

## Супрамолекулярные системы на основе гидрофобно-модифицированного полиэтиленimina и катионных ПАВ

Кашапов Р.Р.,\*<sup>а,б</sup> Паширова Т.Н.,<sup>а</sup> Жильцова Е.П.,<sup>а</sup>  
Лукашенко С.С.,<sup>а</sup> Захарова Л.Я.,<sup>а,б</sup> Коновалов А.И.<sup>а</sup>

<sup>а</sup> Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, ул. Акад. Арбузова, 8, Казань. Факс: 8432732253; тел: 8432732293; E-mail: kashapov@iopc.ru

<sup>б</sup> КГТУ, Казань, ул. Маркса 68.

Методами тензиометрии и динамического рассеяния света исследованы агрегационные свойства гидрофобно-модифицированного полиэтиленimina с молекулярной массой 25000 и его смесевых композиций с новыми катионными бициклическими поверхностно-активными веществами. Определены критические концентрации ассоциации и размер агрегатов исследуемых систем в воде. Методом спектрофотометрии изучены каталитические свойства индивидуальных и смешанных композиций в реакции гидролиза О-4-нитрофенил-О-этилхлорметилфосфоната и получены кинетические параметры реакции.

### Введение

Супрамолекулярные ансамбли, образованные путем нековалентного взаимодействия полимеров с поверхностно-активными веществами (ПАВ) нашли широкое практическое применение<sup>1</sup>. Настоящая работа посвящена исследованию агрегации и каталитической активности полиэтиленimina с молекулярной массой 25000, модифицированного додецильным фрагментом (ПЭИ-12) и его смесевых композиций с новыми катионными ПАВ 1-3.

Выбор ПЭИ в качестве объекта исследования

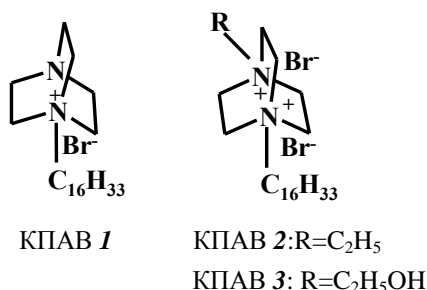


Рис. 1. Объекты исследования

обусловлен широтой его практической значимости, в качестве деэмульгаторов и ингибиторов коррозии<sup>2,3</sup>, биологически-активных соединений<sup>4</sup>, комплексообразователей<sup>5,6</sup> и т.д, а в последнее время и невирусных векторов для доставки генного материала в клетку<sup>7</sup>. Известно также, что ПЭИ и его смесевые композиции с ПАВ являются катализаторами различных реакций, в том числе и разложения токсичных эфиров кислот фосфора<sup>8-12</sup>.

### Результаты и обсуждение

В настоящей работе установлено, что в отличие от немодифицированного ПЭИ, который является поверхностно-инактивным полимером<sup>12</sup>, ПЭИ-12

проявляет поверхностно-активные свойства на границе раздела фаз воздух-вода (рис. 2).

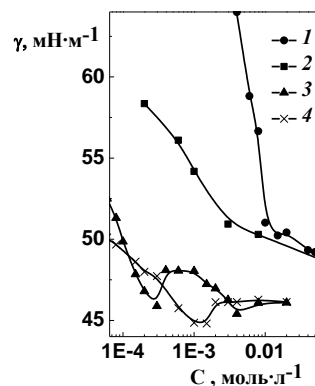


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов ПЭИ-12 (1) от концентрации и его смесевых композиций с КПАВ 1 (2), 2 (4), 3 (3),  $C_{\text{ПЭИ-12}} = 0.02$  моль·л<sup>-1</sup> от концентрации 1-3, 25 °С

Поверхностное натяжение ( $\gamma$ , мН·м<sup>-1</sup>) ПЭИ-12 в воде в области концентрации 0.01 моль·л<sup>-1</sup> составляет 50 мН·м<sup>-1</sup>, что сопоставимо с таковыми значениями для классических ПАВ. Критическая концентрация ассоциации (ККА) ПЭИ-12 по данным метода тензиометрии составляет  $\sim 0.01$  моль·л<sup>-1</sup>. Полученная величина выше ККА ПЭИ молекулярной массы 10000, модифицированного додецильным фрагментом<sup>10</sup>.

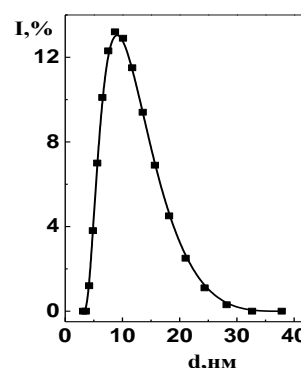


Рис. 3. Распределение размера (d, нм) агрегатов ПЭИ-12 ( $C=0.1$  моль·л<sup>-1</sup>) в воде по интенсивности

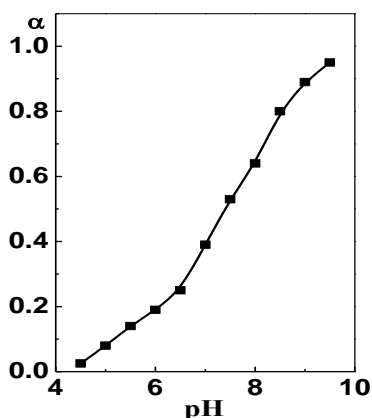


Рис. 4. Зависимость  $\alpha$  от рН для ПЭИ-12;  $C_{\text{ПЭИ}}=0.1$  моль·л<sup>-1</sup>, 25 °С

Данные, полученные методом динамического светорассеяния, представлены на рис. 3. Для ПЭИ-12 при концентрации 0.1 моль·л<sup>-1</sup> (выше ККА) в воде характерно мономодальное распределение (с индексом полидисперсности 0.17) по интенсивности с размером частиц 10 нм, в отличие от бимодального распределения, полученного для немодифицированного ПЭИ<sup>12</sup>. Монодисперсность системы свидетельствует об образовании мицеллоподобных агрегатов, в образовании которых задействованы гидрофобные додецильные фрагменты.

Потенциметрическое титрование водных растворов ПЭИ-12 показало, что в области рН ~ 10 доля свободных аминогрупп ( $\alpha$ ) ПЭИ составляет ~ 0.97 (рис. 4), т.е. ПЭИ практически полностью депротонирован, а значит, является незаряженным полимером и может вступать во взаимодействие с КПАВ и образовывать агрегаты смешанного типа.

С целью подтверждения образования совместных структур КПАВ-ПЭИ-12 методом тензиометрии исследованы агрегационные свойства смешанных систем КПАВ-ПЭИ-12 (рис. 2). Значения ККА композиций КПАВ-ПЭИ-12, полученные методом тензиометрии, представлены в табл. 1.

Как показал анализ полученных данных, ККА композиций отличны от ККА индивидуальных ПАВ и ККА полимера, что свидетельствует об образовании смешанных агрегатов. Отметим, что для системы КПАВ3-ПЭИ-12 наблюдается наиболее существенный сдвиг ККА в область низких концентраций - на ~ порядок по сравнению с ККА ПАВ и на ~ 2 порядка по сравнению с ККА ПЭИ-12. Полученный синергизм действия двух компонентов смеси может быть объяснен тем, что образование полимер-коллоидного комплекса происходит,

Табл. 1. Величины ККА ПАВ, ККА ПЭИ-12 и смешанных растворов КПАВ-ПЭИ-12 (0.02 моль·л<sup>-1</sup>) в воде при 25 °С

| Система                                    | 1 <sup>a</sup> | 2 <sup>a</sup> | 3 <sup>a</sup> | ПЭИ-12 | 1      | 2   | 3   |
|--|----------------|----------------|----------------|--------|--------|-----|-----|
|  |                |                |                |        | ПЭИ-12 |     |     |
| ККА×10 <sup>3</sup> , моль·л <sup>-1</sup> | 1              | 3              | 2              | 10     | 3      | 1.2 | 0.3 |

<sup>a</sup> Данные работы<sup>13</sup>.

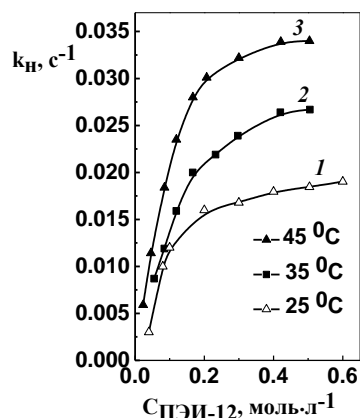


Рис. 5. Зависимости  $k_n$  реакции гидролиза НЭХФ от концентрации ПЭИ-12 в воде, 25 (1), 35 (2), 45 (3) °С

вероятнее всего, не только за счет участия гидрофобных радикалов КПАВ и ПЭИ-12, но и водородного связывания типа  $\text{OH} \cdots \text{N}$ , что облегчает процесс образования смешанных агрегатов.

Следующим этапом настоящей работы было использование исследуемых систем в качестве катализаторов для модельной реакции разложения токсичных эфиров кислот фосфора (ЭХФ), на примере субстрата О-4-нитрофенил-О-этилхлорметилфосфоната (НЭХФ). Согласно полученным ранее данным<sup>10</sup>, гидролиз ЭХФ в водных растворах полиэтиленimina протекает по общесловному механизму. Данные потенциометрии (рис. 4) подтверждают, что ПЭИ-12 в области рН выше 9 депротонирован, т.е. содержит большое количество каталитически активных аминогрупп. Т.о. в случае гидрофобно-модифицированного ПЭИ катализ осуществляется незаряженными аминогруппами, участвующими в активации молекул воды, которые атакуют атом фосфора субстрата. На рис. 5 представлены зависимости константы скорости реакции гидролиза ( $k_n$ ) НЭХФ от концентрации ПЭИ-12 ( $C_{\text{ПЭИ-12}}$ ) при различных температурах, имеющие вид с выходом на плато. Зависимости  $k_n$  от  $C_{\text{ПЭИ-12}}$  аналогичны нелинейным зависимостям, свойственным для мицеллярных систем<sup>14</sup>, что свидетельствует о том, что субстрат связывается полимерным агрегатом.

Кинетические данные, представленные на рис. 5, обработаны в рамках псевдофазной модели по уравнению 1. Полученные параметры реакции представлены в таблице 2.

Табличные данные свидетельствуют о высокой каталитической активности ПЭИ-12 в реакции гидролиза НЭХФ, которая достигает ~ 60 раз (рН 10). Повышение температуры приводит к росту ускорения реакции ( $k_m/k_0$ ) гидролиза НЭХФ (табл. 2).

Табл. 2. Параметры реакции гидролиза НЭХФ в присутствии ПЭИ-12 в воде

| T, °C | ККА <sub>2,1</sub> , моль·л <sup>-1</sup> | K <sub>S</sub> , л·моль <sup>-1</sup> | k <sub>m</sub> , с <sup>-1</sup> | k <sub>m</sub> /k <sub>0</sub> <sup>a</sup> |
|-------|---|---------------------------------------|----------------------------------|---|
| 25    | 3.2·10 <sup>-2</sup>                      | 20                                    | 2.0·10 <sup>-2</sup>             | 57  |
| 35    | 1.9·10 <sup>-2</sup>                      | 8.1                                   | 3.4·10 <sup>-2</sup>             | 97  |
| 45    | 1.3·10 <sup>-2</sup>                      | 0.13                                  | 4.1·10 <sup>-2</sup>             | 117   |

<sup>a</sup> k<sub>0</sub> – константа скорости гидролиза НЭХФ при рН 10

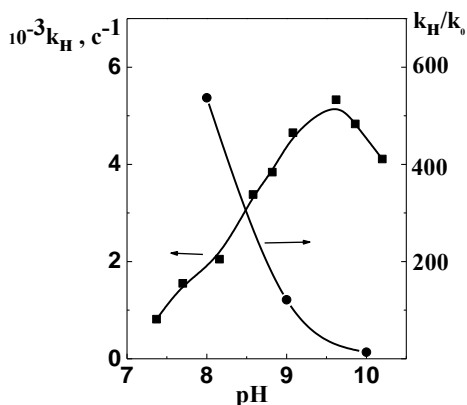


Рис. 6. Зависимость  $k_H$  реакции гидролиза НЭХФ и ускорения ( $k_H/k_0$ ) этого процесса от рН для системы ПЭИ-12-вода;  $C_{ПЭИ} = 0.1$  моль·л<sup>-1</sup>, 25 °С

Необходимо отметить, что при рН ~ 7-8 можно достичь более высоких ускорений > 500 раз (рис. 6). В этих условиях величина  $\alpha$  значительно ниже (рис. 4), т.е. каталитически активных групп становится меньше. В то же время протонированные аминогруппы наноагрегатов ПЭИ-12 за счет электростатического взаимодействия могут связывать гидроксид-ионы воды, т.е. способны увеличивать вклад фактора концентрирования реагентов в каталитический эффект системы.

Использование в качестве катализаторов для изучаемой реакции гидролиза НЭХФ исследуемых композиций показало, что наибольшей каталитической активностью обладает система КПАВ1-ПЭИ-12 (табл. 3). При этом наблюдается снижение каталитического эффекта реакции гидролиза НЭХФ в 15-20 раз (по сравнению с реакцией в присутствии ПЭИ-12) и в 3-5 раз (по сравнению с реакцией в присутствии КПАВ). Анализ кинетических параметров показал, что причиной снижения каталитического эффекта при использовании в качестве катализаторов смешанных композиций КПАВ 1-ПЭИ-12 и КПАВ 3-ПЭИ-12 является уменьшение фактора концентрирования реагентов ( $F_c$ ), а в случае 2-ПЭИ-12 - фактор микроокружения реагентов ( $F_m$ ).

### Экспериментальная часть

Соединения 1-3 было получено по методике<sup>15,16</sup>. О-4-нитрофенил-О-этилхлорметил-фосфонат (НЭХФ) синтезирован по методике<sup>17</sup>. Гидрофобно-модифицированный полиэтиленимин получили по методике<sup>10</sup>. Степень замещения ПЭИ-12 (число гидрофобных групп, приходящихся на один незамещенный фрагмент полимера) составляла 0.19 на звено. Молекулярную массу мономерного звена алкилированного полиэтиленимина определяли потенциометрическим титрованием на приборе рН-150МА. Долю свободных аминогрупп ПЭИ-12  $\alpha$  рассчитывали с использованием уравнения Гендерсона-Хасельбаха<sup>18</sup>.

Поверхностное натяжение определяли методом отрыва кольца Дю-Нуи.

Табл. 3. Параметры реакции гидролиза НЭХФ, катализируемой КПАВ в отсутствие и присутствии ПЭИ-12 в воде,  $C_{ПЭИ-12} = 0.02$  моль·л<sup>-1</sup>, 25 °С

| ПАВ            | $10^3 k_{2m}$ | $K_S$ | $K_{Nu}$ | $(k_{obs}/k_0)_{max}^{\delta}$ | $F_m$ | $F_c$ |
|----------------|---------------|-------|----------|--------------------------------|-------|-------|
| 1              | 985           | 2000  | 32       | 20.5 <sup>b</sup>              | 0.25  | 83    |
| 1 <sup>a</sup> | 76            | 1000  | 1        | 3.8 (53) <sup>b</sup>          | 0.85  | 4     |
| 2              | 320           | 1500  | 55       | 10.6 <sup>b</sup>              | 0.08  | 130   |
| 2 <sup>a</sup> | 1.6           | 830   | 60       | 2.5 (35) <sup>b</sup>          | 0.02  | 125   |
| 3              | 200           | 1100  | 90       | 9.75 <sup>b</sup>              | 0.05  | 180   |
| 3 <sup>a</sup> | 5.4           | 400   | 23       | 2.9 (41) <sup>b</sup>          | 0.06  | 50    |

<sup>a</sup> в присутствии ПЭИ-12. <sup>b</sup>  $k_0 = 0.00177$  с<sup>-1</sup> наблюдаемая константа скорости гидролиза НЭХФ в присутствии ПЭИ-12 (0.02 моль·л<sup>-1</sup>). <sup>c</sup> Эффект агрегатов относительно  $k_H$  щелочного гидролиза

Размеры агрегатов определяли на фотонном корреляционном спектрометре динамического и статического рассеяния света PhotoCor Complex и в системе для характеристики наночастиц Malvern Zetasizer Nano (угол рассеяния света составлял 90° и 173° соответственно). Источником лазерного излучения служил газовый He—Не-лазер с длиной волны 633 нм.

Кинетика реакций исследована УФ-спектрофотометрическим методом по увеличению оптической плотности полосы поглощения 4-нитрофенолят-аниона при 400 нм на спектрофотометре Specord UV-Vis в термостатируемых кюветах. Кинетические концентрационные зависимости анализировали с помощью уравнений (1) и (2), применяемых в мицеллярном катализе<sup>14,19</sup>.

$$k_H = (k_m K_S C_{ПАВ} + k_0) / (1 + K_S (C_{ПАВ} - KKM)), \quad (1)$$

где  $k_m$  (с<sup>-1</sup>) и  $k_0$  (с<sup>-1</sup>) - константы скорости реакции в коллоидной фазе и в среде,  $K_S$  (л·моль<sup>-1</sup>) - константа связывания субстрата с агрегатами.

$$(k_H/k_0)_{max} = (k_{2,m}/k_{2,0}) ((K_S K_{Nu}) / V (K_S^{1/2} + K_{Nu}^{1/2}))^2, \quad (2)$$

где первый множитель отражает фактор смены микроокружения реагентов при их переходе из растворителя в мицеллярную фазу ( $F_m$ ), а второй - эффект концентрирования реагентов в мицеллярной фазе ( $F_c$ ),  $k_{2,0}$  и  $k_{2,m}$  (л·моль<sup>-1</sup>·с<sup>-1</sup>) - константы скорости второго порядка в массе растворителя и мицеллярной псевдофазе соответственно,  $V$  (л·моль<sup>-1</sup>) - мольный объем ПАВ,  $K_S$  и  $K_{Nu}$  (л·моль<sup>-1</sup>) - константы связывания субстрата и нуклеофила с мицеллами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ 09-03-00572-а

### Библиографический список

- 1 Холмберг К., Йенсон Б., Кронберг Б., Линдман Б. // *Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах*. Москва: Бином, 2007. 528 с.
- 2 Герасименко А.А. // *Коррозия и защита металлов*. 1978. № 4. С. 56.
- 3 Jianguo J., Lin W., Ofieno-Alego V., Schweinsberg D.P. // *Corrosion Science*. 1995. V. 37. P. 975.
- 4 Патент 2079512 РФ. Поликомплексы 2-хлорэтилфосфоновой кислоты с N-содержащими полимерами в качестве дефолиантов / Перченко В.Н., Ледина Л.Е., Абубакиров Р.Ш., Иноятов Ф.Х., Платэ

## МАТЕРИАЛЫ XIV МОЛОДЕЖНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

- Н.А. Заявлено 16.05.1994; опублик. 20.05.1997; Бюлл. №6, **1997**.
- 5 Осипова Е.А., Каменев А.И., Сладков В.Е., Шкинев В.М. // *Журнал аналитической химии*. **1997**. Т. 52. С. 273.
  - 6 Navarro R.R., Wada S., Tatsumi K. // *Journal of Hazardous Materials*. **2005**. Т. 123. С. 203.
  - 7 Voets I.K., Keizer A., Cohen Stuart M.A. // *Advances in Colloid and Interface Science*. **2009**. P. 300.
  - 8 Brackman J.C., Engberts J.B.F.N. // *Chemical Society Reviews*. **1993**. V. 22. P. 85.
  - 9 Haimov A., Cohen H., Neumann R. // *Journal of the American Chemical Society*. **2004**. V. 126. P. 11762.
  - 10 Лукашенко С.С., Юрина А.В., Паширова Т.Н., Кудрявцев Д.Б., Косачева Э.М., Кудрявцева Л.А., Коновалов А.И. // *Коллоидный журнал*. **2008**. Т. 70. С. 351.
  - 11 Zakharova L.Ya., Ibragimova A.R., Valeeva F.G., Zakharov A.V., Mustafina A.R., Kudryavtseva L.A., Harlampidi H.E., Konovalov A.I. // *Langmuir* **2007**. V. 23. P. 3214.
  - 12 L.Ya., Mirgorodskaya A.B., Yackevich E.I., Yurina A.V., Syakaev V.V., Latypov Sh.K., Konovalov A.I. // *Journal Chemical Engineering Data*. **2010**. V. 55. P. 5848.
  - 13 Паширова Т.Н., Жильцова Е.П., Лукашенко С.С., Захарова Л.Я. // *Жидкие кристаллы и их практическое использование*. **2009**. Вып. 4. С. 47.
  - 14 Фендлер Е., Фендлер Дж. *Методы и достижения в физико-органической химии*. Москва: Мир, **1973**. 242 с.
  - 15 Cohen J.I., Traficante L., Schwartz P.W., Engel R. // *Tetrahedron Lett*. **1998**. V. 39. P. 8617.
  - 16 Strekas T.C., Engel R., Locknauth K., Cohen J., Fabian J. // *Arch. Biochem. Biophys*. **1999**. V. 364. P. 1291.
  - 17 Бельский В.Е., Кудрявцева Л.А., Ильина О.М., Иванов Б.Е. // *Журнал общей химии*. **1979**. Т. 49. С. 2470.
  - 18 Дженкс В. *Катализ в химии и энзимологии*. Москва: Мир, **1972**. 467 с.
  - 19 Березин И.В., Мартинек К., Яцимирский А.К. // *Успехи химии*. **1973**. Т. 42. Вып. 10. С. 1729.