

Новые супрамолекулярные системы на основе тетракатионного пиримидинсодержащего ПАВ и полиэтиленimina

Габдрахманов Д.Р.,*^{a,б} Воронин М.А.,^a Семенов В.Э.,^a
Валеева Ф.Г.,^a Захарова Л.Я.,^a Резник В.С.^a

^a Учреждение Российской академии наук Институт органической и физической химии им. А.Е.Арбузова КазНЦ РАН, 420088 ул. акад. Арбузова, 8; Казань; Факс: (+7843) 2732253; тел.: +7 (843) 273 22 93; E-mail: dingab@iorc.ru

^б Казанский государственный технологический университет, 420015, ул. К. Маркса, 68, Казань

Комплексом физико-химических методов (тензиометрия, кондуктометрия, вискозиметрия, денсимоетрия, динамическое светорассеяние, рН-метрия, спектрофотометрия) исследована агрегирующая способность нового ациклического пиримидинсодержащего тетракатионного амфифила в индивидуальных растворах и бинарной системе ПАВ/полиэтиленимин (ПЭИ, молекулярная масса 25000), а также проведена оценка каталитической активности в реакции гидролиза фосфонатов. Показан низкий порог агрегации для индивидуальных водных растворов исследуемого амфифила (ККА = 0.8 мМ) и его бинарной смеси с полимером (ККА = 0.1 мМ). Для обеих систем выявлена ярко выраженная субстратная специфичность в отношении более гидрофобного фосфоната. Максимальный каталитический эффект более 4.5 раз в случае индивидуальных растворов и более 8 раз для системы ПАВ/полимер.

Введение

Стремительное развитие супрамолекулярной химии в настоящее время выдвигает все более жесткие требования к амфифильным соединениям: низкие границы агрегации, высокая поверхностная активность, биосовместимость и др.¹⁻³ Этим запросам удовлетворяют геминальные ПАВ⁴⁻⁶, тенденции в исследовании которых меняются в сторону молекул с биологическими фрагментами в структуре.

Ярким примером подобных молекул являются пиримидинсодержащие геминальные и болаформные ди- и тетракатионные ПАВ.⁷⁻¹³ В рамках данной работы представлено комплексное исследование агрегационного поведения и каталитической

активности в условиях реакции гидролиза п-нитрофениловых эфиров кислот фосфора (схема 1) супрамолекулярных систем на основе нового тетракатионного ПАВ с пиримидиновыми фрагментами и бромидными противоионами (АПБ) (рис. 1), а также его бинарной смеси с полиэтиленимином (ПЭИ, молекулярная масса 25000).

Результаты и обсуждение

Методами тензиометрии (рис. 2а) и кондуктометрии (рис. 2б) по точкам излома были определены величины ККА для индивидуальных растворов АПБ и бинарной смеси АПБ/ПЭИ. Полученные величины (табл. 1) сравнены с литературными данными для катионного ПАВ децилтриметиламмоний бромид (ДТАБ)³ и дикатионного ПАВ гексалиден-1,6-бис(бромид децилдиметиламмония) (10-6-10).⁴

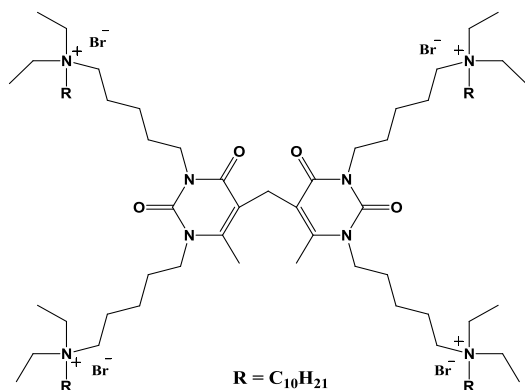


Рис. 1. Структура АПБ

Табл. 1. ККМ/ККА катионных ПАВ

Система	ККМ/ККА, мМ
ДТАБ	65
10-6-10	7
АПБ	0.8
АПБ/ПЭИ	0.1

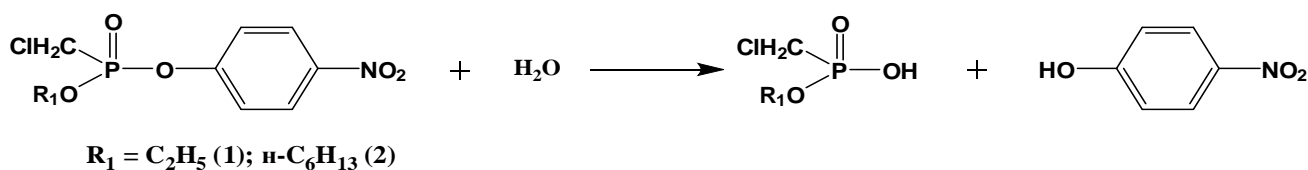


Схема 1. Реакция гидролиза п-нитрофениловых эфиров фосфоновой кислоты 1 и 2.

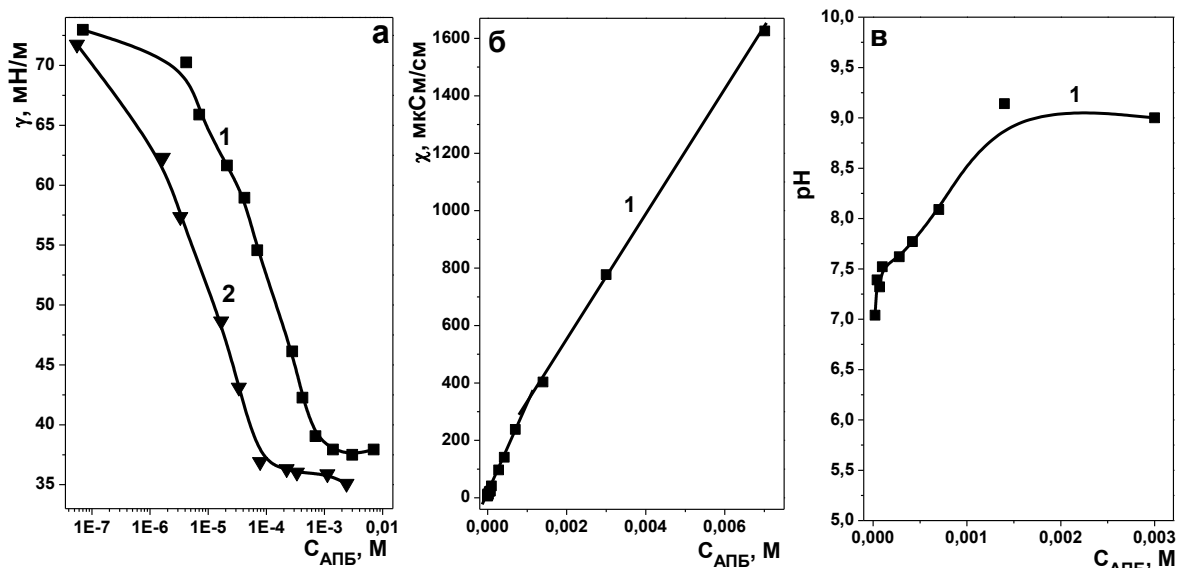


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения (а), удельной электропроводности (б) и pH (в) от концентрации АПБ в индивидуальных растворах АПБ (1) и бинарной системе АПБ/ПЭИ (2); 25° С

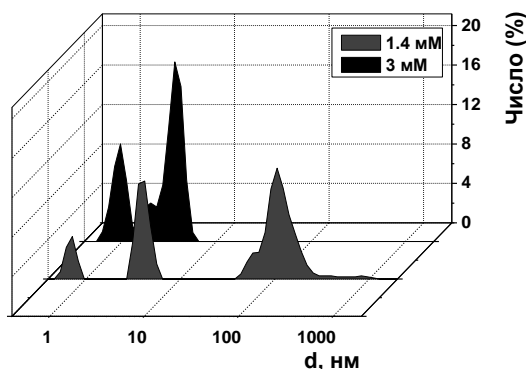


Рис. 3. Распределение размеров частиц по числу частиц в индивидуальных растворах АПБ; 25° С

Таким образом, очевидно, что переход от мономерного ПАВ к димерному, далее к тетракаатионному с пиримидиновым фрагментом и, наконец, к бинарной системе ПАВ/полимер приводит к значительному снижению границы образования агрегатов в водных растворах (в 650 раз по сравнению с индивидуальными растворами мономерного ПАВ).

Расчитанное для оценки морфологии агрегатов АПБ в водных растворах значение критического параметра упаковки (КПУ)³ меньше 0.3, что свидетельствует о склонности к образованию мицеллоподобных структур в воде.

Необычный результат был зафиксирован при измерении pH индивидуальных растворов АПБ (рис. 2в): незначительное изменение pH до точки ККА АПБ и резкое его повышение на 2 единицы после точки ККА. Возможно, подобное явление является следствием проявления основности пиримидиновых фрагментов молекулы.

Оценка формы образуемых в водных растворах агрегатов АПБ на основании расчетных данных¹⁴ по

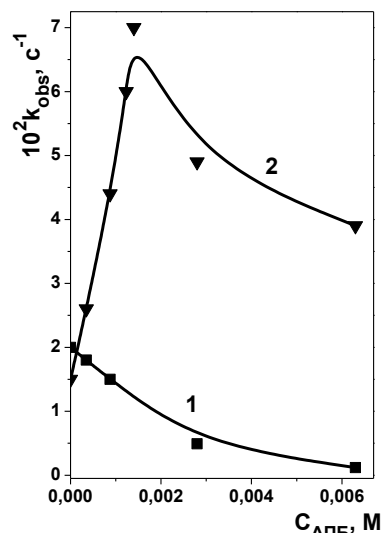


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции щелочного гидролиза фосфонатов 1 (1) и 2 (2) для индивидуальных растворов АПБ; C_{NaOH} = 0.005 М; 25° С

методам вискозиметрии и денсимоетрии показала существование асимметрических агрегатов (вычисленное значение соотношения полуосей мицелл $P = 7.2$).

На рис. 3 представлены данные динамического светорассеяния водных растворов АПБ, которые показали преимущественное образование небольших мицеллоподобных структур по закрытой модели ассоциации со средним гидродинамическим диаметром $d = 3.5-4$ нм.

Спектрофотометрическое исследование каталитической активности образуемых в водных растворах нанореакторов АПБ в реакции гидролиза п-нитрофениловых эфиров кислот фосфора позволило выявить зависимости наблюдаемой константы скорости псевдопервого порядка k_{obs} от концентрации амфифила (рис. 4). Для более гидрофобного фосфоната 2 наблюдается катализ реакции

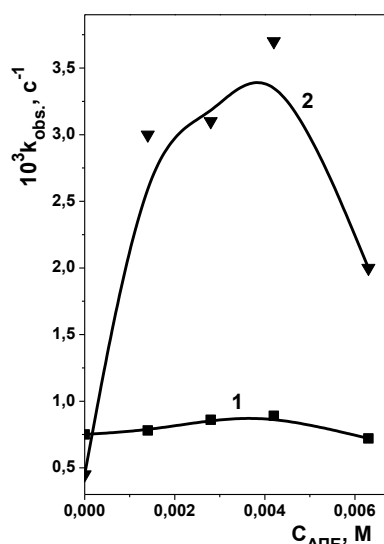


Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции гидролиза фосфонатов **1** (1) и **2** (2) для бинарных систем АПБ/ПЭИ; C_{ПЭИ} = 0.05 M; 25°С

(максимальный каталитический эффект более 4.5 раз) вследствие его большого сродства к мицеллярной псевдофазе и солубилизационного механизма связывания с агрегатами АПБ. Ингибирование щелочного гидролиза в случае менее гидрофобного фосфоната **1** (более 16.5 раз) является необычным результатом. Для менее гидрофобного фосфоната при переходе от индивидуальных растворов АПБ к бинарным системам АПБ/ПЭИ (рис. 5) характерно отсутствие влияния на процесс протекания реакции, в то время как для фосфоната **2** скорость увеличивается до более чем 8 раз по сравнению с индивидуальными растворами АПБ. Подобный рост каталитической активности ассоциатов в водных растворах при переходе от индивидуальных растворов амфифилов к их бинарным смесям с полимером широко известен и хорошо описан в литературе.³

В заключение необходимо отметить, что таким образом нами были сформированы супрамолекулярные системы на основе нового тетракативного пиримидинсодержащего амфифила (ККА = 0.8 мМ) и его бинарных систем с ПЭИ (ККА = 0.1 мМ), оценена каталитическая активность образуемых нано-реакторов: показан рост каталитического эффекта с 4.5 до более чем 8 раз при переходе от индивидуальных растворов ПАВ к бинарным смесям ПАВ/полимер.

Экспериментальная часть

Реактивы. Фосфонаты **1** и **2** синтезировали по методике.¹⁵ Использовали полиэтиленимин с разветвленной структурой (средняя молекулярная масса 25000, «Aldrich»). Приводимые мольные концентрации ПЭИ даны в расчете на мономерное звено.

Методы исследования.

Тензиометрия. Поверхностное натяжение определяли методом отрыва кольца с помощью тензиометра Дю Нуи при 25°С.

Кондуктометрия. Удельную электропроводность измеряли на кондуктометре Inolab (Германия). За нулевое значение принимали электропроводность бидистиллированной кипяченой воды.

Вискозиметрия. Измерение абсолютной вязкости проводили при помощи электронного вибровискозиметра SV-10 (Япония).

Денсимоетрия. Определение плотности осуществляли согласно ГОСТ 18995.1-73, с. 2-3.

pH-метрия. Измерение pH проводили с помощью pH-метра pH-213 и комбинированного pH-электрода HI 1330 фирмы «Hanna Instruments» (Германия).

Динамическое светорассеяние. Размеры частиц измеряли методом динамического рассеяния света на характеристоре наночастиц «Malvern Zetasizer Nano» фирмы «Malvern» (Великобритания). Измерения проводили при угле рассеяния 173°. Перед измерениями образцы фильтровали через мембранные фильтры «Millipore» с диаметром пор 0.45 мкм для удаления пыли. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света анализировали с использованием метода кумулянтов, позволяющего оценить распределение агрегатов по размерам (ISO 13321:1996).

Спектрофотометрия. Кинетику гидролиза изучали спектрофотометрически на приборе «Specord M-400» как реакцию псевдопервого порядка, наблюдая за ее протеканием по поглощению п-нитрофенолят-аниона. Наблюдаемые константы скорости (k_{obs}) определяли по следующей зависимости:

$$\ln(A_{\infty} - A_t) = -k_{obs}t + const \quad (1)$$

где A_t и A_{∞} – оптические плотности раствора в момент времени t (с) и по окончании реакции соответственно. Для расчета использовали метод взвешенных наименьших квадратов, принимая в расчет среднеарифметические значения результатов трех измерений, различающихся не более чем на 5%.

Расчет критического параметра упаковки. Критический параметр упаковки (КПУ) для агрегатов, образуемых ПАВ в водных растворах, рассчитывали по уравнению (2)³:

$$КПУ = \frac{V}{l_{max} a} \quad (2)$$

где V – объем гидрофобной части молекулы ПАВ (нм³), l_{max} – длина вытянутой гидрофобной цепи молекулы ПАВ (нм), a – площадь полярной группы молекулы ПАВ (нм²).

Расчет этих параметров проводили по уравнениям (3)-(5):

$$V = \frac{(27.4 + 26.9N_C)}{1000} \quad (3)$$

$$l_{max} = 0.154 + 0.156N_C \quad (4)$$

$$a = \frac{10^{18}}{N_A \Gamma_{\max}} \quad (5)$$

где N_C – количество атомов углерода в углеводородном радикале, N_A – число Авогадро, Γ_{\max} – максимальное значение адсорбции.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-03-00365)

Библиографический список

- 1 Сид Дж.В., Этвуд Дж.Л. *Супрамолекулярная химия*. Москва: «Академкнига», **2007**. Т. 2. 896 с.
- 2 Лен Ж.-М. *Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы*. Новосибирск: «Наука», **1998**. 333 с.
- 3 Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. *Поверхностно-активные вещества и полимеры в растворах*. Москва: «Бином», **2007**. 528 с.
- 4 Menger F.M., Littau C.A. // *J. Am. Chem. Soc.* **1991**. V. 113. P. 14541-1452.
- 5 Menger F.M., Littau C.A. // *J. Am. Chem. Soc.* **1993**. V. 115. P. 10083-10090.
- 6 Zana R. // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**. V. 1. P. 566.
- 7 Zakharova L.Ya., Semenov V.E., Voronin M.A., Valeeva F.G., Ibragimova A.R., Giniyatullin R.Kh., Chernova A.V., Kharlamov S.V., Kudryavtseva L.A., Latypov Sh.K., Reznik V.S., Kononov A.I. // *J. Phys. Chem.* **2007**. V. 111. P. 14152-14162.
- 8 Zakharova L.Ya., Semenov V.E., Voronin M.A., Valeeva F.G., Kudryavtseva L.A., Giniyatullin R.Kh., Reznik V.S., Kononov A.I. // *Mendel. Commun.* **2008**. V. 18. P. 158-160.
- 9 Zakharova L.Ya., Syakaev V.V., Voronin M.A., Semenov V.E., Valeeva F.G., Ibragimova A.R., Bilalov A.V., Giniyatullin R.Kh., Latypov Sh.K., Reznik V.S., Kononov A.I. // *J. Colloid Interface Sci.* **2010**. V. 342. P. 119-127.
- 10 Zakharova L.Ya., Syakaev V.V., Voronin M.A., Semenov V.E., Valeeva F.G., Giniyatullin R.Kh., Latypov Sh.K., Reznik V.S., Kononov A.I. // *Mendel. Commun.* **2010**. V. 20. P. 116-118.
- 11 Воронин М.А., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я., Гиниятуллин Р.Х., Семенов В.Э., Резник В.С. // *Коллоид. журн.* **2010**. Т. 72. С. 1-9.
- 12 Воронин М.А., Валеева Ф.Г., Захарова Л.Я., Гиниятуллин Р.Х., Семенов В.Э., Резник В.С. // *Кинетика и катализ.* **2010**. Т. 51. С. 1-9.
- 13" Voronin M.A., Gabdrakhmanov D.R., Semenov V.E., Valeeva F.G., Mikhailov A.S., Nizameev I.R., Kadirov M. K., Zakharova L.Ya., Reznik V.S. Kononov A.I. // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. DOI 10.1021/am101000j.
- 14 "Сердюк А.И., Кучер Р.В. *Мицеллярные переходы в растворах поверхностно-активных веществ*. Киев: «Наукова думка», **1987**. 208 с.
- 15" Pat. 2922810 USA, 1960.