса воды из внешнего бинарного раствора в фазу полиэлектrolита. Эта зависимость позволяет прогнозировать влияние химической природы полиэлектrolита и бинарного раствора на свободу энергии необменной сорбции и обосновать целесообразность применения карбоксильных полиэлектrolитов на основе целлюлозы в качестве носителей лекарственных форм пролонгированного действия, простейшими моделями которых являются аминокислоты.

Показано, что селективность анионообменной сорбции аминокислот и аминотолуолсульфоновых кислот жидкими анионитами из бинарных водно-спиртовых сред лимитируется сольвофобным эффектом. Установлено, что разделительная способность высокоосновных жидких анионитов по отношению к смесям аминокислот в несколько раз выше по сравнению с сетчатыми сильноосновными анионитами.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ: Разработан метод количественного описания влияния химической природы ионообменника и природы внешней среды на необменную сорбцию аминокислот, что позволяет прогнозировать сорбционные свойства ионообменников различных типов по отношению к АКК.

Разработан пленочный ионоселективный электрод для определения лекарственного препарата – фенибута.

Разработана методика ускоренного перевода четвертичных аммониевых солей в формы гидрофильных солей, применяемые в аналитической и промышленной экстракции.

НА ЗАЩИТУ ВЫНОСИТСЯ:

1. Совокупность новых экспериментальных данных по необменной

сорбции аминокислот, по межфазному распределению компонентов водно-органических сред, по ионообменной сорбции аминокислот и аминотолуолсульфоновых кислот.

2. Метод количественного описания влияния химической природы полиэлектролита и бинарного раствора на свободную энергию необменной сорбции. Термодинамическое обоснование преимуществ карбоксильных полиэлектролитов на основе целлюлозы в качестве носителей лекарственных форм пролонгированного действия.

3. Обоснование обнаруженной линейной зависимости свободной энергии ионообменной сорбции аминокислот и аминотолуолсульфоновых кислот жидкими анионитами от свободной энергии сольватных взаимодействий.

4. Разработанные на основе полученных данных об избирательности ионного обмена АКК и АТСК методики изготовления пленочного ионоселективного электрода на фенибут и ускоренного перевода гидрофобных четвертичных аммониевых солей в гидрофильные формы, применяемые в аналитической и промышленной экстракции.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ. По материалам диссертационной работы опубликовано 11 научных статей и 5 тезисов докладов, получено 2 авторских свидетельства СССР. Материалы диссертации докладывались на конференции по аналитической химии Прибалтийских республик, БССР, Калининградской области (Вильнюс, 1986), Международной конференции по экстракции ISECOS - 88 (Москва, 1988), III Межвузовском совещании-семинаре молодых ученых по экстракции (Донецк, 1987), IX-Всесоюзной конференции по экстракции (Адлер, 1991), Международной конференции по экстракции органических веществ ISECOS - 92 (Воронеж, 1992).

ОБЪЕМ И СТРУКТУРА ДИССЕРТАЦИИ. Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы, содержащего 155 наименований. Работа изложена на 158 страницах машинописного текста, включая 24 рисунка и 27 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА I. Литературный обзор.

Проанализирован современный уровень исследований в области ионообменной и необменной сорбции аминокислот сетчатыми и жидкими ионитами. Показано, что преобладают работы, посвященные изучению катионообменных и анионообменных равновесий при взаимодействии АКК с полиэлектролитами и выяснению влияния pH на эти рав-

новесия. В гораздо меньшей степени исследована необменная сорбция АКК полиэлектролитами, в особенности из смешанных водно-органических сред, и взаимосвязь ионообменных равновесий на жидких и сетчатых ионообменниках.

ГЛАВА II. Экспериментальная часть.

Решение поставленных задач осуществлялось с помощью физико-химических (потенциметрия, спектрофотометрия, интерферометрия) методов анализа состава фазы ионита и внешнего раствора.

Объектами исследования являлись 7 аминокарбоновых и 6 аминотолуолсульфоновых кислот.

Необменная сорбция аминокарбоновых кислот изучалась в статических условиях из нейтральных сред на карбоксильных катионитах: КБ-4п2(H^+) (ПОЕ=12 мг-экв/г), КБ-4п2(K^+) (ПОЕ=8,24 мг-экв/г) и сильноосновном анионите АРА-2п(Cl^-) (ПОЕ=3,8 мг-экв/г) из водных, водно-этанольных и водно-пропанольных растворов. Определение АКК проводилось нингидридной методикой с применением пиридина. Константы необменной сорбции (K_{HC}) определялись по тангенсу наклона начального участка изотерм сорбции: концентрация АКК в фазе ионита \bar{C} (мг-экв/г) - концентрация АКК в равновесном растворе C (мг-экв/мл). Таким образом, значения K_{HC} являются термодинамическими. Межфазное распределение компонентов бинарного раствора изучалось при помощи интерферометрической методики.

Анионообменная сорбция аминокарбоновых и аминотолуолсульфоновых кислот жидкими анионитами, представляющими собой растворы солей тринилоктадециламмония в 7 растворителях различной полярности, изучалась методами прямого обмена аниона аминокислоты на хлорид-ион и промежуточного обмена с использованием аниона 2,4-динитрофенола. Опыты проводились в весьма разбавленных растворах (10^{-3} - 10^{-5} м/л), поэтому рассчитанные величины констант обмена (K_{OC}) достаточно близки к термодинамическим значениям.

Проведена статистическая обработка полученных значений констант. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,10.

ГЛАВА III. Феноменологическое описание сорбции АКК полиэлектролитами из бинарных водно-спиртовых растворов.

Характерной особенностью изотерм необменной сорбции алифатических и ароматических АКК из водно-этанольных и водно-пропанольных сред изученными полиэлектролитами (за исключением полиэлектролита АКЦ) в координатах $\Delta G_{HC}^0 - N_2$ является их пересече-

ние и изменение порядка их чередования после точки пересечения (рис. 1). До состава, соответствующего точке пересечения, выигрыш $\Delta G_{НС}^0$, равный $-2,303 RT \lg K_{НС}$, симбатен массе углеводородного радикала кислоты, т.е. соблюдается правило Траубе, а при концентрациях спирта, расположенных правее этой точки - наблюдается обращение правила Траубе.

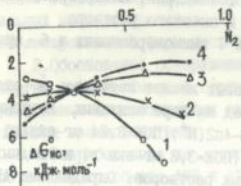


Рис. 1. Изотермы свободной энергии необменной сорбции: 1 - глицина, 2 - аланина, 3 - валина, 4 - лейцина анионитом АРА-2п(CI⁻) из водно-этанольных растворов.

Дано объяснение этого явления на основании влияния концентрации спирта на изменение слагаемых свободной энергии сорбции: $\Delta G_{пол}^0$, $\Delta G_{сфб}^0$, рассчитанные на основе правила аддитивности $\Delta G_{НС}^0$.

Из табл. 1 видно, что при фиксированном значении N_2 величина $\Delta G_{пол}^0$ постоянна для всех алифатических АКК, а поэтому значения $\Delta G_{пол}^0$ не могут быть ответственны за пересечение изотерм.

При каждом составе водно-спиртового раствора обнаруживается четко выраженный индивидуальный характер величины $\Delta G_{сфб}^0$ при переходе от одной кислоты к другой. Поэтому пересечение изотерм свободной энергии сорбции и обращение порядка их чередования после точки пересечения обусловлено сольвофобным эффектом.

При малых концентрациях этанола (приблизительно до $N_2=0,15$) структура воды укрепляется благодаря гидрофобной гидратации углеводородных радикалов и участию спиртовых OH⁻-групп в образовании водородных связей с молекулами воды. Поэтому при малых концентрациях спирта термодинамически выгодным является перенос углеводородных радикалов из внешнего раствора в раствор фазы анионита. Проявлению сольвофобного эффекта благоприятствует дисперсионное взаимодействие радикалов кислот с отрезками цепей матрицы анионита. Причем энергия сольвофобного эффекта растет симбатно массе боковых радикалов и этим объясняется "нормальное", т.е. соответствующее правилу Траубе, чередование изотерм $\Delta G_{НС}^0 - N_2$ при малых концентрациях спирта. При высоких концентрациях спирта

Таблица 1.

Значения $\log K_{НС}$, $\Delta G_{НС}^0$, $I_{пол}$, I_{CH_2} , $\Delta G_{пол}^0$, $\Delta G_{офб}^0$ в системах
 АРА-2п(C1⁻) - водно - этанольные растворы.

АКК	$\log K_{НС}$	$-\Delta G_{НС}^0$	$I_{пол}$	I_{CH_2}	$-\Delta G_{пол}^0$	$\Delta G_{офб}^0$
					КДж/моль	
$N_2=0,00$						
Глицин	0,60	3,3	+0,54	0,078	3,1	-0,44
Аланин	0,74	4,1				-1,0
Лейцин	0,83	4,6				-1,9
Фенилглицин	1,00	5,6				-3,7
Фенилаланин	1,48	8,3				-4,1
$N_2=0,10$						
Глицин	0,60	3,3	+0,57	0,033	3,2	-0,19
Валин	0,70	3,9				-0,82
$N_2=0,27$						
Глицин	0,60	3,3	+0,65	-0,01	3,7	+0,09
Аланин	0,65	3,6				+0,20
Валин	0,60	3,6				+0,39
Лейцин	0,54	3,0				+0,48
Фенилглицин	0,62	3,5				+1,2
Фенилаланин	0,45	2,5				+1,3
$N_2=0,54$						
Глицин	1,20	6,7	+1,30	-0,17	7,4	+0,99
Аланин	0,85	4,8				+2,3
Валин	0,49	2,8				+4,3
Лейцин	0,52	2,9				+5,3
Фенилглицин	0,72	4,0				+2,6
Фенилаланин	0,75	4,2				+3,6
$N_2=0,72$						
Глицин	1,43	8,0	+1,60	-0,28	9,1	+1,6
Аланин	0,92	5,1				+3,7
Валин	0,53	3,0				+6,9
Лейцин	0,23	1,3				+8,5
Фенилглицин	1,06	5,9				+3,3
Фенилаланин	0,70	3,9				+4,9

происходит разрушение структуры воды и микрорасслоение внешнего раствора на полярную и углеводородную псевдофазы. Далее при вы-

соких концентрациях спирта уменьшается степень набухания полиэлектrolита и резко возрастает концентрация ионогенных групп. Поэтому сольвофобный эффект раствора фазы анионита становится больше сольвофобного эффекта внешнего раствора. Термодинамически выгодным становится перенос радикалов АКК из раствора фазы анионита во внешний раствор, причем этот процесс также проявляется тем сильнее, чем больше масса радикала, и этим объясняется обращение правила Траубе при высоких концентрациях спирта. При составе раствора, соответствующем точке пересечения изотерм, сольвофобные эффекты обеих фаз выравниваются и суммарная свободная энергия выноса углеводородного радикала из внешнего раствора и его вхождения в раствор фазы ионита становится равной нулю. При этом составе раствора величина $\Delta G_{\text{НС}}^{\text{O}}$ обусловлена исключительно величиной $\Delta G_{\text{ПОЛ}}^{\text{O}}$. В работе состав раствора, соответствующий точке пересечения изотерм $\Delta G_{\text{НС}}^{\text{O}} - \text{N}_2$ назван "изоструктурным".

Изучено влияние природы полиэлектrolита и спирта на величину $\Delta G_{\text{НС}}^{\text{O}}$. Отмечено увеличение термодинамической выгоды необменной сорбции аминокислот катионитом КБ-4п2(K^+) по сравнению с анионитом АРА-2п(Cl^-) и катионитом КБ-4п2(H^+), что обусловлено изменением степени ионности связи в ионогенной группе полиэлектrolита. Возрастание выгоды необменной сорбции АКК при переходе от водно-этанольных к водно-пропанольным растворам катионитом КБ-4п2(H^+) объяснено более сильным укреплением структуры воды в присутствии пропанола и усилением углеводородной природы матрицы ионита в водно-пропанольных средах.

Предложенный в настоящей работе метод изучения взаимодействия АКК с ионитами распространен на экспериментальные данные, полученные на карбоксильных полиэлектrolитах, синтезированных на основе целлюлозы: монокарбоксилцеллюлозе ($\text{МКЦ}-\text{Ca}^{+2}$) и аминокарбоксилцеллюлозе (АКЦ). Эти полиэлектrolиты используются в качестве носителей лекарственных форм пролонгированного действия. Полученные результаты обсуждаются в следующей главе.

ГЛАВА IV. Количественное описание сорбционного процесса.

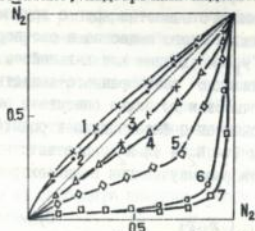
Эта глава посвящена количественному описанию влияния природы полиэлектrolита и внешнего раствора на свободную энергию необменной сорбции АКК полиэлектrolитами. Поскольку сорбция АКК неразрывно связана с межфазным распределением компонентов бинарного раствора, в первом параграфе данной главы дано термодинамическое

кое описание межфазного распределения компонентов.

На рис.2 изображены изотермы межфазного распределения компонентов бинарных сред в координатах $N_2 - N_2$ (N_2 -мольная доля органического компонента). Коэффициенты межфазного распределения компонентов рассчитывались по начальным наклонам изотерм:

$$K_1 = \frac{dN_1}{dN_2} \text{ при } N_1 = 0 \quad K_2 = \frac{dN_2}{dN_2} \text{ при } N_2 = 0$$

Индексы 1 и 2 относятся к воде и органическому компоненту соответственно, надстрочный индекс относится к фазе полиэлектролита.



Значения K_1 и K_2

Рис.2. Изотермы межфазного распределения компонентов водно-спиртовых растворов.

Водно-пропанольные растворы:
1-КЕ-4п2(H^+), 7-КЕ-4п2(K^+).

Водно-этанольные растворы:
2-КЕ-4п2(H^+), 3-АКЦ, 4-МКЦ(Ca^{2+})
5-АРА-2п(Cl^-), 6-КЕ-4п2(K^+)

Таблица 2

Полиэлектролит	Водно-этанольные растворы		Водно-пропанольные растворы	
	K_1	K_2	K_1	K_2
АРА-2п(Cl^-)	3,9	0,7	-	-
КЕ-4п2(K^+)	11,5	0,2	13,0	0,9
КЕ-4п2(H^+)	0,7	1,1	0,4	1,1
МКЦ(Ca^{2+})	3,0	0,8	-	-
АКЦ	2,0	0,7	-	-

Рис.2 иллюстрирует влияние природы ионогенной группы полиэлектролита на изотермы $N_2 - N_2$. С увеличением степени ионности связи фиксированный ион - противоион в ионогенной группе полиэлектролита наблюдается усиление асимметрии изотерм $N_2 - N_2$, количественной характеристикой которых являются коэффициенты межфазного распределения компонентов водно-органических сред K_1 и K_2 (см. табл.2).

Коэффициенты активности компонентов водно-органических смесей в растворе фазы полиэлектролита рассчитывались по уравнениям

$$\bar{\gamma}_1 = \frac{N_1}{N_1} \gamma_1 \quad \bar{\gamma}_2 = \frac{N_2}{N_2} \gamma_2 \quad (1)$$

Значения γ_1 и γ_2 водно-этанольных растворов взяты из литературы.

Из теории коэффициентов активности известно, что свободная энергия переноса одного моля растворенного вещества А из реального раствора в идеальный раствор такого же состава описывается уравнением:

$$\Delta G_{\text{пер}}^0 = -2,3 RT \log \gamma_A \quad (2)$$

Возрастание величины γ_A по сравнению с единицей связано с взаимодействием молекул растворенного вещества друг с другом и характеризует степень дестабилизации этого вещества в растворе. Необорот, приближение величины γ_A к единице или дальнейшее ее уменьшение характеризует стабилизацию растворенного вещества. Таким образом, уравнение (2) с точностью до знака описывает свободную энергию стабилизации компонентов в фазе полиэлектролита.

На рис.3 изображены изотермы $\bar{\gamma}_1 - N_2$ и $\bar{\gamma}_2 - N_2$, соответствующие сорбции водно-этанольных растворов изученными полиэлектролитами.

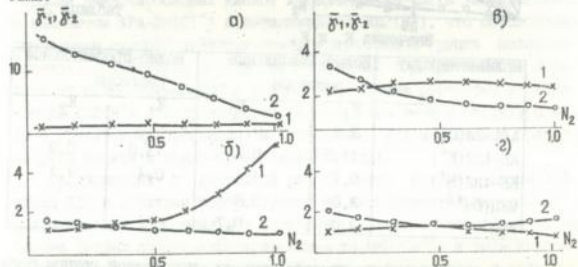


Рис.3.Изотермы :1- $\bar{\gamma}_1 - N_2$, 2- $\bar{\gamma}_2 - N_2$ в системах водно-этанольные растворы: а)КБ-4п2(K^+), б)КБ-4п2(H^+), в)АКЦ, г)МКЦ(Ca^{+2})

В фазе гидрофильного полиэлектролита КБ-4п2(K^+) во всей области изменения состава бинарного раствора сильно стабилизирована вода ($\bar{\gamma}_1 < 1$) и дестабилизирован спирт ($\bar{\gamma}_2 > 1$). В фазе гидрофобного полиэлектролита КБ-4п2(H^+) практически во всей области со-

ставов бинарного раствора дестабилизирована вода и стабилизирован спирт, благодаря сольвофобным взаимодействиям углеводородных радикалов его молекул с гидрофобной матрицей полиэлектrolита и полярным взаимодействиям спиртовых OH-групп с карбоксильными группами полиэлектrolита. Дестабилизация воды в фазе этого полиэлектrolита обусловлена интенсивным взаимодействием ее молекул друг с другом вблизи гидрофобной матрицы полиэлектrolита (гидрофобная гидратация).

Из рис.3 видно, что системы с участием целлюлозных полиэлектrolитов резко выделяются стабилизацией обоих компонентов бинарного раствора, что, по-видимому, обусловлено, главным образом, присутствием целлюлозных OH-групп, благоприятствующих стабилизации обоих компонентов бинарного раствора. В системе с участием полиэлектrolита МКЦ(Ca⁺²) стабилизация воды выражена сильнее, чем в системе с участием АКЦ, что обусловлено преобладанием ионной связи между партнерами ионогенной группы.

Изложенные выше соображения позволяют предложить метод количественного описания влияния обеих фаз гетерогенной системы на свободную энергию необменного связывания АКК полиэлектrolитами.

Степень энергетической неустойчивости молекул АКК в фазе внешнего бинарного раствора определяется положительной величиной ΔG_t^0 - свободной энергии их переноса из воды в фазу этого раствора. Поэтому выигрыш свободной энергии при уходе молекул АКК из водно - спиртовых сред в фазу полиэлектrolита должен изменяться симбатно величине ΔG_t^0 с обратным знаком.

Глубина потенциальной ямы, в которой расположена молекула АКК в фазе набухшего полиэлектrolита, зависит от степени стабилизации в этой фазе обоих компонентов бинарного раствора и от сродства полиэлектrolита к воде, количественной характеристикой которого является коэффициент межфазного распределения воды K_1 .

Возрастанию стабилизации компонентов бинарного раствора в фазе полиэлектrolита соответствует ослабление взаимодействий их молекул друг с другом, повышение их реакционной способности и усиление их взаимодействия с молекулами АКК. Повышение сродства полиэлектrolита к воде характеризует усиление силового поля ионогенных групп, выступающих в качестве сорбционных центров.

Таким образом, можно ожидать, что свободная энергия необ-

менной сорбции АКК определяется двумя энергетическими уровнями. Один из них (E_1) связан с фазой внешнего раствора, а второй (E_2) - с фазой набухшего полиэлектролита. Причем:

$$E_1 \approx f.(-\Delta G_t^0) \quad (3)$$

$$E_2 \approx f.(\Delta G_{\text{пер}1}^0 + \Delta G_{\text{пер}2}^0 + \Delta G_{\text{пер}3}^0) \quad (4),$$

где $\Delta G_{\text{пер}1}^0$ и $\Delta G_{\text{пер}2}^0$ - свободные энергии стабилизации воды и спирта в фазе полиэлектролита, рассчитанные в соответствии с уравнением(2), а

$$\Delta G_{\text{пер}3}^0 = -2,3RT \log K_1 \quad (5)$$

Следует ожидать существования наиболее четкой корреляции между величиной $\Delta G_{\text{пол}}^0$ и суммой ($E_1 + E_2$), поскольку она не зависит от размера углеводородного радикала АКК и поэтому содержит свернутую информацию о необменной сорбции гомологического ряда.

Прежде чем перейти к рассмотрению корреляционной зависимости $\Delta G_{\text{пол}}^0 - (E_1 + E_2)$, необходимо сделать следующее уточнение. Значения ΔG_t^0 , применяемые для оценки параметра E_1 , уменьшаются по мере увеличения размера углеводородного радикала АКК. Это объясняется тем, что ΔG_t^0 представляет собой сумму двух слагаемых противоположного знака: $\Delta G_t^0(\text{пол})$ - термодинамически невыгодное слагаемое переноса полярных групп АКК из воды в бинарный раствор и $\Delta G_t^0(\text{сфб})$ - термодинамически выгодное слагаемое переноса углеводородного радикала. Поэтому количественной характеристикой нестабильности АКК в фазе внешнего бинарного раствора является слагаемое $\Delta G_t^0(\text{пол})$, рассчитанное нами на основе принципа аддитивности свободной энергии. Таким образом, $E_1 = f(\Delta G_t^0(\text{пол}))$. Полученные нами зависимости $\Delta G_{\text{пол}}^0 - (E_1 + E_2)$ изображены на рис.3. Этот рисунок иллюстрирует существование четкой корреляции между $\Delta G_{\text{пол}}^0$ и суммой энергетических уровней ($E_1 + E_2$). Коэффициенты корреляции, рассчитанные методом наименьших квадратов, лежат в пределах 0,98 - 0,99.

При постоянном составе внешнего раствора зависимость $\Delta G_{\text{пол}}^0 - (E_1 + E_2)$ характеризует влияние химической природы полиэлектролита на прочность необменного связывания аминокислотных кислот.

Из рисунка видно, что аминокислоты проявляют слабое необменное сродство к карбоксильному катиониту КБ-4п2(H^+) и высокое сродство к карбоксильным катионитам на основе целлюлозы, в особенности к полиэлектролиту МКЦ(Ca^{+2}), что обусловлено силь-

ной стабилизацией обоих компонентов бинарного водно-органического раствора в фазе целлюлозных полиэлектролитов и их достаточно большим сродством к воде.

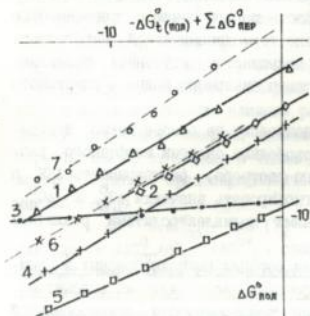


Рис. 4. Изотермы

$\Delta G_{\text{пол}}^{\circ} - (\Delta G_{\text{t}}^{\circ}(\text{пол}) + \sum \Delta G_{\text{пер}}^{\circ})$ в системах водно-этанольные растворы: 1-АРА-2п(Cl^{-}), 2-КЕ-4п2(H^{+}), 3-АКЦ, 4-КЕ-4п2(K^{+}), 5-МКЦ(Ca^{+2}); водно-пропанольные растворы: 6-КЕ-4п2(K^{+}), 7-КЕ-4п2(H^{+}).

Таким образом, обнаруженная корреляционная зависимость содержит термодинамическое обоснование целесообразности использования карбоксильных полиэлектролитов на основе целлюлозы в качестве высокоэффективных носителей АКК, когда они выступают в качестве лекарственных форм. По-видимому, это утверждение относится и к другим лекарственным формам, строение которых моделируется аминокислотами.

Линейная зависимость $\Delta G_{\text{пол}}^{\circ} - (E_1 + E_2)$ согласуется с представлением о кооперативном характере сорбционного процесса, заключающегося в том, что углеводородные радикалы аминокислот и спиртов ориентируются к углеводородной матрице набухшего полиэлектролита и образуют с отрезками ее цепей неполярную псевдофазу. Функциональные группы аминокислот взаимодействуют с сольватированными ионогенными группами полиэлектролита и входят в состав полярной псевдофазы.

Условиями эффективного функционирования кооперативного механизма является: стабилизация компонентов бинарного водно-органического раствора в фазе полиэлектролита и достаточная степень ионности связи фиксированный ион - подвижный противоион в ионогенных группах полиэлектролита, косвенной характеристикой

которой является свободная энергия сорбции воды полиэлектролитом.

Обнаруженная линейная корреляция справедлива также для зависимости $\Delta G_{НС}^0 - (E_1 + E_2)$. Отмечено смещение этой зависимости в термодинамически невыгодную область по сравнению с зависимостью $\Delta G_{Пол}^0 - (E_1 + E_2)$, что обусловлено термодинамической невыгодностью сольвофобного эффекта фазы большинства изученных полиэлектролитов в широкой области составов бинарного водно-спиртового раствора.

Установленные корреляции позволяют на основе легко доступных экспериментальных данных (свободные энергии межфазного распределения компонентов бинарного раствора, растворимость АКК в водно-органических средах) прогнозировать значения $\Delta G_{НС}^0$ и $\Delta G_{Пол}^0$ при взаимодействии АКК с набухшими полиэлектролитами различной природы.

Глава V. Анионообменная сорбция аминокислотных и аминотолуолсульфоновых кислот жидкими анионитами.

В данной главе рассмотрены закономерности анионообменной сорбции АКК и АТСК жидкими анионитами, представляющими собой растворы солей тринилоктадециламмония в растворителях различной полярности.

Отмечены преимущества использования жидких анионитов для разделения аминокислот по сравнению с сетчатыми анионитами.

Проведена оценка слагаемых свободной энергии анионообменной сорбции в соответствии с уравнением:

$$\Delta G_{ОС}^0 = \Delta G_{ОФ}^0 + \Delta G_{Пол}^0 + \Delta G_{Кул}^0 \quad (6)$$

Значения инкрементов групп в $\log K_{ОС}$: метиленовой (I_{CH_2}), фенильной ($I_{C_6H_5}$) и обменного инкремента ($I_{ОСМ}$) рассчитаны на основе линейной зависимости $\log K_{ОС} - n$, где $K_{ОС}$ - константа обменной сорбции и n - число атомов углерода в боковом радикале кислоты. Обменный инкремент представляет собой логарифм константы обмена на хлорид-ион простейшего аниона гомологического ряда α -аминокислотных кислот (глицина). Он равен сумме двух инкрементов - инкремента полярных взаимодействий ($I_{Пол}$) и инкремента кулоновских взаимодействий ($I_{Кул}$). Для раздельной оценки свободной энергии этих слагаемых была применена аддитивная схема, основанная на линейной зависимости $\Delta G_{ОСМ}^0 - V_M$, где V_M - мольный объем АКК в жидком состоянии.

Поскольку для каждой АКК энергия полярных взаимодействий

карбоксилат-иона и аминогруппы кислоты с водой и органической фазой в каждом растворителе зафиксирована, величина углового коэффициента этой зависимости характеризует выигрыш энергии гидрофобных взаимодействий, соответствующий возрастанию объема боковой цепи АКК на 1 см^3 . Значения $\Delta G_{\text{ГФФ}}^{\text{O}}$ рассчитывались по уравнению:

$$\Delta G_{\text{ГФФ}}^{\text{O}} = \text{tg} \alpha V_{\text{R}} \quad (7)$$

(V_{R} — объем гидрофобного углеводородного бокового радикала АКК).

При оценке вкладов полярных и кулоновских взаимодействий в $\Delta G_{\text{OC}}^{\text{O}}$ с целью исключения влияния размера бокового радикала на величину свободной энергии обменной сорбции, значения $\Delta G_{\text{OC}}^{\text{O}}$ были пересчитаны по отношению к единому отсчетному объему, в качестве которого принято среднearифметическое значение V_{M} изученных аминокислот (V_{M}).

$$\Delta G_{\text{OC}}^{\text{O}*} = \Delta G_{\text{OC}}^{\text{O}} - \text{tg} \alpha (V_{\text{M}} - V_{\text{M}}), \quad (8)$$

где $\text{tg} \alpha = d\Delta G_{\text{OC}}^{\text{O}}/dV_{\text{M}}$ ($\Delta G_{\text{OC}}^{\text{O}*}$ — свободная энергия анионообменной сорбции, отнесенная к отсчетному объему).

При отсутствии полярных взаимодействий свободная энергия межфазного распределения ($\Delta G_{\text{ГФФ}}^{\text{O}*}$) определяется гидрофобным эффектом углеводорода, объем которого равен отсчетному. Значения $\Delta G_{\text{ПОЛ}}^{\text{O}}$ рассчитывались по уравнению:

$$\Delta G_{\text{ПОЛ}}^{\text{O}} = \Delta G_{\text{OC}}^{\text{O}*} - \Delta G_{\text{ГФФ}}^{\text{O}*} \quad (9)$$

Значения $\Delta G_{\text{КУЛ}}^{\text{O}}$ рассчитывались с помощью уравнения (6).

В работе показано, что уравнение (9) дает оценку только слагаемого $\Delta G_{\text{ПОЛ}}^{\text{O}}$. В таблице 3 приведены некоторые результаты расчетов в соответствии с уравнением (6).

Во всех изученных системах значения $\Delta G_{\text{ПОЛ}}^{\text{O}}$ положительны. По мере возрастания полярности органического растворителя термодинамическая выгодность величины $\Delta G_{\text{ПОЛ}}^{\text{O}}$ возрастает. Это обусловлено главным образом тем, что способность карбоксилат иона к гидратации (сольватации) выражена гораздо сильнее, чем сольватация Cl^- -иона. При переносе в неполярные растворители доминирует термодинамически невыгодная дегидратация карбоксилат-иона (и частично аминогруппы). По мере возрастания полярности растворителя невыгодный эндотермический процесс дегидратации частично подавляется выгодным экзотермическим процессом сольватации в органической фазе.

Значения $\Delta G_{\text{КУЛ}}^{\text{O}}$ во всех системах термодинамически выгодны и мало зависят от полярности растворителя. Показано, что невыгод-

Таблица 3.

АКК	Значения $\lg K_{\text{OC}}$, $\Delta G_{\text{OC}}^{\text{O}}$, $\Delta G_{\text{пол}}^{\text{O}}$, $\Delta G_{\text{кул}}^{\text{O}}$			
	$\lg K_{\text{OC}}$	$\Delta G_{\text{OC}}^{\text{O}}$	$\Delta G_{\text{пол}}^{\text{O}}$	$-\Delta G_{\text{кул}}^{\text{O}}$
	Хлороформ			
Глицин	-3,12	8,4	28,2	7,6
Аланин	-2,51	7,7	27,5	7,6
Лейцин	-1,17	8,3	28,1	7,4
Фенилаланин	-0,62	8,9	28,7	7,3
Фенибут	-0,02	8,0	27,8	7,1
	Толуол			
Глицин	-3,12	8,4	28,2	7,6
Аланин	-2,47	7,4	27,3	7,6
Лейцин	-1,05	7,7	27,6	7,6
Фенилаланин	-0,47	8,1	28,2	7,6
	Хлороформ			
Диэтиламинотолуолсульфоновая кислота	3,14	-31,4	27,4	13,3
Дипропиламинотолуолсульфоновая кислота	4,35	-31,6	27,2	13,5
Дибутиламинотолуолсульфоновая кислота	5,66	-32,4	26,4	13,2
Диизоамиламинотолуолсульфоновая кислота	6,40	-30,9	28,9	12,6
Дигексиламинотолуолсульфоновая кислота	7,85	-31,5	27,3	13,1
	Толуол			
Диэтиламинотолуолсульфоновая кислота	3,67	-34,0	24,8	12,9
Дипропиламинотолуолсульфоновая кислота	5,02	-35,5	23,3	13,1
Дибутиламинотолуолсульфоновая кислота	6,18	-35,4	23,4	13,4
Диизоамиламинотолуолсульфоновая кислота	7,08	-33,8	25,0	13,1
Дигексиламинотолуолсульфоновая кислота	8,54	-35,5	22,9	12,5

ная избирательность обмена аминокислот на жидком анионите обусловлена тем, что сумма термодинамически выгодных слагаемых $\Delta G_{\text{ГФС}}^{\text{O}}$ и $\Delta G_{\text{кул}}^{\text{O}}$ не в состоянии компенсировать термодинамически невыгодное слагаемое $\Delta G_{\text{пол}}^{\text{O}}$. Лишь по мере возрастания полярности органического растворителя возможность такой компенсации облегчается и избирательность обмена возрастает. Поэтому обмен термодинамически выгоден для лейцина и кислот с более высокой молекулярной массой, если в качестве растворителей выступают спирты или смеси толуол - гептанол с очень высоким содержанием спирта.

Согласно полученным данным, фактор разделения АКК, различающихся на одну метиленовую группу, равен приблизительно 4,0, в то время, как при их разделении на сильноосновных анионитах методом необменной сорбции фактор разделения равен 1,2.

На основе полученных экспериментальных данных об избирательности анионного обмена разработан пленочный ионоселективный электрод для определения методом прямой потенциометрии концентрации АКК - фенибут, которая является лекарственным веществом, обладающим транквилизирующей активностью. Электрод обладает высокой селективностью, работает в интервале концентраций 10^{-1} - 10^{-5} М и может быть использован в фармацевтической промышленности. Заявка на разработанный электрод защищена авторским свидетельством.

Изучение анионообменной сорбции аминотолуолсульфоновых кислот на жидких анионитах показало, что во всех изученных растворителях отношение средних значений $\Delta G_{кул}^0$ для сульфат - анионов и анионов АКК - величина, приблизительно постоянная, равная 1,8. Рассчитанные нами значения этого отношения на основе теории электроотрицательности равны 1,7, что является косвенным подтверждением реальности рассчитанных нами значений $\Delta G_{кул}^0$.

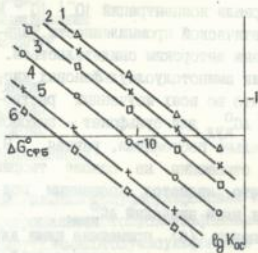
Методика, основанная на уравнении (6) применена нами для описания равновесных обменов бензолсульфонат- и п-толуолсульфонат ионов на S^{1-} - ион на стандартном сильноосновном анионите Дауэкс-2. Наблюдается приблизительное совпадение значений $\Delta G_{пол}^0$ на жидком и сетчатом анионитах. Характерно совпадение величин $\Delta G_{кул}^0$ для обоих ионитов.

В системах с участием анионов аминокарбоновых и аминотолуолсульфоновых кислот значения $\Delta G_{кул}^0$ и $\Delta G_{пол}^0$ имеют противоположные знаки и приблизительно постоянны в пределах каждого гомологического ряда, а поэтому сумма этих слагаемых - величина приблизительно постоянная. В результате свободная энергия обмена лимитируется сольвофобным эффектом. Подтверждением справедливости этого вывода является существование четкой корреляции между значениями $\log K_{ос}$ и $\Delta G_{осф}^0$ для обоих обменов в изученных растворителях.

На основании полученных значений констант обмена аминотолуолсульфоновых кислот на хлорид-ион нами разработана методика перевода четвертичных аммониевых солей в солевые формы гидрофильных анионов (нитратную, сульфатную, бромидную и др.), в основе



которой лежит резкое снижение средства АТСК к фазе ЧАС в кислой среде. Рис.5 Изотермы $\log K_{oc}$ ΔG_{oc}^0 в системах: а) обмен АТК-анионов на С1-ион в следующих растворителях: 1-CC1₄, 2-толуол, 3-CHCl₃, 4-10об.% толуола + 90об.% гептанола;



б) обмен АКК-анионов на С1-ион в: 1-бензиловом спирте, 2-бутаноле, 3-гептаноле, 4-70об.%толуола+30об% гептанола, 5-толуоле, 6-декане, 7-CC1₄.

среде и высокое средство к этой фазе в щелочных растворах. ЧАС с гидрофильными анионами эффективно используются в качестве поверхностно - активных веществ и экстрагентов ряда металлов и органических веществ. Однако, широкому их применению препятствуют трудности получения. Использование АТСК позволяет упростить процесс перевода ЧАС в гидрофильную форму за счет сокращения числа экстракций в 10-12 раз и повысить эффективность перевода по сравнению с известными методами. Разработанная нами методика защищена авторским свидетельством.

В В В О Д Ы

1. Установлено, что изотермы свободной энергии необменной сорбции (ΔG_{HO}^0) гомологического ряда α - аминокислот синтетическими полиэлектролитами из бинарных водно - органических сред в зависимости от мольной доли органического компонента (N_2) пересекаются в одной точке, соответствующей "изоструктурному" составу обеих фаз. До этого состава чередование изотерм сор-

бции соответствует правилу Траубе, а после него – обращенному правилу Траубе. Показано, что обращение чередования изотерм обусловлено тем, что из двух слагаемых свободной энергии сорбции – свободной энергии полярных взаимодействий ($\Delta G_{\text{пол}}^0$) и свободной энергии сольвофобных взаимодействий ($\Delta G_{\text{сфб}}^0$) только первое слагаемое является непрерывной функцией состава бинарного раствора. Подчеркнуто значение этого явления для хроматографического разделения АКК методом жидкостно – жидкостной распределительной хроматографии.

2. Установлено, что во всех изученных системах $\Delta G_{\text{НС}}^0$ является линейной функцией суммы двух энергетических уровней ($E_1 + E_2$). Величина E_1 – характеризует потенциальный уровень молекулы АКК в фазе внешнего бинарного раствора и рассчитывается по данным о свободной энергии переноса аминокислот из бинарного раствора данного состава в воду. Величина E_2 – моделирует энергетическое состояние молекулы аминокислоты в фазе полиэлектролита. Она равна сумме значений свободной энергии стабилизации компонентов бинарного раствора в фазе полиэлектролита и свободной энергии сорбции воды полиэлектролитом.

При постоянном значении N_2 зависимость $\Delta G_{\text{НС}}^0 - (E_1 + E_2)$ характеризует влияние химической природы ионообменника на прочность необменного связывания аминокислот.

3. Показано, что линейная зависимость $\Delta G_{\text{НС}}^0 - (E_1 + E_2)$ согласуется с представлением о кооперативном характере сорбционного процесса, заключающегося в том, что углеводородные радикалы кислот и спиртов ориентируются к углеводородной матрице набухшего полиэлектролита и образуют с отрезками ее цепей неполярную псевдофазу. Функциональные группы кислот взаимодействуют с сольватированными ионогенными группами полиэлектролита и входят в состав полярной псевдофазы.

Условиями эффективного функционирования кооперативного механизма являются: стабилизация компонентов бинарного водно – органического раствора в фазе полиэлектролита и достаточная степень ионности связи фиксированный ион – подвижный противоион в ионогенных группах полиэлектролита, косвенной характеристикой которой является свободная энергия сорбции воды полиэлектролитом.

4. Установлено, что аминокислоты проявляют слабое необменное сродство к карбоксильному катионообменнику КБ-4п2(H^+)

и высокое сродство к карбоксильным катионообменникам на основе целлюлозы, в особенности, к полиэлектролиту МКЦ(Ca^{+2}). Показано, что это обусловлено сильной стабилизацией обоих компонентов бинарного растворителя в фазе целлюлозных полиэлектролитов и их достаточно большим сродством к воде, причем благоприятное сочетание этих факторов поддается регулированию. Таким образом, дано термодинамическое обоснование целесообразности использования карбоксильных полиэлектролитов на основе целлюлозы в качестве высокоэффективных носителей лекарственных форм пролонгированного действия.

5. Установлено, что свободная энергия анионообменного сродства аминокарбоновых и диалкиламинотолуолсульфоновых кислот к жидким анионитам на основе хлорида тринилюкстадециламмония лимитируется свободной энергией сольвофобных взаимодействий. Дано объяснение этого явления.

6. Показано, что обоблаченные жидкие аниониты моделируют анионообменные свойства сетчатых сильноосновных анионитов, а их разделятельная способность по отношению к аминокарбоновым кислотам значительно выше сетчатых анионитов.

7. На основе полученных данных о константах анионообменного сродства аминокарбоновых и аминотолуолсульфоновых кислот к жидким анионитам разработан пленочный ионоселективный электрод на фенибут и предложена методика ускоренного перевода гидрофобных четвертичных аммониевых солей в гидрофильные, применяемые в аналитической и промышленной экстракции. Обе методики защищены авторскими свидетельствами.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Старобинец Г.Л., Сцепуро Т.И., Максимова С.Г. Изучение необменной сорбции α -аминокислот сильноосновным анионитом на основе метода инкрементов групп // Доклады АН БССР. - 1983. - Т. 27. - № 2. - С. 138 - 141.
2. А.с. 1338333 СССР Способ получения гидрофильных анионных форм высших четвертичных аммониевых оснований / Старобинец Г.Л., Рахманько Г.Л., Борзенская Т.И., Лещев С.М., Косенкова Н.М.
3. А.с. 1237962, С 01 N 27/30 Способ определения концентрации фени-

- бута и состав мембраны ионоселективного электрода для его осуществления / Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Седнев В.М., Борщенская Т.И., Перцовский А.Л., Базилевич А.В., Лаурс В.Р., Грдин В.В.
4. Капуцкий Ф.Н., Юрштович Т.Л., Старобинец Г.Л., Борщенская Т.И., Белая А.В., Янова Т.В. Сорбция аминокислот Ca-формой карбоксил-содержащей целлюлозы из водно-этанольных растворов // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1985. - №5. - С.31-36.
 5. Рахманько Е.М., Старобинец Г.Л., Борщенская Т.И. Влияние природы растворителя на анионообменную экстракцию аминокислот // Весті АН БССР. Сер. хім. навук. 1986. - №2. - С.33-36.
 6. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Борщенская Т.И. Влияние природы растворителя на анионообменную экстракцию α -аминокарбоновых кислот // Ж. физ. хим. 1987. - Т.61. - №8. - С.2052-2056.
 7. Старобинец Г.Л., Рахманько Е.М., Борщенская Т.И. Анионообменная экстракция аминокислот четвертичными аммониевыми солями и ее аналитическое применение // V научная конференция по аналитической химии Прибалтийских республик, БССР, Калининградской области: Тез. докл. - Вильнюс, 1986. - С.209.
 8. Rakhmanko E.M., Starobinets G.L., Gulevich A.L., Snigireva N.M., Prilutskaya J.S., Borshchenskaya T.I. The additivity principle as applied to characterization of anion-exchange extraction of organic anions // ISEC 88. Moscow: Conf. paper. V.3. - P.330-333
 9. Борщенская Т.И. Анионообменная экстракция аминокислот солями четвертичных аммониевых оснований и ее аналитическое применение. / III Межвузовское совещание-семинар молодых ученых по экстракции. Тез. докл. - Донецк, 1987. - С.95.
 10. Капуцкий Ф.Н., Юрштович Т.Л., Старобинец Г.Л., Борщенская Т.И., Голуб Н.В. Экстракция аминокислот аминокислотами целлюлозы из бинарных водно-спиртовых сред // IX-Всесоюзная конференция по экстракции. Тез. докл. - Адлер, 1991. - С.239.
 11. Старобинец Г.Л., Борщенская Т.И. Анионообменная экстракция алкил- и ариламинотолуолсульфонат ионов растворами хлоридной соли тринилоктадециламмония // IX-Всесоюзная конференция по экстракции. Тез. докл. Адлер, 1991. - С.231.
 12. Капуцкий Ф.Н., Старобинец Г.Л., Борщенская Т.И., Юрштович Т.Л. Изучение дестабилизации аминокислот при их переносе из воды в бинарные водно-спиртовые среды. // Весті АН БССР.

- Сер.хім. навук.-1990.-№5.-С.17-21
13. Старобинец Г.Л., Капуцкий Ф.Н., Борщенская Т.И., Ерштович Т.Л. Оценка сольвофобных эффектов α -аминокислот в спиртовых растворах // Весті АН БССР. Сер.хім. навук.- 1990.-№6.-С.38-43
14. Старобинец Г.Л., Борщенская Т.И. Опыт моделирования анионо-обменных равновесий с участием органических ионов с помощью жидких анионитов// Докл. АН БССР.-1991.-Т.35.-№5.-С.442-446..
15. Борщенская Т.И., Старобинец Г.Л. Изучение взаимодействия α -аминокарбоновых кислот с жидкими анионитами на основе хлорида тринонилоктадециламмония.- Весті АН БССР. Сер.хім. навук.-1991.-№4.-С.38-43.
16. Старобинец Г.Л., Капуцкий Ф.Н., Ерштович Т.Л., Борщенская Т.И., Голуб Н.В. Оценка энергии взаимодействия аминокислот с аминокарбоксилцеллюлозой при их переносе из водно-этанольных сред в фазу полимера// Весті АН БССР. Сер.хім. навук.- 1991.-№5.-С.25-30.
17. Старобинец Г.Л., Борщенская Т.И. Распределение α -аминокарбоновых кислот между водно-этанольными растворами и анионитом АРА-2п(СІ)// Весті АН БССР. Сер.хім. навук.- 1991.-№6.-С.28-33.
18. Starobinets G.L., Kaputsky F.N., Yurkshrovich T.L., Borshshenskaya T.I., Golub N.V. Distribution of aminocarboxylic acids between binary aqueous organic mediums and polyelectrolytes // ISECOS - 92. Voronezh.

Бор

Формат 60 x 84 : 16. Бумага №3. Объем 1,0 п.л.
 Тираж 100 экз. Заказ 536. Бесплатно.
 Отпечатано на ротапринтере БГУ им. В.И. Ленина
 220080, г. Минск, ул. Бобруйская, 7.