

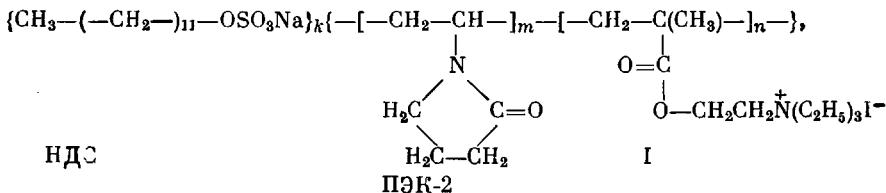
УДК 541(64+183.12).546.212:543.422.25

© 1990 г. В. В. Копейкин, В. А. Шевелев

**ИССЛЕДОВАНИЕ СВЯЗЫВАНИЯ ВОДЫ
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА
НАТРИЯ МЕТОДОМ ЯДЕРНОЙ МАГНИТНОЙ РЕЛАКСАЦИИ**

По временам продольной спин-решеточной релаксации молекул воды оценено количество кластеризованной воды в водных растворах полиэлектролитных комплексов, сформированных додецилсульфатом натрия и катионным сополимером N-винилпирролидона и иодэтата N,N-диэтиламиноэтилметакрилата при их различных мольных отношениях γ . Связывание воды с этими комплексами характеризуется наличием максимума при $\gamma=0,5$ (0,25 г воды на 1 г полиэлектролитного комплекса), минимума при $\gamma=1,0$ (0,11 г/г) и второго максимума при $\gamma=4,0$ (0,21 г/г). Существование двух дискретных состояний этих комплексов с максимумами гидратации при $\gamma=0,5$ и 4,0 интерпретируется как результат изменения морфологии внутрикомплексных кластеров при переходе к нестехиометрическим соотношениям компонентов полиэлектролитных комплексов.

Полиэлектролитные комплексы (ПЭК) на основе додецилсульфата натрия (НДС) и сополимеров I (ПЭК-2) представляют практический интерес в качестве антимикробных веществ с пониженной токсичностью [1], эффекторов ферментов [2] и мембраноактивных агентов [3]. Кроме того, их используют как сравнительно простые модельные системы, имитирующие взаимодействия биополимеров с природными ПАВ [2–5].



где $n=17$ мол.%; $\gamma=k/n$.

В структурно-морфологическом отношении эти ПЭК могут быть отнесены к полимерным кластерным соединениям [6], в которых сополимер I играет роль полимерного лиганда, а молекулы НДС существуют в виде кластеров с различным числом агрегации молекул ПАВ [4, 7–9].

Формирование ПЭК-2 в воде осуществляется путем электростатического взаимодействия анионов НДС с поликатионом I и гидрофобными взаимодействиями алкильных цепей молекул НДС друг с другом и с неполярными фрагментами полимерной цепи [4, 5]. В результате этих взаимодействий происходит аккомодация цепи I к внутрикомплексным кластерам НДС, сопровождающаяся уменьшением ее внутримолекулярной подвижности (ВМП) [4, 5] и изменением гидродинамических размеров образующихся ПЭК [4, 10].

Высокий поверхностный заряд ассоциированных молекул НДС, находящихся в ядре ПЭК, препятствует электростатическому связыванию анионов НДС с полиэлектролитом [11, 12]. Кроме того, в силу динамичности мицеллоподобных кластеров (время жизни молекул ПАВ в мицеллах 10^{-3} – 10^{-5} с [13]) происходит обмен молекулами НДС как в пределах внутрикомплексных кластеров, так и с молекулами НДС в объеме раствора.

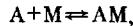
ра. По этим причинам равновесный состав ПЭК может отличаться от соотношений его компонентов в водном растворе.

Несомненно, что в формировании ПЭК важное значение имеет вода, которая выступает не только в качестве растворителя, но и как структурный элемент ПЭК. Связывание воды с ПЭК приводит к изменению ее свойств по сравнению с водной макрофазой, как это установлено в случае природных ПЭК, образованных белками и липидами [14, 15]. Однако при изучении структуры и механизма формирования ПЭК на основе синтетических полиэлектролитов роль воды игнорируется или недооценивается, хотя уже получены экспериментальные данные, свидетельствующие об изменении полярности и микровязкости воды в гидратных оболочках таких ПЭК [10, 16–18].

Цель данной работы – прямая оценка связывания воды с ПЭК-2 различного состава ($\gamma=0,5; 1,0$ и $4,0$), для которых ранее [10] были обнаружены качественные различия в характере микроокружения в водных растворах.

Связывание молекул воды с исследуемыми веществами оценивали методом ядерной магнитной релаксации, измеряя времена T_1 продольной спин-решеточной релаксации протонов молекул воды в водных растворах этих веществ.

Имея в виду, что между свободной A и связанной водой АМ имеет место быстрый обмен ($\tau_{\text{AM}} \ll T_1$ [19])



количество связанной с веществом воды (w , г/г сухого вещества) определяли по наклону прямых в координатах $1/T_1$, $c/(1-c)$, используя известные соотношения [19]

$$T_1^0/T_1 = 1 + \frac{wc(\tau/\tau_{\text{CA}} - 1)}{1 - c}$$

$$1/\tau = 1/\tau_{\text{AM}} + 1/\tau_{\text{CAM}},$$

где T_1^0 – время релаксации чистой воды, с; τ_{CA} ; τ_{CAM} – время корреляции вращательной диффузии молекул чистой воды и воды в связанном состоянии, с; c – концентрация растворенного вещества, вес. %.

Для построения калибровочных теоретических зависимостей $1/T_1$, $c/(1-c)$ при фиксированных w использовали энергетические параметры ($E_{\text{RA}}=18,4$; $E_{\text{RAM}}=25,1$ и $E_{\text{AM}}=41,9$ кДж/моль), близкие к наблюдаемым экспериментально [20].

Как видно на рис. 1, индивидуальные компоненты ПЭК-2 в водных растворах связывают воду относительно слабо (для НДС $\sim 0,2$ г/г в интервале концентраций до $0,1$ моль/л и $\sim 0,05$ г/г при концентрациях $> 0,1$ моль/л). В связывание воды сополимером I ($\sim 0,11$ г/г) существенный вклад вносят звенья катионного сомономера, так как чистый ПВП связывает вдвое меньшее количество воды ($\sim 0,05$ г/г).

Если учесть, что скачкообразное уменьшение степени гидратации НДС происходит при его концентрации $\sim 0,1$ моль/л (т. е. на порядок выше ККМ), то можно предположить, что это явление связано с изменением морфологии мицеллярных агрегатов НДС, так как именно при такой концентрации НДС наблюдается [21] скачкообразное увеличение числа агрегаций (от 60 до 65) мицелл НДС.

Известно, что связывание воды с растворенными в ней веществами приводит к упорядочению ее структуры. Формирование таких упорядоченных структур (клластеров) воды инициируется возникновением водородных связей между гидрофильными группами растворенных веществ и молекулами воды, поляризацией диполей воды под действием заряженных групп и в результате образования клатратных короткоживущих структур воды с включением в эти клатраты взаимодействующих гидрофобных групп [19].

Очевидно, что все эти стимулы для связывания и структурирования воды имеют место в микроокружении ПЭК-2, так как сополимер I несет заряженные группы и пирролидоновые циклы, карбонильные группы которых способны связывать 2–3 молекулы воды [22, 23], а дифильные ионы НДС своими алкильными цепями активно участвуют во внутри- и межмолекулярных гидрофобных взаимодействиях с углеводородным основным поликатиона I [4].

Как видно на рис. 2, соотношение компонентов (НДС и I) в водных растворах ПЭК-2 оказывает существенное влияние на степень их гидра-

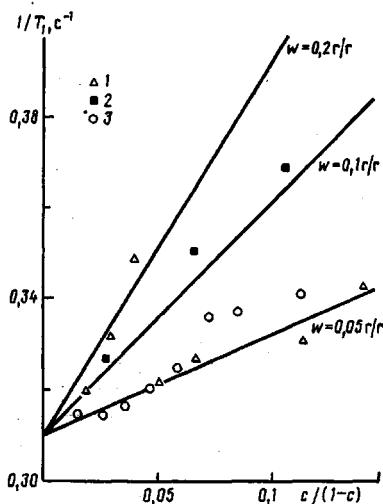


Рис. 1

Рис. 1. Зависимости $1/T_1$ от $c/(1-c)$ для водных растворов НДС (1), сополимера I (2) и поливинилхлорида (3) при 30° в диапазоне концентраций 0,6–12,4 вес. %. Сплошные линии – расчетные (калибровочные) прямые

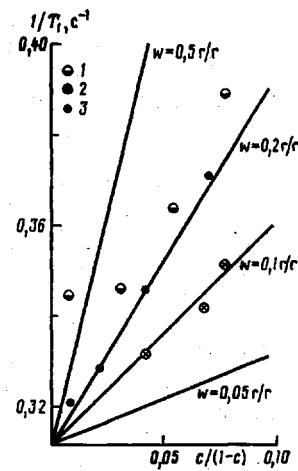


Рис. 2

Рис. 2. Калибровочные прямые (сплошные линии) и экспериментальные зависимости $1/T_1$ от $c/(1-c)$ для водных растворов ПЭК-2 при 30° в диапазоне концентраций 0,7–7,0 вес. % при мольных отношениях компонентов комплексов γ , равных 0,5 (1), 1,0 (2) и 4,0 (3)

тации. При $\gamma=0,5$ ПЭК-2 связывает максимальное количество воды (0,25 г/г), которое снижается до минимума при $\gamma=1,0$ (0,11 г/г), и вновь возрастает при $\gamma=4,0$ (0,21 г/г).

Такой бимодальный профиль зависимости степени гидратации ПЭК-2 от величины γ симметричен изменению степени гидрофобности ПЭК-2 при изменении его состава [10]. Поскольку в ПЭК минимальная ВМП полимерной цепи наблюдается в интервале значений $\gamma=0,5–1,0$, когда реализуются наиболее сильные гидрофобные взаимодействия [4], очевидно, что при переходе от ПЭК-2 с $\gamma=0,5$ к 2 с $\gamma=1,0$ происходит разупорядочение части клатратных структур, сформированных с участием молекул воды и взаимодействующих гидрофобных групп. Это согласуется с резким уменьшением гидрофобности микроокружения ПЭК-2 при увеличении γ от 0,5 до 1,0 [10].

При переходе к нестехиометрическим соотношениям компонентов ПЭК в интервале значений $\gamma=1–6$ наблюдается увеличение ВМП полимерной цепи, как полагают, из-за дестабилизирующего действия на ПЭК мицелл НДС, не связанных с поликатионом [4]. Однако характер микроокружения ПЭК-2 с $\gamma>1$ имеет специфику, находящую отражение в том, что при $\gamma\approx 4,0$ в водном растворе ПЭК формируются микродомены с повышенной гидрофобностью и качественно новым (поларизованным) состоянием воды [10]. Характерно, что при переходе от ПЭК-2 с $\gamma=1,0$ к ПЭК-2 с $\gamma=4,0$ степень гидратации ПЭК возрастает (рис. 2) симметрично росту степени гидрофобности его микроокружения [10].

Поскольку низкомолекулярные электролиты являются разобщителями электростатических взаимодействий, стабильность ПЭК должна снижаться при введении минеральных солей в их водные растворы из-за экранирования заряженных групп I и НДС, как в случае ПЭК на основе катионных ПАВ и анионных полизэлектролитов [24]. Однако в водносолевых растворах ПЭК-2 не разрушаются, а даже стабилизируются. Об этом свидетельствует слабое повышение степени гидрофобности микроокружения 2 с $\gamma=0,5$ в 0,1 м. растворах хлорида натрия и сульфата магния [10] и сильное повышение степени гидрофобности ПЭК-2 с $\gamma=4,0$, особенно в присутствии соли бивалентного металла [10]. Количественная оценка кон-

stant диссоциации ПЭК-2 в воде и в 0,1 м. растворах хлоридов натрия и магния показала [24], что стабильность этих ПЭК сильно зависит от степени заполнения ПЭК ионами НДС. При фиксированном значении степени заполнения ПЭК-2 ионами ПАВ, стабильность ПЭК-2 при переходе от воды к 0,1 м. хлориду натрия возрастает в 2 раза, а при переходе к 0,1 м. хлориду магния – в 6 раз [24]. Такое поведение ПЭК-2 в водно-солевых растворах свидетельствует о том, что определяющий вклад в их стабилизацию вносят гидрофобные взаимодействия.

Существенное различие физических свойств ПЭК-2 с $\gamma=0,5$ (минимальная ВМП цепи поликатиона [4], максимальная степень гидрофобности микроокружения [10] и максимальная степень гидратации) и ПЭК с $\gamma=4,0$ (повышенная степень гидрофобности микроокружения, минимальные гидродинамические размеры и наличие молекул поляризованной воды в микроокружении [10], а также повышенная степень гидратации) свидетельствует о принципиальном отличии их структур, а также характера и природы внутри- и межмолекулярных взаимодействий молекул НДС.

Известно, что структурный полиморфизм молекул НДС в воде ограничивается возможностью их существования в виде сферических или сфероцилиндрических мицелл, однако последние формируются только в водных растворах с высокой ионной силой (0,6 м. хлорид натрия) [25]. Учитывая, что при электростатическом связывании молекул НДС с полизелектролитом I происходит гидрофобизация полимерной цепи и ее компактизация [10], а мигрирующие вдоль полимерной цепи анионы НДС склонны к ассоциации в виде димеров [4], можно предположить, что наличие в растворе НДС полизелектролита может инициировать формирование альтернативных структур ассоциатов НДС (в частности, ламелярного типа [13]) в ядре ПЭК, существование которых в воде исключено в силу энергетических и термодинамических причин.

Наиболее вероятно, что ПЭК-2 с $\gamma=0,5$ в структурном отношении представляют собой мицеллоподобные кластеры молекул НДС, электростатически связанных с поликатионом [4, 11], тогда как псевдоламелярные структуры НДС реализуются в определенном интервале нестехиометрических соотношений компонентов ПЭК-2 ($\gamma=3,5-4,2$ [10]). Косвенно это подтверждается более сильным стабилизирующим действием ионов магния на ПЭК-2 с $\gamma=4,0$, так как известно [26], что эти ионы инициируют образование ламелярных структур ПАВ и их стабилизацию в гидрофобном микроокружении. Кроме того, различия в структуре и стабильности ПЭК-2 с $\gamma=0,5$ и 4,0 находят свое отражение в их взаимодействии в воде с другими объектами.

Так, при взаимодействии ПЭК-2 ($\gamma=0,5$) с трипсином наблюдается [2] полное конкурентное ингибиция этого фермента, которое протекает даже более эффективно, чем в случае свободного НДС. В растворах ПЭК-2 с $\gamma=0,4$, наоборот, наблюдается активация этого фермента по неконкурентному типу, что свидетельствует об отсутствии переноса молекул НДС на белковую молекулу [2]. В растворах ПЭК-2 ($\gamma=0,5$) проницаемость липидного бислоя униламелярных везикул, сформированных из нейтрального фосфолипида, повышается при концентрации НДС в растворе 5 мкмоль/л, а в случае ПЭК-2 ($\gamma=4,0$) при 1100 мкмоль/л, тогда как свободный НДС увеличивает проницаемость модельной мембранны при концентрации НДС 200 мкмоль/л [3]. Иными словами, включение НДС в состав ПЭК-2 может активировать или пассивировать литическое действие НДС на мембрану.

Таким образом, совокупность аномалий физических свойств у ПЭК-2 определенного состава ($\gamma=0,5$ и 4,0), находящих отражение в их поведении в многокомпонентных взаимодействующих системах, позволяет утверждать, что при изменении количественных соотношений компонентов ПЭК-2 происходит качественное изменение структуры внутрикомплексных кластеров молекул НДС.

Времена релаксации протонов воды в растворах исследуемых веществ измерены на спектрометре РРП-1 с рабочей частотой 16 МГц. Расчет тео-

ретических калибровочных зависимостей для оценки кластеризованной воды выполнен с допущением, что время жизни воды в связанном состоянии ($\tau_{\text{ам}}$) находится в пределах 10^{-8} – 10^{-9} с [20].

Додецилсульфат натрия (препарат фирмы «Serva» с содержанием основного вещества более 99%) использован без дополнительной очистки. Характеристики остальных веществ, использованных в работе, описаны ранее [10, 27].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловский М. В., Афиногенов Г. Е., Панарин Е. Ф., Костун Г. И. // Хим.-Фармацевт. журн. 1980. № 11. С. 51.
2. Конейкин В. В., Афанаскина Н. А. // Биоорганская химия. 1988. Т. 14. № 6. С. 802.
3. Конейкин В. В. // Биол. мембранны. 1988. Т. 5. № 7. С. 728.
4. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Семисотнов Г. В., Соловский М. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1329.
5. Ануфриева Е. В., Панарин Е. Ф., Паутов В. Д., Соловский М. В. // Высокомолек. соед. Б. 1979. Т. 21. № 1. С. 50.
6. Губин С. П. Химия кластеров. Основы классификации и строение. М., 1987. 263 с.
7. Nagarajan R. // Polymer Preprints. 1981. V. 22. № 2. P. 33.
8. Cabane B., Duplessix R. // Solution Behaviour of Surfactants: Theoretical and Applied Aspects. V. 2/Ed. by Mittal K. L., Fendler E. J. N. Y., 1982. P. 661.
9. Shirahama K., Tohdo M., Marahashi M. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 86. № 1. P. 282.
10. Конейкин В. В., Афанаскина Н. А., Фазиль Г. А., Сантурян Ю. Г. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 370.
11. Фельдштейн М. М., Зезин А. Б. // Молекулярная биология. 1974. Т. 8. № 1. С. 142.
12. Satake I., Hayakawa K., Komaki M., Maeda T. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1984. V. 57. № 10. P. 2995.
13. Silver B. L. The Physical Chemistry of Membranes. 1985. 396 p.
14. Hauser H. // Water-A Comprehensive Treatise. V. 4/Ed. by Franks F. N. Y., 1975.
15. Drost-Hansen W. // Chemistry of the Cell Interface/Ed. by Brown H. D. N. Y., 1971.
16. Fadnavis N., Engberts J. B. F. N. // J. Amer. Chem. Soc. 1984. V. 106. № 9. P. 2636.
17. Kimura Y., Nango M., Kuroki N., Ihara Y., Klotz I. M. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1984. V. 71. P. 167.
18. McGlade M. J., Randall F. J., Tcheurekdjian N. // Macromolecules. 1987. V. 20. P. 1782.
19. James T. L. Nuclear Magnetic Resonance in Biochemistry, New York; San Francisco; London, 1975. P. 347.
20. Вашман А. А., Пронин И. С. Ядерная магнитная релаксация и ее применение в химической физике. М., 1979. 236 с.
21. Lianos P., Zana R. // J. Colloid Interface Sci. 1982. V. 84. № 1. P. 100.
22. Eley D. D., Hey M. J., Winteringham B. L. // J. Solution Chem. 1976. V. 5. № 11.
23. Кобяков В. В., Овсянин А. М., Панов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 1. С. 150.
24. Паутов В. Д., Ануфриева Е. В., Кирпач А. Б., Панарин Е. Ф., Гаврилова И. И., Кочеткова И. С., Лущик В. Б., Соловский М. В., Ушакова В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2227.
25. Missel P. J., Mazer N. A., Benedek G. B., Yong C. Y., Carey M. C. // J. Phys. Chem. 1980. V. 84. P. 1044.
26. Cullis P. R., De Kruijff B. // Biochim. Biophys. Acta. 1979. V. 559. P. 399.
27. Конейкин В. В., Гаврилова И. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 2. С. 377.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18.01.89

V. V. Kopeikin, V. A. Shevelev

STUDY OF BINDING OF WATER WITH POLYELECTROLYTE COMPLEXES OF SODIUM DODECYLSULFATE BY NUCLEAR MAGNETIC RELAXATION METHOD

Summary

The amount of clusterized water in aqueous solutions of polyelectrolyte complexes formed by sodium dodecylsulfate and cationic copolymer of N-vinylpyrrolidone with N,N-diethylaminoethyl methacrylate iodoethylate with various molar ratios γ has been evaluated from times of longitudinal spin-lattice relaxation of water molecules. Water binding by these complexes is characterized by the presence of a maximum for $\gamma=0.5$ (0.25 g of water per 1 g of a complex), a minimum for $\gamma=1.0$ (0.11 g/g) and the second maximum for $\gamma=4.0$ (0.21 g/g). Existence of two particular states of these complexes having the hydration maxima for $\gamma=0.5$ and 4.0 is interpreted as a result of the change of morphology of intracomplex clusters with the transition to nonstoichiometric ratios of components of polyelectrolyte complexes.