

В. И. ГАЛИНСКАЯ, В. В. СТРЕЛКО, Д. И. СТРАЖЕСКО  
**О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКИ  
СФОРМИРОВАННЫХ СИЛИКАГЕЛЕЙ ДЛЯ ОЦЕНКИ СТЕПЕНИ  
СТРУКТУРНОГО ПОДОБИЯ МОЛЕКУЛ**

(Представлено академиком В. А. Энгельгардтом 29 VIII 1972)

Специфически сформированные силикагели, способы синтеза и свойства которых описаны в работах (<sup>1-7</sup>), представляют интерес не только как остроизбирательные сорбенты, но и как объекты, в какой-то мере пригодные для выяснения вопросов структурного подобия сложных органических молекул (<sup>4, 6, 8, 9</sup>). Проблема оценки структурного соответствия молекул особенно важна для молекулярной биологии и биофизики, поскольку регуляторные механизмы клеточных процессов, тонкая избирательность действия ферментов, биосинтез макромолекул и т. п. в значительной мере связываются с определяющей ролью структурного фактора. Некоторые аспекты проблемы подобия в химии могут быть проиллюстрированы обсуждавшимися в работах (<sup>6, 10-12</sup>) фактами накопления и передачи молекулярной информации.

Обычно о степени структурного соответствия судят по величинам адсорбции сравниваемых веществ на силикагеле, сформированном в присутствии одного из них («запомнившем» данное вещество). Поэтому возможность использования специфических силикагелей как объектов, пригодных для характеристики подобия молекул, так или иначе связана с давно обсуждавшейся задачей количественного выражения величин поглощения и избирательности действия таких адсорбентов.

Большинство авторов характеризует адсорбционную специфичность в единицах относительной адсорбционной способности (о.а.с.), представляющей собой отношение величин сорбции на специфически сформированном ( $a_c$ ) и контрольном\* ( $a_k$ ) образцах при одинаковой равновесной концентрации вещества в растворе, из которого происходит адсорбция. Однако рассчитанная таким образом величина о.а.с. учитывает не только избирательное взаимодействие, обусловленное особенностями специфических центров, но и средство поглощаемых молекул к несформированным участкам поверхности. К тому же, пользуясь этой величиной, из-за различий в крутизне отдельных участков изотерм необходимо всегда указывать равновесную концентрацию растворенного вещества, при которой сравниваются величины сорбции, что тоже вносит неопределенность в выбор значения о.а.с. как единого критерия оценки адсорбционной специфичности.

На наш взгляд, при анализе поставленной задачи целесообразно использовать применявшийся также и в работах (<sup>6, 11, 12</sup>) подход, основанный на представлениях теории информации, так как специфические силикагели можно рассматривать как объекты, способные накапливать (в процессе формирования их структуры) и затем передавать (при последующей сорбции) информацию о параметрах вещества-формователя.

\* Контрольный образец получают точно в тех же условиях, что и специфический, но в отсутствие вещества-формователя.

Поскольку информация может быть определена как разность энтропий двух состояний, т. е.  $I = S_2 - S_1$  (<sup>13</sup>, <sup>14</sup>), задача фактически сводится к определению энтропии молекул, адсорбированных, соответственно, на контрольном (СГ<sub>контр</sub>) и специфическом силикагелях. В соответствии с известной формулой Больцмана, энтропия  $S = k \ln W$ , вероятность же  $W$  нахождения молекул на поверхности сравниваемых сорбентов можно найти из мысленного опыта по неравновесному распределению молекул между двумя частями какого-то объема идеального газа (<sup>11</sup>). Раковым (<sup>11</sup>) было показано, что при таком подходе относительное понижение энтропии при переходе от контрольного к сформированному адсорбенту, или величину информации  $I$ , можно найти из выражения

$$I = \frac{n_c}{n_k} \ln \frac{n_c}{n_k}, \tag{1}$$

где  $n_c$  и  $n_k$  — числа молей вещества, адсорбированного, соответственно, на специфическом и контрольном образцах.

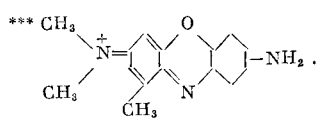
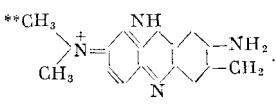
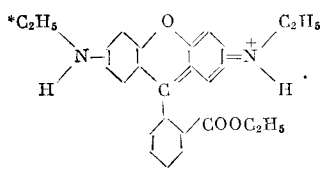
Так как специфика адсорбционных центров сильнее всего проявляется в области малых равновесных концентраций растворенного вещества, информацию  $I$  следует рассчитывать из выражения

$$I = \lim_{C_{равн} \rightarrow 0} \frac{n_c}{n_k} \ln \frac{n_c}{n_k}. \tag{2}$$

Однако нахождение  $n_c$  и  $n_k$  при малых равновесных концентрациях сопряжено со значительными экспериментальными трудностями, вследствие чего величина информации оказывается прямой функцией чувствительности и точности прибора, с помощью которого измеряется концентрация

Таблица 1  
Величины информации  $I$  (моль-непит), рассчитанные из уравнения (3)

Адсорбат (формо- ватель)	Сформированный силикагель			СГ <sub>контр</sub>
	Родамин 6Ж (Р6Ж)*	Нейтраль- ный ** крас- ный (НК)	Бриллианто- вый *** кре- зиловый си- ний (БКС)	
Р6Ж	48,10	3,03	3,56	0
НК	5,14	4,10	8,15	0
БКС	5,46	1,34	10,70	0



раствора. К тому же и такой подход к оценке специфичности предполагает отнесение ее к определенной величине  $C_{равн}$ .

Указанных недостатков можно, по-видимому, избежать, если представить сравниваемые изотермы на сформированном и контрольном силикагеле в виде функциональных зависимостей ( $y = f(x)$ ) и затем взять предел отношения  $y_1/y_2$  (а не  $n_c/n_k$ ) при  $x \rightarrow 0$ . Очевидно, что функции  $y_1$

и  $y_2$  будут описывать только начальные участки изотерм, а предел их отношения должен быть величиной конечной. С учетом этих требований мы использовали для описания изотерм адсорбции полином третьей степени  $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$ , приняв, что свободный член уравнения равен нулю, так как при  $x = 0$  ( $C_{\text{равн}} = 0$ )  $y = 0$  (адсорбция не происходит). После несложных преобразований выражение (1) приобретает такой вид:

$$I = \frac{c_1}{c_2} 2,3 \lg \frac{c_1}{c_2}, \quad (3)$$

где  $c_1$  и  $c_2$  — коэффициенты уравнений, описывающих адсорбцию, соответственно, на специфическом и контрольном образцах.

С целью проверки применимости предлагаемого способа оценки специфической адсорбционной емкости сформированных силикагелей была

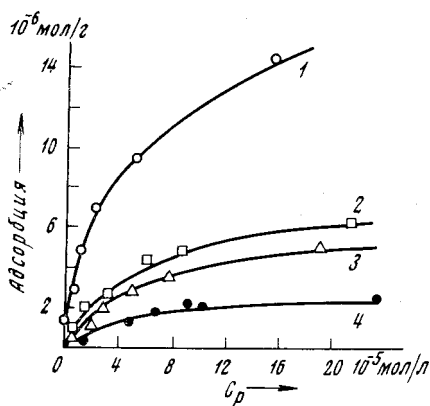


Рис. 1. Изотермы адсорбции родамина 6Ж из 5% уксусной кислоты на образцах силикагеля, специфических в отношении родамина 6Ж (1), бриллиантового крезильного синего (2) и нейтрального красного (3); 4 — изотерма адсорбции родамина 6Ж на контрольном образце

присутствии, считывается наибольшая информация (48, 10 моль-непит). Аналогичная картина наблюдается и для силикагелей, сформированных в присутствии НК или БКС.

Любопытно отметить также примерно одинаковые и притом сравнительно высокие величины информации, считываемой молекулами НК и БКС с силикагеля, сформированного в присутствии Р6Ж. Это, скорее всего, можно объяснить тем, что молекулы указанных адсорбентов, будучи в некотором роде фрагментами молекулы Р6Ж, довольно легко размещаются в «отпечатках», оставленных более крупными молекулами этого формователя. Стерический фактор, вероятно, играет важную роль и при сорбции Р6Ж на силикагелях — посетителях информации о молекулах БКС и НК: информация, считываемая его молекулами с этих адсорбентов, примерно в 15 раз меньше, чем принимаемая от силикагеля, сформированного в присутствии молекул Р6Ж\*\*.

\* Обработку исходных данных производили методом линейного регрессионного анализа (<sup>15</sup>) на ЭВМ Минск-22.

\*\* Для оценки информационной емкости правильнее, хотя, конечно, и сложнее, было бы в качестве формователей и, соответственно, адсорбатов использовать вещества с одинаковой сорбируемостью (энтальпией адсорбции), в частности оптические изомеры. Такие исследования нами в настоящее время ведутся.

Таким образом, использование представлений теории информации позволяет производить достаточно строгий количественный анализ адсорбционной способности и избирательности действия специфически сформированных силикагелей и тем самым объективно оценивать степень структурного подобия молекул.

Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского  
Академии наук УССР  
Киев

Поступило  
26 X 1972

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> М. В. Поляков, ЖФХ, **2**, 799 (1934). <sup>2</sup> F. H. Dickey, J. Phys. Chem., **59**, 595 (1955). <sup>3</sup> F. H. Dickey, Proc. Nat. Acad. Sci., **35**, 227 (1949). <sup>4</sup> A. H. Besskett, P. Anderson, Nature, **179**, 1075 (1957). <sup>5</sup> J. L. Morrison, M. Worsley et al., Canad. J. Chem., **37**, 1986 (1959). <sup>6</sup> H. Erlenmeyer, H. Bartels, Helv. chim. acta, **47**, 46 (1964). <sup>7</sup> В. А. Каниболоцкий, В. И. Галинская и др., Сборн. Адсорбция и адсорбенты, Киев, 1972, стр. 105. <sup>8</sup> H. Bartels, Zs. anorg. u. allgew. Chem., **350**, 143 (1967). <sup>9</sup> H. Bartels, J. Chromatography, **30**, 113 (1967). <sup>10</sup> I. Willems, Experientia, **17**, 344 (1961). <sup>11</sup> B. Rackow, Ber. Bunsenges. phys. Chem., **72**, 110 (1968). <sup>12</sup> B. Rackow, H. Curdt, Ber. Bunsenges. phys. Chem., **73**, 452 (1969). <sup>13</sup> А. М. Яглом, И. М. Яглом, Вероятность и информация, М., 1960. <sup>14</sup> П. Шамбадаль, Развитие и приложения понятия энтропии, «Наука», 1967. <sup>15</sup> Программы по математической статистике для ЭВМ Минск-22, М., 1969, стр. 33.