

УДК 54–145.2

ВЛИЯНИЮ НЕКОТОРЫХ ОДНОАТОМНЫХ СПИРТОВ НА ФАЗОВУЮ ДИАГРАММУ «ПЭГ-НАТРИЕВАЯ СОЛЬ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ-ВОДА»**Масимов Э.А., Шахбазова Г.М., Багиров Т.О., Оджавердиева С.Я.***Бакинский государственный университет, Баку,
e-mail: masimovspektr@rambler.ru, shahbazova.gunel@mail.ru*

В данной работе было исследовано влияние некоторых одноатомных спиртов (метанол, этанол, пропанол) на фазовую диаграмму водной двухфазной системы «полиэтиленгликоколь (ПЭГ)-натриевая соль лимонной кислоты-вода». Получено, что бинодали фазовой диаграммы в присутствии метанола (CH_3OH) и этанола ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) смещены в сторону увеличения гомогенной области диаграммы, причем такое смещение тем меньше, чем больше число гидрофобных функциональных групп в молекуле спирта. В присутствии пропанола ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$), где число гидрофобных групп равно трем, бинодали смещены в сторону увеличения гетерогенной области фазовой диаграммы. Предполагается, что разрушение структуры воды и соответственно улучшение совместимости фазообразующих компонентов двухфазной системы за счет гидроксильной группы спиртов превалирует в случае гидрофобных групп меньше трех.

Ключевые слова: одно-двухфазные системы, натриевая соль лимонной кислоты, полиэтиленгликоколь, одноатомные спирты

THE INFLUENCE OF SOME MONOHYDRIC ALCOHOLS TO AQUEOUS BIPHASIC SYSTEM «POLYETHYLENE GLICOL-SODIUM CITRATE-WATER»**Masimov E.A., Shahbazova G.M., Bagirov T.O., Ojagverdieva S.Y.***Baku State University, Baku, e-mail: masimovspektr@rambler.ru, shahbazova.gunel@mail.ru*

In this paper, we investigated the effects of some monohydric alcohols (methanol, ethanol, propanol) on the phase diagram of the aqueous two-phase system PEG-sodium citric acid-water. It was found that the phase diagram binodals in the presence of methanol (CH_3OH) and ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) are mixed upwards to increase the homogeneous region of the diagram, the smaller the displacement, the greater the number of hydrophobic functional groups in the alcohol molecule. In the presence of propanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) where the number of hydrophobic groups is three, the binodals are mixed in the direction of increasing the heterogeneous region of the phase diagram. It is assumed that the destruction of the water structure and, accordingly, the improvement of the compatibility of the phase-forming components of the biphasic system due to the hydroxyl group of alcohols prevails in the case of hydrophobic groups of less than three.

Keywords: water-two-phase system, sodium salt of citric acid, polyethylene glycol, monohydric alcohols

Как известно, при смешивании водных растворов двух полимеров при определенных концентрациях компонентов смеси расслаиваются на две жидкие фазы. Впервые это явление было обнаружено в работе [1]. В дальнейшем стало известно, что существуют также другие пары полимеров, которые термодинамически не совместимы в одном общем растворителе (воде), и выше определенных концентраций этих полимеров системы разделяются на две фазы [2]. Исследование водорастворимых полимеров в общем растворителе подтвердило, что фазовое расслоение в смесях полимеров в воде явление обычное [3] и растворителем в обеих фазах, является вода, при этом её содержание в каждой из фаз может составлять 70 и более процентов, а каждая из фаз системы обогащена одним из полимеров.

Следует отметить, что несовместимость компонентов в общем растворителе (воде) может иметь место и в водных смесях полимера с неорганической или органической солями, например, в системах ПЭГ-некоторые соли [4].

Впервые водные двухфазные системы, образуемые двумя несовместимыми парами полимеров, были систематически исследованы Альбертсоном, результаты которых были представлены в виде монографии [5]. Метод неравномерного распределения вещества в двухфазных водно-полимерных системах, который применен в работе [5], позволил осуществить разделение и очистку биологических материалов различной природы (белков, нуклеиновых кислот, клеточных органелл, вирусов, бактерий и т.д.).

В последнее время для разделения и очистки различных веществ и фракционирования высокомолекулярных соединений широко используют водные двухфазные системы «полимер-вода-соль». В качестве соли используют как неорганические, так и органические соли. Такие системы отличаются сравнительно высокой скоростью разделения и значительной дешевизной используемых материалов. Роль исследования водных двухфазных систем и метода распределения веществ в таких системах значительно возросла после того, как в работе

[6] были показаны возможности этого метода для оценки относительной гидрофобности водных растворов различных веществ, очень важного параметра, определяющего процесс расслоения, а также возможности направленного регулирования разделительной способности этих водных двухфазных систем (полимер-полимер-вода; полимер-соли-вода).

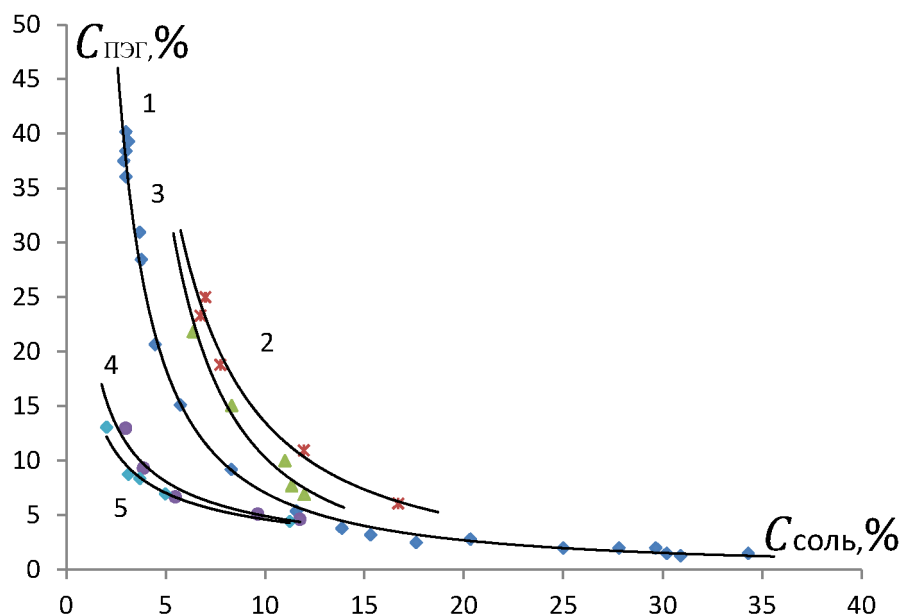
Согласно развиваемым в последнее время представлениям основой возникновения разделительных свойств, определяемых разницей в свойствах сосуществующих фаз водных двухфазных систем, являются различия в структуре воды равновесных фаз системы.

Поскольку вода в таких сложных системах находится под воздействием многих факторов (температура, природа фазообразующих компонентов, различные добавки, молекулярно-массовое распределение полимерного компонента системы и т.д.), изучение влияния этих факторов, как в отдельности, так и совместно на структуру воды и, соответственно, на свойства водных двухфазных систем очень важно для понимания механизма расслоения системы на две фазы и управления разделительной способностью таких систем. Для описания водных двухфазных систем принято использовать фазовые диаграммы (бинодальные кривые, соединительные линии и т.д.) этих систем, где на оси ординат откладываются содержа-

ние одного полимера (в весовых концентрациях), на оси абсцисс содержание другого полимера или соли. Важное значение имеет, как с практической, так и с теоретической точек зрения исследование влияния различных веществ на фазовые диаграммы водных двухфазных систем.

Нами было изучено влияние некоторых одноатомных спиртов (метанол, этанол, пропанол) на фазовую диаграмму водной двухфазной системы «ПЭГ-натриевая соль лимонной кислоты-вода».

Впервые водно-двухфазные системы на основе ПЭГ-органические соли и влияние различных факторов на фазовые диаграммы этих систем исследовано в работе [8]. Полученные результаты по влиянию спиртов на фазовую диаграмму двухфазной системы ПЭГ-натриевая соль лимонной кислоты-вода представлены на рис.1. Как следует из рисунков бинодали фазовой диаграммы в присутствии метанола и этанола смещены в сторону увеличения гомогенной области диаграммы, причем такое смещение тем меньше, чем больше число гидрофобных функциональных групп в молекуле спирта. Как следует из рисунков, в присутствии пропанола ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) число гидрофобных групп равно трем, бинодали смещены в сторону увеличения гетерогенной области фазовой диаграммы.



Влияние некоторых спиртов на фазовую диаграмму двухфазной систем «ПЭГ-натриевая соль лимонной кислоты-вода»:
1 – основная бинодаль; 2 – метанол; 3 – этанол; 4 – пропанол (0,3 мол/л); 5 – пропанол (0,5 мол/л)

Полученные результаты можно попытаться объяснить следующим образом. Фазообразующие компоненты системы – ПЭГ и натриевая соль лимонной кислоты в какой-то мере структурируют воду. В этом не малую роль играют ионы натрия диссоциированной соли, которые блокируют атомами кислорода молекулы полиэтиленгликоля, тем самым отключая водородные связи этого кислорода с молекулами воды. При присутствии спиртов, их гидроксильные группы, входя в водородную связь с молекулами воды в некоторой степени разрушают структуру воды, что приводит к улучшению совместимости фазообразующих компонентов. Однако гидрофобные функциональные группы спиртов естественно структурирует воду, уменьшая частоты обмена между молекулами воды, связанными с молекулами спиртов, и между объемными молекулами воды. Этот процесс приводит к ухудшению совместимости фазообразующих компонентов. Первый из этих процессов, т.е. возникновение водородных связей между гидроксильными группами спиртов и молекулами воды, разрушая структуру воды, приводит к улучшению совместимости фазообразующих компонентов, а второй процесс за счет гидрофобной гидратации неполярных функциональных групп спиртов приводит к ухудшению совместимости фазообразующих компонентов двухфазной си-

стемы. В конкуренции этих двух процессов, как показывают результаты экспериментов, превалирует сначала разрушающее структуру воды влияние гидроксильных групп спиртов, затем с увеличением гидрофобных групп спиртов влияние этих групп компенсирует влияние ОН- групп и в дальнейшем превосходит влияние единственной гидроксильной группы спиртов. Об этом свидетельствует также увеличение смещения бинадали под влиянием пропилового спирта с ростом его концентрации.

Список литературы

1. Beijeriak M. Ueber Emulsious bildung bei der Vermischung wasseriger lo sungen gewisser gelatinierender Kolloide // Kolloid-z. – 1910. – V.7. – p. 12–16.
2. Albertson P.A. Partition of cell particles and macromolecules, New York: Wiley, 3rd, 1986, 412 p.
3. Dobry A., Boyer-Kawenoki F. Phase separation in polymer solution // y. Polym. Sci2, 1947, p. 90.
4. Золотов Ю.А. Жидкостная экстракция в системе "водный раствор соли – водный раствор полиэтиленгликоля". ДАН СССР, 1983, Т, 273,Н1, с.107–110.
5. Альбертсон П.О. Разделения клеточных частиц и макромолекулы. – М.: Мир, 1974. – С. 381.
6. Заславский Б.Ю., Масимов Э.А., Михеева Л.М. Способ оценки относительной гидрофобности водных растворов полимеров / ДАН СССР, 1981, Т.261. – С. 669–671.
7. Zaslavsky B.Y., Masimov E.A., Methods of Analysis of the Relative Hydrophobicity of Biological Solutes // Topics current Chemistry. – 1988. – V. 146. – p. 171–202.
8. Оджагвердиева С.Я. Кандидатская диссертация, Баку, 2015.