

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 аминотилированные 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. Нами в качестве объекта исследования был выбран диметиламинотилированный резорциарен с сульфатоэтильными 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 диметиламинотилированного резорциарена и полиэтиленimina (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 диметиламинотилированного резорциарена

Экспериментальная часть

Резорциарен синтезирован в ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН по методике [14] и охарактеризован методами ЯМР ^1H , ^{13}C -спектроскопии и элементным анализом. В качестве полимера использовали полиэтиленimin (ПЭИ) с молекулярной массой 25000 (Sigma-Aldrich) без предварительной очистки. Приготовление всех растворов проводилось с использованием воды, очищенной на установке Direct-Q 5 UV (сопротивление воды 18.2 МОм·см при 25 °C). 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 тензиметре 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 (с, 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 нефильтрованные, так и фильтрованные системы. Для фильтрации 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 pH [14]. Полиэтиленимин является слабозаряженным полимером при высоких pH. 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 атомах азота полиэтиленимина. Доля заряженных звеньев полимера при pH 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 концентраций 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 резорцинарена, СПЭИ = 0,05 М, 250С

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 солюбилизован неполярной областью прямых мицелл при концентрации амфифила выше ККМ. Orange OT имеет характерную полосу поглощения в видимой части спектра при $\lambda = 495$ нм. Ранее было показано, что КР не способен солюбилизовать Orange OT полостью 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 диметиламинотетраметилированный резорцинарен - полиэтиленимин 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.