

УДК 541.64:543.422.23:532.77

ПРОТОННАЯ МАГНИТНАЯ РЕЛАКСАЦИЯ
В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ДЕКСТРАНА

Цицишвили В. Г., Гринберг В. Я., Толстогузов В. Б.,
Федин Э. И.

Исследована протонная магнитная релаксация в водных растворах декстранов с концентрацией $c=1\text{--}25\%$ и молекулярной массой (17–500) · 10³ при частотах 20 и 90 MHz. Получены зависимости $W(c, M)$, $\tau_{cb}^*(c, M)$ и $\beta(c)$, где W – степень гидратации, τ_{cb}^* – наиболее вероятное время корреляции молекул «связанной» воды, а β характеризует ширину их распределения по временам корреляции. При всех значениях MM W убывает при повышении $c>c_0=1/[\eta]_0$, где $[\eta]_0$ – характеристическая вязкость декстрана в θ -условиях. Во всем интервале концентраций сохраняется закономерность – чем выше MM, тем выше W . Зависимости $W(c)$ при разных MM экстраполируются в точку $W=0$, $c=55\pm2\%$, причем это значение c удовлетворяет условию $c\nu_0=1$, где ν_0 – объем звена макромолекулы декстрана. Зависимости $\tau_{cb}^*(c)$ при разных MM могут быть представлены обобщенной кривой в координатах $\tau_{cb}^*=\tau_{cb}^*W$ и $\tilde{c}=c/c_0$. Она имеет минимум при $\tilde{c}\approx 2$. Показано, что движения молекул «связанной» воды и звеньев макромолекул декстрана коррелируют между собой, поэтому значения τ_{cb}^* позволяют судить о динамике молекулярных движений декстрана.

По данным исследования протонной магнитной релаксации [1] степень гидратации декстрана в водных растворах с концентрацией $<1\%$ не превышает одной молекулы воды на мономерное звено, причем она возрастает с повышением молекулярной массы декстрана. Эти эффекты являются следствием взаимодействия звеньев в пределах изолированных макромолекул. Гидратация оказывает влияние на динамику характерных движений мономерных звеньев. При относительно высокой степени гидратации кинетическая гибкость макромолекулы декстрана возрастает.

Настоящее сообщение посвящено исследованию протонной магнитной релаксации в концентрированных водных растворах декстрана. Специфика концентрированных систем потребовала разработки нового подхода к интерпретации экспериментальных данных. Этот подход включает учет влияния взаимодействия макромолекул на их гидратацию и учет «множественности» состояний «связанной» воды. Первое достигается формально на основе предположения, что степень гидратации зависит от концентрации полимера, второе – введением распределения молекул «связанной» воды по временам корреляции.

Объектами исследования служили декстрыны D1 («Кох Лайт Лтд»), D2 – D4 («Польфа», ПНР) и D5 («Серва») с $M=17, 40, 80, 110$ и 500 тыс. соответственно и обычная дистиллированная вода. Для дегидратации препараты растворяли в D₂O и спустя сутки лиофильно высушивали. Эту операцию повторяли три раза. Исходные и дегидратированные препараты хранили в эксикаторе над безводным CaCl₂.

Перед измерениями растворы выдерживали в кипящей водяной бане в течение 30 мин. Эта операция необходима для устранения температурно-временной предыстории растворов [1].

Времена продольной (T_1^*) и поперечной (T_2^*) протонной магнитной релаксации определяли на приборах «Minispec p-20» и «SXP-100/15''» («Брукер Физик») при 20 и 90 MHz соответственно и температуре $28\pm0,1^\circ$ по методикам Хана [2] и Карра – Перселя – Мейбума – Джилла [3], причем в последнем случае для устранения эффектов обмена протонами между водой и макромолекулами декстрана использовали скорость повторения импульсов $q\simeq 1000$ сек⁻¹.

Время T_1^* , определенное по методике Хана, можно отождествить с временем релаксации T_1 , обусловленной спин-решеточными взаимодействиями.

Было установлено, что при $q \approx 1000 \text{ сек}^{-1}$ время T_2^* практически не зависит от q . Это свидетельствует о том, что в данном случае влияние протонного обмена пренебрежимо мало и поэтому $T_2^* = T_2$ — времени релаксации, обусловленной спин-спиновыми взаимодействиями [4].

Для расчета степени гидратации принимали, что масса мономерного звена декстрагана ≈ 180 .

Согласно работе [5], между временами протонной магнитной релаксации T_i ($i=1, 2$), степенью гидратации W и концентрацией полимера c существует соотношение

$$1/T_i = 1/T_{if} + Wc/T_{ib}, \quad (1)$$

где T_{if} и T_{ib} ($i=1, 2$) — времена релаксации протонов воды в «свободном» (f) и «связанном» (b) состояниях. Оно справедливо, если скорость обмена молекулами воды между f - и b -состояниями достаточно высока, а $Wc \ll 1$. Эти условия выполняются в случае концентрированных растворов декстрагана ($c \leq 25\%$). Справедливость первого следует из оценки коэффициента самодиффузии воды в этих растворах [6]. Справедливость второго ясна из следующих соображений. Поскольку с ростом концентрации усиливается взаимодействие макромолекул, W должна быть убывающей функцией концентрации полимера. Тогда в интервале концентраций $c = 1 - 25\%$ $W(c) \leq W(c=1\%) = 0,1$ [1], отсюда $Wc \ll 1$.

Таким образом, выражение (1) можно использовать для определения степени гидратации декстрагана в концентрированном растворе. Однако при этом следует учитывать, что времена T_{ib} ($i=1, 2$), вероятно, также зависят от концентрации полимера.

Соотношение (1) обычно сочетают с уравнениями Соломона, которые определяют связь между T_{ib} и временем корреляции характерных движений молекул воды в b -состояния τ_{cb} . Это позволяет одновременно определять степень гидратации и τ_{cb} . Как правило, принимают, что все «связанные» молекулы воды находятся в одном состоянии, т. е. им присуще одно время корреляции. Однако с термодинамической точки зрения это маловероятно [7]. Реально имеется множество b -состояний со своими характерными временами корреляции [8]. Учет этого факта возможен, если ввести в уравнения Соломона некоторое распределение «связанных» молекул воды по временам корреляции. Вид этого распределения неизвестен. Поэтому для упрощения математических выкладок мы приняли распределение Фуосса — Кирквуда [9]. Его основными характеристиками являются наиболее вероятное время корреляции τ_{cb}^* и параметр $0 \leq \beta \leq 1$, свидетельствующий о ширине распределения.

В таком случае для определения W , τ_{cb}^* и β необходимы измерения времен релаксации хотя бы при двух резонансных частотах ω_1 и ω_2 . Эти параметры являются корнями следующей системы уравнений:

$$\begin{aligned} K_1^{(\omega_1)} &= W/T_{1b}^{(\bar{\omega}_1)}; & K_1^{(\bar{\omega}_1)} &= W/T_{1b}^{(\bar{\omega}_1)}; & K_2^{(\bar{\omega}_1)} &= W/T_{2b}^{(\bar{\omega}_1)} \\ 1/T_{1b}^{(\omega_1)} &= D(\tau_{cb}^*)^\beta/\omega_1^{1-\beta} [1/(1+A) + 2^\beta/(1+2^{2\beta}A)] \\ 1/T_{1b}^{(\bar{\omega}_1)} &= D(\tau_{cb}^*)^\beta/\omega_2^{1-\beta} [1/(1+B) + 2^\beta/(1+2^{2\beta}B)] \\ 1/T_{2b}^{(\bar{\omega}_1)} &= [1,5\pi D(\tau_{cb}^*/\pi)^\beta]^{1/(2-\beta)} \end{aligned}$$

где $D = 1,080 \cdot 10^{10} \text{ сек}^{-2}$, $A = 4\pi^2(\omega_1 \tau_{cb}^*)^{2\beta}$, $B = 4\pi^2(\omega_2 \tau_{cb}^*)^{2\beta}$.

Решение этой системы возможно приближенными методами на ЭВМ.

Времена спин-решеточной и спин-спиновой релаксации протонов воды в растворах декстраганов с концентрацией $c = 1 - 25\%$ и $M = 17 - 500$ тыс. были определены при двух резонансных частотах 20 и 90 МГц. Эти данные были обработаны по изложенной выше расчетной схеме. Таким образом были получены зависимости $W(c, M)$, $\tau_{cb}^*(c, M)$ и $\beta(c)$ (рис. 1-3).

$W \cdot 10$, моль H_2O /звено

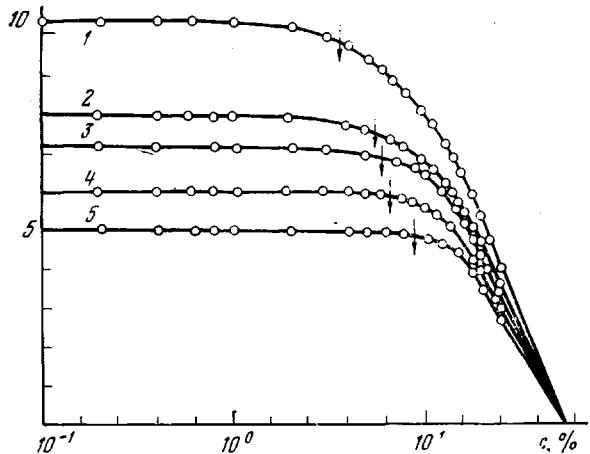


Рис. 1

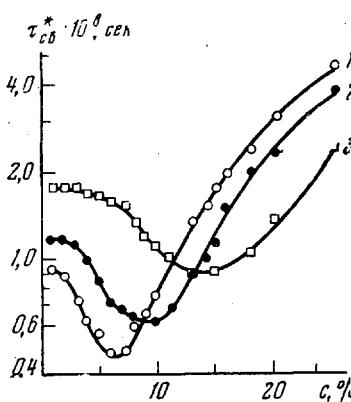


Рис. 2

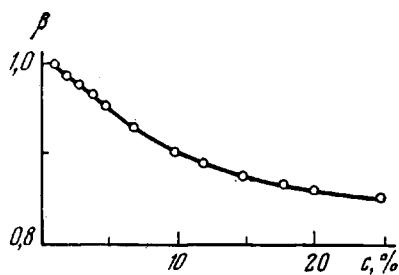


Рис. 3

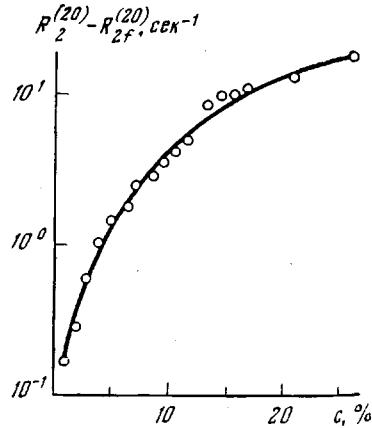


Рис. 4

Рис. 1. Концентрационные зависимости степени гидратации декстрана при $M \cdot 10^{-3} = 500$ (1), 110 (2), 80 (3), 40 (4) и 17 (5). Стрелки соответствуют критерию Дебая $c[\eta]_e = 1$

Рис. 2. Концентрационные зависимости наиболее вероятного времени корреляции молекул «связанной» воды в растворах декстрана при $M \cdot 10^{-3} = 500$ (1), 110 (2) и 17 (3)

Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра β , усредненная по всем препаратам декстрана

Рис. 4. Концентрационная зависимость скорости спин-спиновой релаксации при 20 Гц $R_2^{(20)}$ для декстрана Д-5

Точки — экспериментальные, кривая — расчетные данные. $R_{2f}^{(20)}$ — скорость спин-спиновой релаксации при 20 Гц для чистой воды

Для контроля был проведен обратный расчет скорости спин-спиновой релаксации при 20 Гц $R^{(20)}$, исходя из полученных значений W , τ_{cb}^* и β . Результаты обратного расчета хорошо совпадают с экспериментальными данными (рис. 4).

Концентрационные зависимости степени гидратации исследованных препаратов имеют сходный вид (рис. 1). При всех значениях молекулярной массы декстрана степень гидратации убывает при повышении $c > c_e = 1/[\eta]_e$, где $[\eta]_e$ — характеристическая вязкость декстрана в θ -условиях [10]. Однако при этом во всем интервале концентраций сохраняется закономерность — чем выше молекулярная масса декстрана, тем выше его гидратация. Полученные зависимости экстраполируются в одну точку: $W=0$,

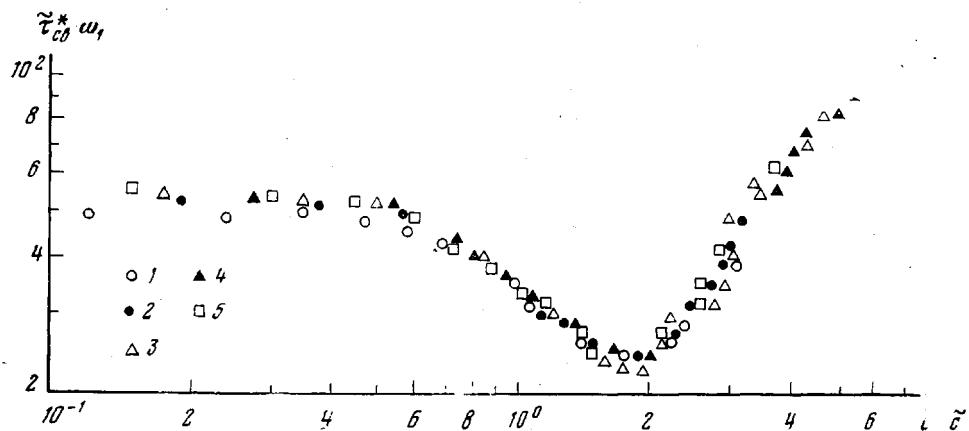


Рис. 5

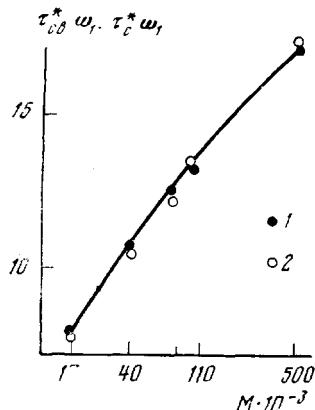


Рис. 6

$c=55 \pm 2\%$. Это значение концентрации удовлетворяет критерию Эдвардса [11] для границы между областями умеренных и высоких концентраций полимера в растворе: $cv_0=1$, где v_0 — объем звена макромолекулы.

Рассмотрим кратко, почему, по данным использованного метода, в области высоких концентраций степень гидратации дексстрана равна нулю. Следует учесть, что этот метод основан на различии подвижностей молекул воды в f - и b -состояниях. Однако, по данным Цимма [12], при высоких концентрациях полимера, по-видимому, существует сильная корреляция характерных движений молекул «связанной» и «свободной» воды и поэтому их подвижности мало отличаются. Опыт показывает, что в данном случае информацию о степени гидратации дексстрана можно получить только при анализе концентрационной зависимости энергии активации характерных движений молекул воды [13].

Концентрационные зависимости наиболее вероятного времени корреляции молекул «связанной» воды в растворах дексстранов с разной молекулярной массой также сходны (рис. 2). Это кривые с минимумами. Положение минимума зависит от ММ дексстрана. С ее повышением минимум смещается в область более низких концентраций. Левее минимума время корреляции тем больше, чем выше ММ, правее его наблюдается обратная тенденция. Интересно отметить, что полученные значения наиболее вероятного времени корреляции молекул «связанной» воды по порядку величины (10^{-8} сек.) лежат между значениями времен корреляции молекул чистой воды в жидкости (10^{-12} сек.) в твердом (10^{-5} сек.) состояниях.

Рис. 5. Обобщенная концентрационная зависимость наиболее вероятного времени корреляции молекул «связанной» воды в растворах дексстрана при $M \cdot 10^{-3}=500$ (1), 110 (2), 80 (3), 40 (4) и 17 (5)

Рис. 6. Сопоставление наиболее вероятных времен корреляции молекул «связанной» воды (1) и звеньев макромолекул дексстрана (2) в 20%-ном растворе при разных молекулярных массах (значения M даны в логарифмическом масштабе); $\omega_1=5,65 \cdot 10^8$ рад/сек

Зависимости $\tau_{cb}^*(c, M)$ могут быть представлены одной обобщенной кривой в координатах; $\tilde{\tau}_{cb}^* = \tau_{cb}^* W$ и $\tilde{c} = c/c_0$ (рис. 5). Эта кривая имеет минимум при $\tilde{c} \approx 2$.

Значения параметра β в растворах дектранов с разной ММ практически совпадают в исследованном интервале концентраций. Концентрационная зависимость этого параметра представлена на рис. 3. Видно, что его величина уменьшается при повышении концентрации. Тот факт, что $\beta \neq 1$, подтверждает необходимость учета «множественности» состояний «связанной» воды.

С целью сопоставления подвижностей молекул «связанной» воды и звеньев макромолекул дектрана была исследована протонная магнитная релаксация его дейтерированных препаратов в D_2O . Основной вклад в этот процесс вносит диполь-дипольное взаимодействие протонов метиленовой группы, модулированное движениями звеньев макромолекулы. Экспериментальные данные были использованы для определения наиболее вероятного времени корреляции звеньев τ_c^* по Фуоссу — Кирквуду. На рис. 6 представлены зависимости $\tau_{cb}^*(M)$ и $\tau_c^*(M)$ для 20%-ных растворов дектрана. Видно, что в исследованном интервале молекулярных масс значения τ_{cb}^* и τ_c^* практически совпадают. Таким образом, можно считать, что движения молекул «связанной» воды и звеньев макромолекул дектрана в значительной мере коррелируют между собой. По этой причине полученные значения τ_{cb}^* позволяют судить о динамике молекулярных движений дектрана.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
5 I 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. E. I. Fedin, V. G. Tsitsishvili, V. Ya. Grinberg, T. I. Bakari, V. B. Tolstoguzov, Carbohydrate Res., 39, 193, 1975.
2. E. L. Hahn, Phys. Rev., 80, 580, 1950.
3. S. Meiboom, D. Gill, Rev. Scient. Instrum., 29, 688, 1958.
4. Z. Luz, S. Meiboom, J. Chem. Phys., 39, 366, 1963.
5. I. D. Kunitz, Jr., W. Kauzmann, Advances Protein Chem., 28, 239, 1974.
6. В. Г. Цицишвили, В. Я. Гринберг, В. Б. Толстогузов, Э. И. Федин, Высокомолек. соед., 20, 2573, 1978.
7. J. Klotz, Science, 128, 815, 1958.
8. R. R. Knispel, R. T. Thompson, M. M. Pintar, J. Magn. Res., 14, 44, 1974.
9. R. M. Fuoss, J. G. Kirkwood, J. Amer. Chem. Soc., 63, 385, 1941.
10. L. C. Cerny, J. McTiernan, D. M. Stasiw, J. Polymer Sci., Polymer Symp., 42, 1455, 1973.
11. S. F. Edwards, Proc. Phys. Soc., 88, 265, 1966.
12. B. H. Zimm, Revs. Mod. Phys., 31, 123, 1959.
13. В. Г. Цицишвили, Э. И. Федин, Сообщения АН ГрузССР, 77, 345, 1975.

PROTONIC MAGNETIC RELAXATION IN CONCENTRATED AQUEOUS SOLUTIONS OF DEXTRANE

Tsitsishvili V. G., Grinberg V. Ya., Tolstoguzov V. B., Fedin E. I.

Summary

At the frequencies 20 and 90 mhz the protonic magnetic relaxation has been studied for the aqueous solutions of dextranes with concentration $C=1-25\%$ and with molecular mass $M=(17-500)\cdot 10^3$. The dependences $W(C, M)$, $\tau_b^*(C, M)$ and $\beta(C)$ are found where W is the hydration ratio, τ_b^* is the most probable time correlation of bonded water molecules and β characterizes the width of their distributions with respect to times correlation. For the all MM values, W decreases with the rise of C , if $C > C_0 = 1/[\eta]_0$, where $[\eta]_0$ is the intrinsic viscosity of dextrane at θ -conditions. Within whole interval of concentrations the following regularity holds true: than higher MM than higher W . The dependences $W(C)$ under various MM can be extrapolated to one point: $W=0$, $C=-55\pm 2\%$, moreover, this value of C satisfies the condition $Cv_0=1$, where v_0 is the volume of dextrane macromolecule unit. The dependences $\tau_b^*(C)$ under various MM can be represented by a generalized curve in the coordinates: $\tilde{\tau}_b^* = \tau_b^* W$ and $\tilde{C} = C/C_0$. This curve has a minimum at $\tilde{C}=2$. It is shown that the motions of the «bonded» aqueous molecules and of the dextrane macromolecule units are intercorrelated. This is why the values of τ_b^* allow judge about the dynamics of the dextrane molecular motions.