

Г. А. Гайнанова, А. М. Бекмухаметова, Ф. Г. Валеева,
Р. К. Мухитова, А. Ю. Зиганшина, Ю. Г. Галяметдинов,
Л. Я. Захарова, А. И. Коновалов

СМЕШАННЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛИРОВАННОГО РЕЗОРЦИНАРЕНА И ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Ключевые слова: самоорганизация, резорцинарен, полиэтиленимин.

В смешанной системе диметиламинометилованный резорцинарен – полиэтиленимин было показано формирование совместных агрегатов методами тензиометрии, кондуктометрии, динамического и электрофоретического рассеяния света. Определены концентрационные границы формирования агрегатов и их электрокинетический потенциал. Установлено, что добавка полиэтиленимина к раствору резорцинарена не приводит к формированию гидрофобных доменов, способных солюбилизовать объемные органические молекулы. Изоэлектрическая точка в смешанной системе наблюдается при низких концентрациях макроцикла, подтверждая электростатическое взаимодействие между протонированными аминогруппами полимера и нижним ободом резорцинарена.

Keywords: self-organization, resorcinarene, polyethyleneimine.

The formation of mixed aggregates in the solution containing dimethylaminomethylated resorcinarene and polyethelimine (PEI) has been shown by the methods of tensiometry, conductometry, dynamic and electrophoretic light scattering. The values of the critical aggregation concentration and their zeta potential were determined. It has been established that the addition of PEI to the resorcinarene solution does not lead to formation of hydrophobic domains capable of solubilizing big organic molecules. The isoelectric point in the mixed system is observed at low concentrations of the macrocycle confirming the electrostatic interaction between the protonated amino groups of the polymer and the lower rim of resorcinarene.

Введение

Смешанные системы на основе соединений, способных к самоорганизации в растворах, открывают новые пути практического применения и управления их свойствами [1]. Среди наиболее исследованных следует отметить полимер-коллоидные комплексы и смешанные системы на основе противоположно заряженных полимеров [1-5]. Есть также работы, посвященные системам на основе одноименно заряженных поверхностно-активных веществ (ПАВ) и полимеров, в которых основной движущей силой процесса ассоциации являются гидрофобные взаимодействия [6,7]. Морфологию формирующих агрегатов определяет геометрия исходных соединений [1], поэтому подключение новых типов взаимодействий, в частности «гость-хозяин» [8,9], является актуальной задачей. Все большее внимание исследователей привлекают системы ПАВ-каликсарен [10-12], в которых возможно образование совместных агрегатов, обладающих высоким каталитическим эффектом в реакциях расщепления фосфоэфирных связей. В качестве макроциклических соединений в этих работах были выбраны гидрофобизированные [11] и фосфорилированные [10] по нижнему ободу, а также аминометилованные по верхнему ободу [12] каликсарены. Исследования агрегационных и каталитических свойств проведены в неводных и смешанных водно-органических средах, так как эти макроциклические соединения обладают низкой растворимостью в воде. Нам в качестве объекта исследования был выбран диметиламинометилованный резорцинарен с сульфатотэтильными группами на нижнем ободу (КР, рис. 1), обладающий хорошей растворимостью

в воде и способный к формированию смешанных агрегатов с катионными ПАВ [13].

Целью настоящего исследования является формирование смешанных систем на основе диметиламинометилованного резорцинарена и полиэтиленимина (ПЭИ) для выявления возможности образования совместных агрегатов. Поскольку полимеры являются моделями белков, то формирование смешанных агрегатов даст возможность строить предположения о взаимодействии макроциклических соединений с биополимерами.

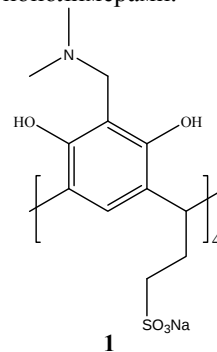


Рис. 1 – Структурная формула диметиламинометилованного резорцинарена

Экспериментальная часть

Резорцинарен синтезирован в ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН по методике [14] и охарактеризован методами ЯМР ¹H, ¹³C-спектроскопии и элементным анализом. В качестве полимера использовали полиэтиленимин (ПЭИ) с молекулярной массой 25000 (Sigma-Aldrich) без предварительной очистки. Приготовление всех растворов проводилось с использованием воды, очищенной на уста-

новке Direct-Q 5 UV (сопротивление воды 18,2 МОм·см при 25 °С). Концентрация ПЭИ в смешанной системе была постоянной и составляла 0,05 моль/л.

Для определения поверхностного натяжения растворов использовали метод «отрыва кольца» (метод Дю Нуи). Измерения проводили на тензиометре К6 (KRUSS, Германия), который определяет поверхностное натяжение с помощью подвешенного к точным весам оптимально смачиваемого измерительного кольца. Измерения проводили в ручном режиме. Каждое представленное значение получено как минимум по пяти показаниям прибора.

Данные по удельной электропроводности (χ , мкСм/см) систем получены на кондуктометре InoLab Cond 7110. Значение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) определяли по излому на графике зависимости удельной электропроводности от концентрации ПАВ. За нулевое значение принималась электропроводность воды.

Солюбилизационную способность агрегатов исследовали методом спектрофотометрии. Спектры фиксировали на спектрофотометре Specord 250 Plus с использованием кварцевых кювет толщиной 2 мм. Предварительно во все исследуемые растворы добавляли навеску красителя Orange OT (Sigma-Aldrich), который не растворим в воде, но хорошо растворяется в неполярных средах. Данный метод использовался для построения зависимости оптической плотности от концентрации для смешанной системы резорцинарен-ПЭИ с последующим определением критической концентрации агрегации (ККА).

Дзета-потенциал исследуемых систем определяли методом электрофоретического рассеяния света на приборе Zetasizer Nano. Источником лазерного излучения служил He-Ne газовый лазер мощностью 4 мВт и длиной волны 633 нм. Исследовали как нефiltrованные, так и фильтрованные системы. Для фильтрования растворов использовали мембранные фильтры Millex HV (Durapore PVDF Membrane) с диаметром пор 0,45 мкм.

Результаты и их обсуждение

Методы тензиометрии и кондуктометрии используются для определения критической концентрации мицеллообразования не только ПАВ [1, 15], но также получили широкое применение для определения ККМ резорцинаренов [13, 16, 17].

Ранее было показано, что исследуемый КР способен снижать поверхностное натяжение на границе вода-воздух. Методами кондуктометрии и ЯМР-спектроскопии определены значения ККМ, равные 0,013 М и 0,005 М соответственно [13].

На зависимости удельной электропроводности от концентрации макроциклического соединения в присутствии ПЭИ (рис. 2) виден перегиб при концентрации 0,015 М – значение ККА. Если на рис. 2 перегиб на зависимости в индивидуальном растворе КР не столь очевиден, хотя образование агрегатов однозначно было доказано другими методами [13], то в смешанной системе КР-ПЭИ наклон зависимости меняется более четко, свидетельствуя об

уменьшении количества носителей заряда, то есть об образовании смешанных структур.

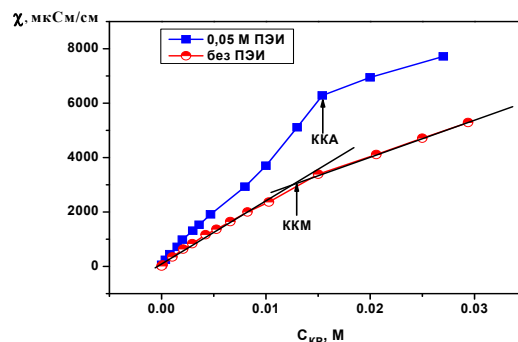


Рис. 2 - Зависимость удельной электропроводности растворов КР от его концентрации в отсутствие и присутствии ПЭИ (0,05 М), 25 °С

На изотерме поверхностного натяжения (рис. 3) также виден перегиб при концентрациях 0,01 М и 0,009 М в отсутствие и присутствии ПЭИ (0,05 М) соответственно.

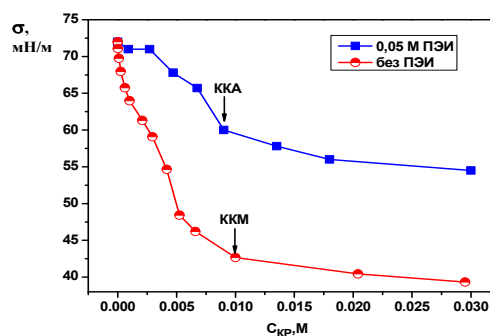


Рис. 3 - Изотерма поверхностного натяжения растворов КР в отсутствие и присутствии ПЭИ (0,05 М), 25 °С

Нижний обод КР имеет отрицательный заряд в широком диапазоне рН [14]. Полиэтиленимин является слабозаряженным полимером при высоких рН.

В индивидуальных растворах макроциклического соединения происходит снижение поверхностного натяжения на границе вода-воздух до 40 мН/м. Добавка полимера приводит к тому, что поверхностное натяжение снижается только до значения 55 мН/м, что, вероятно, свидетельствует о более благоприятной адсорбции КР своим нижним ободом на положительно заряженных звеньях азота полиэтиленимина. Доля заряженных звеньев полимера при рН 9,2 невелика (около 10-15%), поэтому и взаимодействие между компонентами в системе слабое, что выражается в близких значениях ККМ и ККА.

Определить размеры агрегатов в смешанной системе КР-ПЭИ методом светорассеяния не удалось. Полиэтиленимин образует агрегаты с гидродинамическим диаметром 6 нм. В индивидуальном растворе резорцинарена предположительно образуются большие агрегаты стопочной структуры [14]. Однако нам удалось зафиксировать дзета-потенциал системы КР-ПЭИ в широком диапазоне concentra-

ций макроцикла (рис. 4). Оказалось, что в системе достаточно быстро происходит компенсация положительного заряда ПЭИ (+5 мВ), и, начиная с концентрации КР 0,005 М, в растворе преобладают частицы с отрицательным зарядом (-25 мВ), скорее всего, относящиеся к свободным или агрегированным молекулам КР. Это подтверждает наше предположение о том, что взаимодействие в системе происходит по электростатическому механизму.

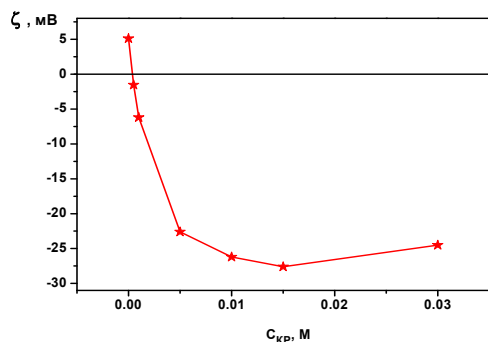


Рис. 4 - Зависимость дзета-потенциала в системе КР-ПЭИ от концентрации резорцина, $C_{\text{ПЭИ}} = 0,05 \text{ М}$, 25°C

Метод солюбилизации красителя успешно применяется для определения ККМ амфифильных соединений. Нами для проведения исследования был выбран гидрофобный краситель Orange OT, который не растворяется в воде и может быть солюбилизирован неполярной областью прямых мицелл при концентрации амфифила выше ККМ. Orange OT имеет характерную полосу поглощения в видимой части спектра при $\lambda = 495 \text{ нм}$. Ранее было показано, что КР не способен солюбилизировать Orange OT полностью вследствие большого объема этой молекулы [13]. Нами было показано, что добавка ПЭИ (0,05 М) существенно не изменяет солюбилизационные свойства макроцикла, что говорит о том, что даже в смешанной системе образуются агрегаты, не имеющие гидрофобные области и не способные растворять исследуемый краситель.

Таким образом, в смешанной системе диметиламинометилированный резорцинарен – полиэтиленмин было показано формирование совместных агрегатов методами тензиометрии, кондуктометрии, динамического и электрофоретического рассеяния света. Характер взаимодействия между компонентами имеет, вероятно, электростатическую природу

и выражен слабо вследствие небольшой доли положительно заряженных аминогрупп полимера.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН Программа № 3.

Литература

1. К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман, *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах*. Бином, Москва, 2009. 528 с.
2. Л.Я. Захарова, Ф.Г. Валеева, Д.Б. Кудрявцев, А.В. Билалов, А.Я. Третьякова, Л.А. Кудрявцева, А.И. Коновалов, В.П. Барабанов, *Изв. АН. Сер. хим.*, **3**, 630-638 (2005).
3. R. Meszaros, L. Thompson, M. Bos, I. Varga, T. Gilanyi, *Langmuir*, **19**, 3. 609-615 (2003).
4. H. Wang, Y. Wang, H. Yan, *Langmuir*, **22**, 4, 1526-1533 (2006).
5. S.S. Halacheva, J. Penfold, R.K. Thomas, J.R.P. Webster, *Langmuir*, **28**, 42, 14909–14916 (2012).
6. Э.М. Косачева, Д.Б. Кудрявцев, Р.Ф. Бакеева, А.И. Куклин, А.И. Исламов, Л.А. Кудрявцева, В.Ф. Сопин, А.И. Коновалов, *Коллоид. Журн.*, **68**, 6, 784-791 (2006).
7. Л.Я. Захарова, А.Б. Миргородская, Е.П. Жильцова, Л.А. Кудрявцева, А.И. Коновалов, *Изв. АН. Сер. хим.*, **7**, 1331-1347 (2004).
8. Ж.-М. Лен, *Супрамолекулярная химия: Концепции и перспективы*. Наука, Новосибирск, 1998. 334 с.
9. Е.Л. Гаврилова, М.Н. Сайфутдинова, Р.И. Тарасова, *Вестник КНИТУ*, **16**, 19, 11-14 (2013).
10. Т.Н. Паширова, С.С. Лукашенко, Э.М. Косачева, Л.З. Ризванова, Г.А. Гайнанова, И.Р. Князева, А.Р. Бурилов, Л.А. Кудрявцева, А.И. Коновалов, *Изв. АН. Сер. хим.*, **5**, 924-931 (2007).
11. Г.А. Гайнанова, Е.П. Жильцова, Л.А. Кудрявцева, С.С. Лукашенко, А.П. Тимошева, А.Р. Бурилов, И.Р. Князева, А.И. Коновалов, *ЖОХ*, **76**, 11, 1871-1878 (2006).
12. Т.Н. Паширова, С.С. Лукашенко, Э.М. Косачева, М.В. Леонова, И.Р. Князева, А.Р. Бурилов, Л.А. Кудрявцева, А.И. Коновалов, *Коллоидный журнал*, **70**, 2, 1-8 (2008).
13. R.R. Kashapov, T.N. Pashirova, S.V. Kharlamov, A.Yu. Ziganshina, E.P. Zhiltsova, S.S. Lukashenko, L.Ya. Zakharova, S.K. Latypov, A.I. Konovalov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 35, 15891 (2011).
14. D.E. Korshin, R.R. Kashapov, L.I. Murtazina, R.K. Mukhitova, S.V. Kharlamov, Sh.K. Latypov, I.S. Ryzhkina, A.Y. Ziganshina, A.I. Konovalov, *New J. Chem.*, **33**, 2397-2401 (2009).
15. Д.А. Куряшов, А.В. Лужецкий, С.В. Захаров, Р.Р. Кашапов, Е.И. Яцкевич, Б.Р. Вагапов, *Вестник КНИТУ*, **16**, 1, 32-37 (2013).
16. H.J. Schntider, V. Shneider, *J. Am.Chem Soc.*, **10**, 19, 6449 (1988).
17. Ф.Х. Каратаева, А.И. Рахматуллин, А.В. Аганов, Ю.Э. Морозова, Э.Х. Казакова, *ЖОХ*, **68**, 5, 837 (1998).

© Г. А. Гайнанова – к.х.н., доц. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ; науч. сотр. лаб. Высокоорганизованных сред ИОФХ им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, ggulnara@bk.ru; А. М. Бекмухаметова – студ. каф. технологии основного органического и нефтехимического синтеза КНИТУ, alina.bekmuhamet@mail.ru; Ф. Г. Валеева – к.х.н., науч. сотр. лаб. Высокоорганизованных сред ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, farida.2701@mail.ru; Р. К. Мухитова – ст. лаборант-исследователь лаб. Химии каликсаренов ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, rezeda@iopc.ru; А. Ю. Зиганшина – к.х.н., ст. науч. сотр. той же лаборатории, a.ziganshina@yahoo.com; Ю. Г. Галяметдинов – д.х.н., проф., зав. каф. физической и коллоидной химии КНИТУ, yugal2002@mail.ru; Л. Я. Захарова – д.х.н., зав. лаб. Высокоорганизованных сред ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН; проф. каф. органической химии КНИТУ, lucia@iopc.ru; А. И. Коновалов – академик РАН, д.х.н., гл. науч. сотр. лаб. Физико-химии супрамолекулярных систем ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, konovalov@knc.ru.

© G. A. Gaynanova - Institute of organic and physical chemistry, KNRTU; A. M. Bektukhametova – stud. KNITU; F. G. Valeeva - Institute of organic and physical chemistry; R. K. Mukhitova - Institute of organic and physical chemistry; A. Y. Ziganshina - Institute of organic and physical chemistry; Yu. G. Galyametdinov – Prof., KNRTU; L. Ya. Zakharova – Prof., KNRTU, lucia@iopc.ru; A. I. Konovalov – academician RAS, konovalov@knc.ru.