

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРЕ ДИСПЕРСНЫХ ФОРМ  
СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА И ВИНИЛПИРРОЛИДОНА  
С ПРОИЗВОДНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ ХЛОРОФИЛЛА**

*Демин А. А., Пирогов В. С., Самсонов Г. В.,  
Никитина Т. В., Черноморский С. А.*

В работе [1] был изучен процесс образования коллоидной фазы при титровании водой растворов статистических сополимеров стирола (Ст) и винилпирролидона (ВП) в смеси органических растворителей. Значительная композиционная неоднородность сополимеров приводит к тому, что макромолекулы с большим содержанием Ст образуют коллоидные частицы, концентрация Ст в которых падает от центра к поверхности, а макромолекулы с малым содержанием Ст образуют вторичные молекулярные структуры [2]. В воде поверхность коллоидных частиц оказывается покрытой звеньями ВП, что предотвращает их коагуляцию. Дифильные коллоидные дисперсии могут взаимодействовать с низкомолекулярными гидрофобными веществами, создавая возможность солюбилизации последних. В настоящей работе изучены стабильные водные дисперсии, полученные путем титрования водой совместных растворов сополимера и производных соединений хлорофилла – феофитина и феофорбига.

Статистический сополимер Ст и ВП получен по методу [3]. Среднее содержание Ст в сополимере, определенное по данным элементного анализа, равно 24%. Молекулярная масса образца, определенная по светорассеянию в хлороформе, ~70 000. Феофитин и феофорбиг были выделены и очищены по методу [4]. Их состояние и концентрация легко определялись по спектральным характеристикам. Спектры поглощения получали на спектрофотометре СФ-14. Коллоидные растворы комплексов получали следующим образом: к раствору сополимера и производного соединения хлорофилла в ДМФ добавляли до 50% воды, затем вели диализ против воды в течение нескольких суток. Концентрация полимера в получаемой дисперсии ~0,5%, концентрация пигмента 5·10<sup>-4</sup> M. Размеры частиц коллоидной фазы определяли методом спектротурбидиметрического титрования [5]. Гель-хроматография коллоидных растворов была проведена на сефадексе G-150 (длина колонки 50 см, диаметр 1 см). Для регистрации использован денситометр с проточной кюветой на базе спектрофотометра СФ-4, что позволяло менять длину волны, на которой измеряли поглощение.

Молекула феофитина состоит из четырех пиррольных колец и гидрофобного углеводородного остатка – фитола. Замещение фитолового остатка атомом водорода дает феофорбиг. Известно, что хлорофилл и его производные солюбилизируются в водных растворах детергентов [6]. Предполагается, что молекулы хлорофилла ориентированы в мицеллах ПАВ таким образом, что порфириновое кольцо находится в водной среде, а фитоловый остаток – в гидрофобной части мицеллы [7]. Наличие в макромолекулах сополимера гидрофильных и гидрофобных участков позволяло ожидать, что сополимер будет предохранять производные соединения хлорофилла от выпадения в осадок при добавлении воды к их растворам. В самом деле, при добавлении воды к совместному раствору сополимера и феофитина в ДМФ образуются стабильные дисперсии. Начальная концентрация феофитина выбрана таким образом, чтобы начало его агрегации при добавлении воды к раствору совпадало с началом коллоидных изменений в растворе сополимера. Удалив диализом органический растворитель, мы получили водную дисперсию сополимера с феофитином. Спектр поглощения такой дисперсии (рис. 1, кривая 1) имеет тот же характер, что и спектры феофитина в органических растворителях: отсутствует максимум при длине волны 700 нм, характерный для агрегированных форм феофитина [6–9], т. е.

можно считать, что феофитин в комплексе с сополимером находится преимущественно в мономерной форме. Вне всякого сомнения происходит взаимодействие стирольных участков макромолекул с феофитином, так как в смеси органический растворитель — вода спектр поглощения поливинилпирролидона с феофитином, так же как и самого феофитина, приобретает

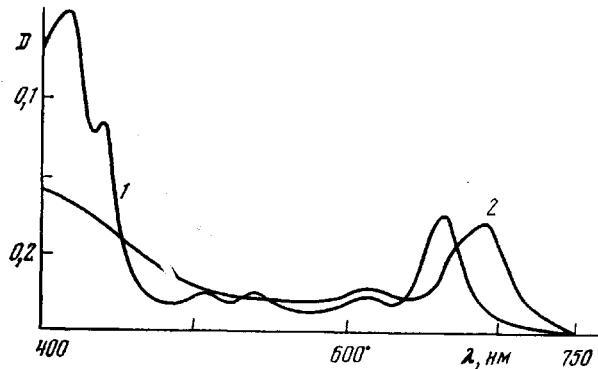


Рис. 1. Спектры поглощения феофитина:

1 — водная дисперсия комплекса феофитина с сополимером ВП — Ст; 2 — феофитин в бинарной смеси этанол — вода (1:3) при концентрации поливинилпирролидона 25 мг/мл

совершенно иной характер: наряду с полосой поглощения при 670 нм появляется новая полоса по мере увеличения содержания воды в растворе (рис. 1, кривая 2).

Седиментация коллоидных растворов сополимера показала, что существует бимодальное распределение

по массе [1]. Существование в одной системе как коллоидных, так и мономолекулярных структур приводит к появлению двух пиков при гель-хроматографии дисперсии сополимера. На рис. 2. а показано хроматографическое разделение водной дисперсии сополимера ВП и Ст. Поглощение измерено при длине волны 200 нм (длина волны, при которой измеряют поглощение растворов ПВП [10]). Гель-хроматография дисперсии комплекса сополимера с феофитином приводит к такому же распределению компонентов. Измерение оптической плотности при длине волны 670 нм (поглощение феофитина) показывает, что весь феофитин связан с агрегатами сополимера (рис. 2, б).

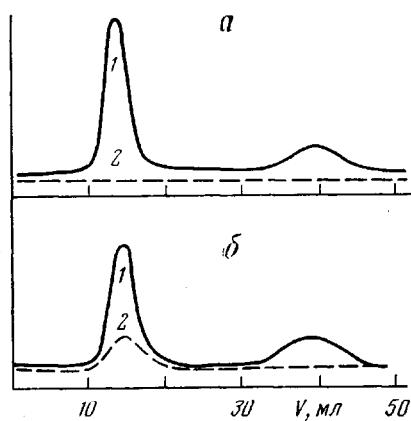


Рис. 2. Хроматография водных дисперсий на сепадексе G-150:

а — водная дисперсия сополимера ВП — Ст, б — водная дисперсия комплекса феофитина с сополимером: 1 —  $D_{200}$ , 2 —  $D_{670}$

Возможны два варианта распределения феофитина в коллоидной фазе: феофитин равномерно распределен в гидрофобном ядре коллоидной частицы и адсорбирован вблизи поверхности агрегатов экранированной звеньями ВП.

Известно, что изменение активности водородных ионов меняет спектральные свойства феофитина: в кислой области длинноволновая полоса поглощения смещается в сторону меньших длин волн [11, 12]. Это связано с тем, что в растворе появляются моно- и дикатионы феофитина. Для феофитина в этаноле, так же как и для феофитина в водных растворах детергентов, когда можно считать, что феофитин находится в мономерном состоянии, сдвиг при pH 1,05 равен 12 нм.

При добавлении HCl к водной суспензии комплекса изменений спектра не наблюдается. Для сравнения спектральных свойств свободного феофитина и его комплекса с сополимером мы изучили изменения спектра поглощения в смешанных водно-этанольных системах. В смеси этанол – вода при увеличении содержания воды сдвиг спектра поглощения свободного

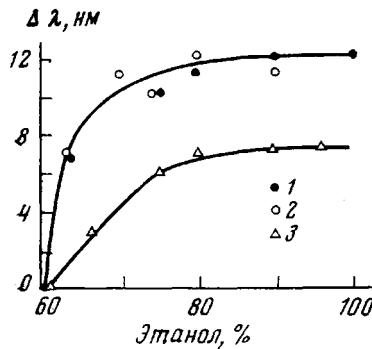


Рис. 3

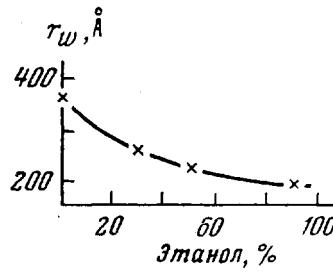


Рис. 4

Рис. 3. Сдвиг длинноволновой полосы спектра поглощения феофитина при pH 1,05 в зависимости от содержания этанола в бинарной смеси этанол – вода:

1 — феофитин; 2 — комплекс феофитина с сополимером, полученный добавлением раствора феофитина к водной дисперсии сополимера; 3 — комплекс феофитина с сополимером, полученный путем титрования водой их совместного раствора в ДМФ

Рис. 4. Изменение среднего радиуса частиц водной дисперсии сополимера в зависимости от содержания этанола в смеси этанол – вода

феофитина при изменении pH уменьшается и при концентрации феофитина  $\sim 10^{-5} M$  отсутствует при добавлении 40% воды вследствие коллоидных изменений в растворе (рис. 3, кривая 1). Наличие сдвига длинноволновой полосы спектра поглощения водно-этанольных суспензий комплекса феофитин – полимер свидетельствует о том, что в системе присутствует свободный феофитин (рис. 3, кривая 2). Связано это с тем, что этанол размывает верхний слой коллоидного агрегата и часть макромолекул, а с ними и феофитин переходят в фазу истинного раствора. На рис. 4 представлено изменение среднего радиуса частиц водной дисперсии сополимера, определенного по методу спектротурбидиметрического титрования, при добавлении этанола к дисперсии.

Из разницы сдвига длинноволновых полос поглощения можно сделать вывод, что в случае комплекса феофитина с сополимером часть феофитина прочно связана с полимерными агрегатами, и водородные ионы лишены доступа к нему. Спектр поглощения такой системы представляет собой суперпозицию исходного и спектра катионов феофитина. Необходимо еще раз подчеркнуть, что это явление представляет собой полимерный эффект, так как добавление HCl к феофитину в водных растворах детергентов приводит к специфическому изменению спектра поглощения.

Комплекс сополимер – феофитин можно приготовить способом, отличающимся от изложенного выше. К водному коллоидному раствору сополимера добавляли раствор феофитина в органическом растворителе и затем отделивали органический растворитель. Концентрация феофитина в комплексе  $\sim 5 \cdot 10^{-4} M$ , как и в первом случае. В этом варианте весь феофитин должен быть расположен в поверхностном слое полимерных агрегатов. Изменение спектра поглощения такого коллоидного раствора в водно-этанольных смесях совпадает с изменением для свободного феофитина (рис. 3, кривая 1).

Подобные эксперименты были проделаны и с другим производным хлорофилла – феофорбидом, который отличается от феофитина отсутствием углеводородного фитольного остатка, вследствие этого феофорбид является

более гидрофильным, и при титровании водой совместных растворов феофорбига и сополимера феофорбига должен располагаться ближе к поверхности агрегатов. В самом деле, при добавлении 90% этанола к водной дисперсии комплекса происходит полное высвобождение феофорбига: переход его в фазу истинного раствора, что фиксируется по сдвигу длинноволновой полосы поглощения в кислой области.

Таким образом, показано, что агрегаты сополимеров ВП и Ст образуют комплексы с малорастворимыми в воде производными соединениями хлорофилла. Молекулы феофитина и феофорбига находятся в комплексах в мономерной форме. Полимерное гидрофобное окружение защищает феофитин и феофорбига от действия водородных ионов. Распределение молекул низкомолекулярного вещества по объему полимерных агрегатов зависит от точки расслоения раствора низкомолекулярного вещества в системе органический растворитель — вода.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
2 VI 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Демин, B. B. Кривобоков, L. B. Дмитренко, O. B. Каллистов, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., A18, 1286, 1976.
2. Энциклопедия полимеров, т. 2, «Советская энциклопедия», 1974, стр. 119.
3. J. E. Bork, L. E. Coleman, J. Polymer Sci., 43, 418, 1960.
4. C. A. Черноморский, B. T. Курнигина, A. И. Фрагина, Прикл. биохимия и микробиол., 12, 421, 1976.
5. B. И. Кленин, С. Ю. Щеголев, B. И. Лаврушин, Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем, Изд-во Саратовского ун-та, 1977.
6. A. A. Красновский, A. Н. Луганская, Изв. АН СССР, серия биологич., 1976, № 2, 182.
7. M. Г. Шапошникова, A. A. Красновский, Биохимия, 38, 193, 1973.
8. R. A. Cellarius, D. Mauzerall, Biochim. Biophys. Acta, 112, 235, 1966.
9. Г. П. Гуринович, Т. И. Стрелкова, Биофизика, 8, 172, 1962.
10. Ф. П. Сидельковская, Химия винилпирролидона и его полимеров, «Наука», 1970.
11. R. Livingston, R. Pariser, L. Thompson, A. Weller, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3025, 1953.
12. Г. П. Гуринович, A. Н. Севченко, K. Н. Соловьев, Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений, Минск, 1969.

УДК 541.64:547.1'128

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ КОНДЕНСАЦИИ *тетракис-(trimетилсилиламино)силан*

**[Андианов К. А., Хананашвили Л. М., Таланов В. Н.,  
Ильин М. М., Жураковская И. И., Диденко Т. В.]**

Ранее уже было сообщено о синтезе органосилазановых полимеров со спироциклическими главными цепями молекул [1–3]. Макромолекулы этих полимеров построены из четырехчленных силазановых циклов, соединенных тетрафункциональным атомом кремния, в качестве обрамляющих радикалов у атома азота — органические радикалы. Представляло интерес осуществить синтез аналогичных по структуре полимеров, где в качестве обрамляющих радикалов у атома азота были бы trimетилсилильные группы. Исходным мономером для синтеза указанных полимеров являлся *тетракис-(trimетилсилиламино)силан* (I), полученный реакцией совместного аммонолиза четыреххлористого кремния с trimетилхлорсиланом [4].