

УДК 541.64:539.199

## КИНЕТИЧЕСКАЯ ГИБКОСТЬ И СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ ПОЛИСАХАРИДОВ

*Ануфриева Е. В., Некрасова Т. Н., Браудо Е. Е.,  
Краковяк М. Г., Луцник В. Б., Толстогузов В. Б.,  
Юрьев В. П.*

Методом поляризованной люминесценции изучено структурообразование в растворах полиуронидов. Показано, что в образовании внутримакромолекулярной структуры существенную роль играют внутримакромолекулярные водородные связи с участием COOH-групп или ионно-координационные связи с участием COO<sup>-</sup>-групп и ионов Ca<sup>2+</sup>. Замена карбоксильных групп на метилкарбоксилатные препятствует структурообразованию. Установлено, что в условиях, способствующих разрушению внутримакромолекулярных водородных связей, молекулы полиуронидов характеризуются высокой кинетической гибкостью, соизмеримой с кинетической гибкостью ПММА.

Кинетическая гибкость макромолекул полисахаридов и ее изменение под действием различных факторов представляют значительный интерес, так как от динамических характеристик макромолекул зависит характер функционирования полимеров. Наиболее актуально определение молекулярных характеристик функциональных свойств для полимеров широкого практического применения.

С особенностями химического строения полисахаридов связаны трудности определения кинетической гибкости полимерных цепей в условиях, исключающих образование межзвеневых контактов — внутри- или межмакромолекулярных. Действительно, наличие в каждом звене большого числа OH-групп, вступающих в водородную связь, и сочленение звеньев-носителей OH-групп с помощью кислородного шарнира приводит к образованию водородной связи внутри- или межмолекулярной во всех допустимых условиях. Поэтому для определения кинетической гибкости полимерных цепей полисахаридов необходимо найти условия, в которых вероятность образования водородной связи была бы наименьшей. Определение кинетической гибкости полимерных цепей, связанной с мелкомасштабными релаксационными процессами, происходящими в наносекундном интервале, позволило бы использовать этот параметр для изучения структурообразования в растворах полисахаридов в силу высокой чувствительности наносекундных релаксационных процессов к структурным изменениям в полимерных цепях [1, 2].

Цель настоящей работы — изучение кинетической гибкости (внутримолекулярной подвижности) макромолекул полисахаридов в условиях, способствующих структурообразованию или разрушающих внутри- или межмолекулярную структуру.

Для определения времен релаксации, характеризующих внутримолекулярную подвижность макромолекул полисахаридов, применяли метод поляризованной люминесценции [2], разработали способы ковалентного присоединения люминесцирующих антраценсодержащих групп (меток) к различным функциональным группам макромолекул — карбоксильным — антрилацилоксиметановая группа (метка I) и к гидроксильным (метка II) [1]. В данной работе использовали метку I. Содержание люминесцирующих групп в полимере не превышало 0,3 мол. %. Объектом исследования служили полиурониды — пектат, пектинат (58% COOCH<sub>3</sub>-групп) и альгинат.

В работе использовали следующие образцы полиуронидов.

Пектат натрия фирмы «Sigma» (США); содержание остатков галактуроновой кислоты – 88%.

Пектинат натрия (питрусовый) производства фирмы «Koch-Light» (Великобритания); содержание остатков галактуроновой кислоты – 88%. Степень этерификации карбоксильных групп – 0,58, распределение сложноэфирных групп – блочное [3].  $\bar{M}_w = 1,8 \cdot 10^5$  (в 0,1 м. растворе NaCl).

Альгинат натрия производства фирмы «British Drug House» (Великобритания). Содержание блоков маннуроновой кислоты – 30%, гулуроновой кислоты – 20%, блоков, состоящих из чередующихся звеньев маннуроновой и гулуроновой кислот – 50%.  $\bar{M}_n, v = 1,5 \cdot 10^5$  (в 0,1 м. растворе NaCl).

Методы анализа и очистки полиуронидов описаны в работе [4].

Макромолекулы исследованных полиуронидов образованы звеньями, различающимися по химическому и стереохимическому строению. В звеньях макромолекул полиуронидов при пятом углеродном атоме пиранозного кольца находится карбоксильная группа (пектат) или метилкарбоксилатная в 58% звеньев (пектинат); в макромолекулах пектата или пектината гидроксильные группы во всех звеньях расположены по одну сторону пиранозного кольца. Альгинат – сополимер, содержащий звенья маннуроновой и гулуроновой кислот, в которых все OH-группы расположены соответственно по одну или по разные стороны от плоскости пиранозного кольца.

Отметим, что сопоставление данных для пектата и пектината позволит оценить значение природы заместителя при пятом углеродном атоме пиранозного кольца в структурообразовании, а сопоставление данных для пектата и альгината – особенностей взаимного расположения гидроксильных групп. Для уменьшения влияния межмакромолекулярных взаимодействий на кинетическую гибкость полимерных цепей эти исследования проводили при низком содержании (0,04%) полиуронида в растворе. Для определения роли межмакромолекулярных взаимодействий в изменении динамических характеристик полимерных цепей исследовали растворы полиуронидов при разных концентрациях в интервале от 0,03 до 1,8%.

В водных растворах внутримолекулярная подвижность макромолекул пектата, пектината и альгината даже при низком содержании полимера в растворе оказывается значительно заторможенной (таблица) по сравнению с подвижностью в гетероцептных полимерах с массивными группами, соединенными кислородными шарнирами, например, полиамидокислотами на основе диангидрида пиromеллитовой кислоты и диаминодифенилового эфира в органическом растворителе (ДМФА). В последнем случае  $\tau < 1$  нс. Высокие значения  $\tau$  для макромолекул полиуронидов в воде указывают на существенную роль внутримолекулярных взаимодействий в уменьшении внутримолекулярной подвижности.

В водно-органических растворителях, в смесях вода – ДМФА (50:50), внутримолекулярная подвижность макромолекул полиуронидов увеличивается, а  $\tau$  достигает значений, соизмеримых с  $\tau$  гибких карбоцептных полимеров – ПММА или ПС в термодинамически хороших растворителях [1, 2]. Это показывает, что полимерные цепи полиуронидов характеризуются высокой кинетической гибкостью, которая наблюдается в условиях, способствующих разрушению внутримолекулярных контактов – водородных связей и гидрофобных взаимодействий.

Большая кинетическая гибкость макромолекул пектата и пектината может быть связана с тем, что определяющим релаксационным процессом

Значения  $\tau$  макромолекул полиуронидов в водных растворах при pH=6,0 и в ДМФА

Полиуронид	Концентрация полиуронида в растворе, %	$\tau$ , нс		
		H <sub>2</sub> O	ДМФА	H <sub>2</sub> O – ДМФА (50 : 50)
Пектат натрия	0,04	23	140	7
Альгинат натрия	0,1	16	–	–
Пектинат натрия	0,05	35	14	9

Рис. 1. Зависимость  $\tau$  от содержания ДМФА в смеси  $H_2O$  – ДМФА для пектата (1) и пектината (2)

Рис. 2. Зависимость  $\tau$  от pH раствора для пектата при  $c=0,4$  мг/мл (1) и пектината при  $c=3$  мг/мл (2).  $c_{NaCl}=0,1$  Н

Рис. 3. Зависимость  $\tau$  от концентрации ионов  $Ca^{2+}$  в водном растворе для пектата (1) и пектината (2), pH 6,0;  $c_{NaCl}=0,1$  Н;  $c=0,02\%$

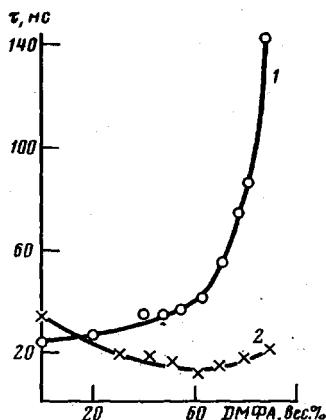


Рис. 1

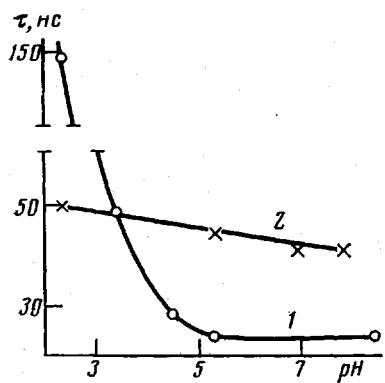


Рис. 2

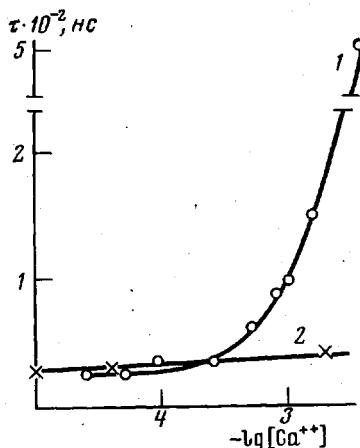


Рис. 3

в растворителях, ослабляющих водородные связи или гидрофобные контакты неполярных метильных групп, становится вращение пиранозного кольца вокруг кислородных мостиков.

Известно однако, что добавление органического растворителя к воде в количестве  $>50\%$  приводит не к ослаблению внутримакромолекулярных водородных связей по сравнению с внутримакромолекулярными водородными связями в воде, а к их усилению, стабилизации [5] и к дальнейшему ослаблению гидрофобных контактов. Исследование внутримолекулярной подвижности полиуронидов в смесях вода – ДМФА при высоком содержании ДМФА – 90% позволило понять еще один важный результат, раскрывающий особенности структурообразования в макромолекулах полиуронидов различного химического строения и роль заместителя при 5-м углеродном атоме пиранозного кольца. Оказывается, при высоком содержании ДМФА в макромолекулах пектата формируется внутримакромолекулярная структура. На ее образование указывают высокие значения  $\tau$  пектата – 150 нс и кооперативный характер изменения  $\tau$  при изменении состава растворителя ДМФА – вода. Замена карбоксильной группы на метилкарбоксилатную в молекулах пектината препятствует структурообразованию ( $\tau < 20$  нс) (рис. 1).

Сопоставление данных для пектата и пектината на других примерах показывает, что замена COOH-групп на COOCH<sub>3</sub> является фактором, препятствующим внутримолекулярному структурообразованию. Так, при уменьшении степени ионизации COOH-групп в молекулах пектата образуется структура,  $\tau$  возрастает до 150 нс. В молекулах пектината структура не образуется,  $\tau$  возрастает незначительно (от 35 до 50 нс) (рис. 2).

Существенное влияние замены части группы  $\text{COO}^-$  (58%) группами  $\text{COOCH}_3$  на структурообразование в макромолекулах полиуронидов обнаруживается также при введении в водный раствор ионов металлов, образующих с карбоксилатными группами ионно-координационные связи. Зависимости  $\tau$  пектата и пектината от содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в водных растворах (рис. 3) показывают кооперативный рост  $\tau$  до 500 нс для пектата при изменении содержания  $\text{Ca}^{2+}$  на порядок от  $0,5 \cdot 10^{-3}$  до  $0,5 \cdot 10^{-2}$  моль/л, т. е. от 0,5 иона  $\text{Ca}^{2+}$  до 5 ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на звено пектата, и незначительное плавное изменение  $\tau$  от 26 до 50 нс для пектината (рис. 3). Если в каждом звене имеется карбоксильная группа (пектат), взаимодействующая с  $\text{Ca}^{2+}$ , структура образуется, если она есть лишь в 42% звеньев (пектинат), то структура не образуется. Наблюдаемые изменения  $\tau$  при изменении pH раствора или содержания  $\text{Ca}^{2+}$  не зависят от содержания полимера в растворе в исследованном интервале концентраций от 0,5 до 0,04%, что указывает на внутримолекулярный характер этих изменений.

При увеличении концентрации полимера в воде даже в 50 раз существенных изменений в значениях  $\tau$  не наблюдается. Для всех полиуронидов в указанном интервале концентраций происходит плавное увеличение  $\tau$  в воде от 16–23 до 30 нс (альгинат, пектат) или от 35 до 60 нс (пектинат).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Anufrieva E. V., Gotlib Yu. Ya. Advances Polymere Sci., 1981, v. 40, p. 1.
2. Anufrieva E. V. J. Pure Appl. Chem., 1982, v. 54, № 2, p. 533.
3. Yuryev V. P., Braudo E. E., Tolstoguzov V. B. Coll. Polymer Sci., 1983, v. 261, № 3, p. 210.
4. Yuryev V. P., Plashchina J. G., Braudo E. E., Tolstoguzov V. B. Carbohydrate Polymers, 1981, v. 1, № 2, p. 139.
5. Некрасова Т. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1970. 130 с.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
2.IV.1984

#### KINETIC FLEXIBILITY AND STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF POLYSACCHARIDES MACROMOLECULES

Anufrieva Ye. V., Nekrasova T. N., Braudo Ye. Ye.,  
Krakovskiy M. G., Lushchik V. B., Tolstoguzov V. B.,  
Yur'ev V. P.

#### Summary

Structurization in polyuronides solutions has been studied by polarized luminescence method. The essential role of intramacromolecular hydrogen bonds with participation of COOH groups or ionic-coordinational bonds with participation of  $\text{COO}^-$  groups and  $\text{Ca}^{2+}$  ions in formation of the intramacromolecular structure is shown. The change of carboxyl groups by methylcarboxylate ones prevents structurization. In conditions promoting the decay of intramolecular hydrogen bonds the polyuronides molecules have the high kinetic flexibility comparable with kinetic flexibility of PMMA.