

УДК 541(127+64):542.952

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЛИПИДОПОДОБНЫХ МОНОМЕРОВ В МОНОСЛОЯХ

© 1995 г. С. Ю. Зайцев, А. А. Клямкин, Е. П. Плясова, В. П. Верещетин, В. П. Зубов

Институт биоорганической химии им. М.М. Шемякина и Ю.А. Овчинникова Российской академии наук
117871 Москва, ул. Миклухо-Маклая, 16/10

Поступила в редакцию 18.11.94 г.

Исследована полимеризация в монослое диацетиленовых и акриловых липидоподобных мономеров с полимеризующимися группами в гидрофильной или гидрофобной частях молекулы. Обсуждаются общие закономерности и особенности кинетики полимеризации поверхностно-активных мономеров в монослоях на границе раздела жидкость–газ.

Полимеризация поверхностно-активных мономеров (ПАМ) в монослоях на границе раздела жидкость–газ является уникальным методом получения стабильных ультратонких ориентированных мембран, перспективных для применения в молекулярной электронике, биотехнологии и медицине [1, 2]. Сложность изучения полимеризации ПАМ в монослое заключается в том, что ее можно контролировать (из-за исключительно малых количеств вещества на границе раздела фаз) только по изменению таких параметров монослоя, как поверхностное давление, площадь, вязкость, оптическая плотность и т.п. Наиболее удобен контроль по изменению площади монослоя в ходе полимеризации при постоянном давлении π [3], что является двумерным аналогом дилатометрического метода.

Кинетика полимеризации ПАМ существенно зависит от природы полимеризующейся группы, от ее положения в гидрофильной или гидрофобной частях молекулы, от количества полимеризующихся групп и гидрофобных заместителей в молекуле ПАМ. В разное время нами были синтезированы и исследованы по несколько предstawителей каждого из указанных типов ПАМ [3 - 5].

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию кинетики полимеризации в монослоях ряда липидоподобных мономеров с закономерно меняющейся структурой.

Синтез использованных в работе липидоподобных ПАМ (тетракоза-11,13-дииновой кислоты (ТДК); 1,2-ди-О-тетракоза-11,13-дииноилглицеро-3-фосфорилхолина (ТДФХ); 1,2-ди-(12-оксо-10-октаденоил)-глицеро-3-фосфорилхолина (ОДФХ); N-акрилоилфосфатидилэтаноламина (АКФЭ) были описаны нами ранее [3 - 5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полимеризацию ПАМ проводили непосредственно на установке "Film Balance" (Lauda, ФРГ), работающей по принципу весов Ленгмюра. Кинетику полимеризации, инициированной УФ-облучением (254 нм), исследовали путем регистрации контракции монослоя в процессе облучения в атмосфере азота при постоянном поверхностном давлении и 298 К. Скорость полимеризации рассчитывали по формуле

$$v = \frac{\Delta h_t}{(\Delta h_{\max} t)} - v_{\Phi},$$

где Δh_t – контракция монослоя за время t , Δh_{\max} – полная контракция монослоя к концу полимеризации, v_{Φ} – скорость фонового процесса (контракция монослоя неполимеризующегося аналога ПАМ под действием УФ-облучения). Непосредственно в процессе полимеризации для всех изученных ПАМ наблюдалось уменьшение площади монослоя с достижением постоянных значений через 20 (для ТДК) - 50 (для АКФЭ) мин УФ-облучения, что соответствует полному превращению мономера в полимер.

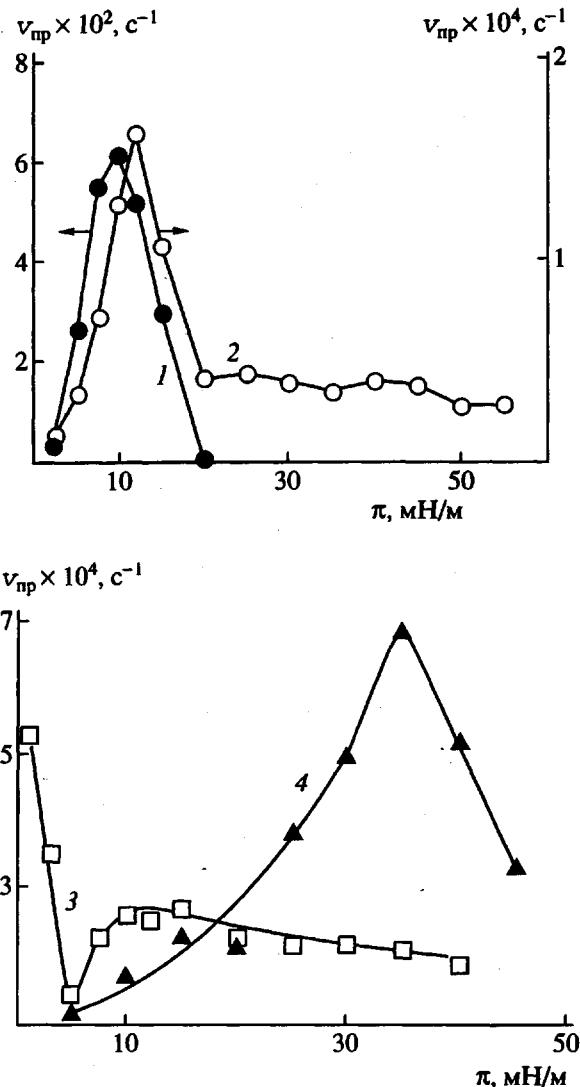
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как видно из рисунка (кривые 1, 2), зависимости приведенной стационарной скорости полимеризации одно- и двухцепочечных диацетиленовых мономеров (ТДК и ТДФХ) от величины поверхностного давления имеют сходный характер. Известно, что подобные мономеры полимеризуются только в упорядоченном состоянии (кристаллы, монослои, липосомы) [1]. Скорость полимеризации как ТДК, так и ТДФХ близка к нулю при низких величинах π (<0.5 мН/м), поскольку полимеризующиеся группы ПАМ в этих условиях неориентированы. С началом роста π (до ~10 мН/м) скорость полимеризации резко

возрастает. Максимумы скорости полимеризации для ТДК и ТДФХ наблюдаются при $\pi = 12$ и 8 мН/м соответственно. При этом абсолютные значения скорости полимеризации для ТДФХ почти в 400 раз ниже, чем для ТДК. Так как полимеризующиеся группы в обоих ПАМ идентичны, обнаруженные кинетические различия следует связать с влиянием структуры монослоев одно- и двухцепочечных ПАМ на их полимеризацию. Скорость полимеризации как ТДК, так и ТДФХ резко уменьшается при дальнейшем увеличении π (до 20 мН/м), что соответствует области перехода между двумя состояниями (жидкорастянутым и жидкоконденсированным) монослоев этих ПАМ. При величинах поверхностного давления более 20 мН/м скорость полимеризации монослоев ТДК остается постоянной и достаточно высокой, а для липидоподобного мономера (ТДФХ) близка к нулю (рисунок, кривые 1, 2). Это можно объяснить стерическими затруднениями при взаимодействии полимеризующихся групп различных молекул ТДФХ в жидкоконденсированном состоянии монослоя при плотной упаковке углеводородных цепей ("хвостов"). В данном случае особенно важна взаимная ориентация молекул ПАМ, тогда как объемная полярная группа ТДФХ способствует вертикальному смещению молекул относительно поверхности раздела фаз. Для ТДК такое смещение должно быть незначительно, поскольку диаметр полярной группы в молекуле жирной кислоты близок к диаметру углеводородной цепи. Указанные эффекты подтверждают гипотезу о влиянии структуры монослоя на полимеризацию диацетиленовых мономеров, имеющую, как известно [1], топохимический характер.

Форма кинетической кривой полимеризации зависит от положения полимеризующейся группы в молекуле ПАМ. Это видно из сравнения кинетики полимеризации ОДФХ (рисунок, кривая 4), в котором сопряженные связи $C=C$ и $C=O$ расположены в гидрофобной области молекулы, и АКФЭ (кривая 3), в котором сопряженные связи $C=C$ и $C=O$ расположены в гидрофильной области молекулы ПАМ. Скорость полимеризации ОДФХ, как и для диацетиленовых ПАМ (кривые 1, 2), быстро растет с повышением давления, что коррелирует с увеличением степени ориентации мономера на границе раздела фаз. Только максимум скорости в этом случае наблюдается при достаточно высоком давлении (35 мН/м). Дальнейшее уменьшение скорости полимеризации с ростом π вплоть до давления коллапса монослоя можно объяснить вертикальным смещением молекул мономера при сильном сжатии монослоя, как и в случае диацетиленовых ПАМ.

Зависимость скорости полимеризации от давления для монослоев АКФЭ (рисунок, кривая 3), содержащего акрилатную группу в гидрофильной части молекулы, имеет дополнительный участок



Зависимость приведенной скорости полимеризации от величины поверхностного давления для монослоев ТДФХ (1), ТДК (2), АКФЭ (3) и ОДФХ (4).

уменьшения скорости полимеризации при увеличении поверхностного давления. Это можно объяснить влиянием диссоциации ионогенных групп, как было показано ранее для разбавленных растворов и мицелл ПАМ [2]. Скорость полимеризации АКФЭ максимальна при минимальном поверхностном давлении. Минимум скорости наблюдается при $\pi = 5 \text{ мН/м}$, а затем следует небольшой рост, что связано с увеличением степени ориентации мономера и характерно для всех изученных ПАМ. Широкий максимум в области давлений $10 - 15 \text{ мН/м}$ постепенно переходит в область небольшого уменьшения скорости при значительном росте π (вплоть до 40 мН/м). По-видимому, в этой широкой области давлений наблюдается приблизительный баланс между полу-

жительным вкладом эффекта ориентации мономера и отрицательным вкладом стерического эффекта в общую скорость полимеризации АКФЭ. Аналогичные зависимости были получены ранее для целого ряда аммониевых ПАМ, содержащих акрилатные и метакрилатные группы в гидрофильной части молекул [4, 5]. Во всех случаях различия наблюдаются только в положении минимума и максимума скорости полимеризации.

Таким образом, зависимости скорости полимеризации от давления в области жидкоконденсированного состояния монослоя (область средних и высоких давлений) для ПАМ, содержащих полимеризующиеся группы как в гидрофобной, так и в гидрофильной части молекул, имеют сходный характер с более или менее ярко выраженным максимумом в области средних давлений. Этот эффект определяется влиянием структуры монослоев на кинетику полимеризации ПАМ и особенно сильно проявляется при наличии полиме-

ризующихся групп в гидрофобной части молекул. В области жидкоконденсированного состояния монослоя (область малых давлений) ПАМ, имеющие полимеризующиеся группы в гидрофильной области молекул (например, АКФЭ), полимеризуется с высокими скоростями при минимальных значениях поверхностного давления, тогда как полимеризация остальных ПАМ (ТДК, ТДФХ, ОДФХ) полностью отсутствует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бадер Х., Дорн К., Хунфер Б., Рингдорф Х. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 12. С. 2028.
2. Егоров В.В., Зайцев С.Ю., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 1587.
3. Zaitsev S.Yu., Zubov V.P. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 46. P. 9.
4. Егоров В.В., Зайцев С.Ю., Клямкин А.А., Зубов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 5. С. 949.
5. Егоров В.В., Клямкин А.А., Зайцев С.Ю., Зубов В.П. // Биол. мембранны. 1990. Т. 7. № 12. С. 1332.

Polymerization of Lipidlike Monomers in Monolayers: Kinetic Features

S. Yu. Zaitsev, A. A. Klyamkin, E. P. Plyasova, V. P. Vereshchetin, and V. P. Zubov

*Shemyakin-Ovchinnikov Institute of Bioorganic Chemistry, Russian Academy of Sciences
ul. Miklukho-Maklaya 16/10, Moscow, 117871 Russia*

Abstract – Polymerization of some diacetylene and acrylic lipidlike monomers in monolayers was examined. It was found that the kinetics of polymerization was controlled by the position of polymerizable groups in hydrophilic and hydrophobic fragments of molecules and by the structure of monomer layers.