

УДК 541.64:539.2

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ АМФОЛИТНЫХ ДЕНДРИМЕРОВ С ЛИНЕЙНЫМИ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТАМИ¹

© 2008 г. М. Ф. Зансохова*, В. Б. Рогачева*, Ж. Г. Гуляева*,
А. Б. Зезин*, J. Joosten**, J. Brackman**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова.

Химический факультет

11992 Москва, Ленинские горы

**DSM Research

P.O.Box 18, 6160 MD Geleen, The Netherlands

Поступила в редакцию 05.04.2007 г.

Принята в печать 18.10.2007 г.

Изучено взаимодействие амфолитных пропилениминовых дендримеров, содержащих периферийные карбоксильные группы и внутренние третичные аминогруппы с линейными полиэлектролитами. Как в кислых, так и в щелочных средах вплоть до pH ~ pI дендритные полиамфолиты способны образовывать интерполиэлектролитные комплексы с гибкими линейными полианионами и поликатионами. Обнаруженное в работе изменение состава комплексов при изменении pH среды обусловлено образованием внутримолекулярных цвиттер-ионных пар в дендримерной молекуле. Установлено, что способность интерполиэлектролитных комплексов растворяться в воде определяется степенью диссоциации ионогенных групп дендримера, не принимающих непосредственного участия в образовании интерполиэлектролитных солевых связей, стабилизирующих комплекс. Показано, что территориальное разделение карбоксильных и третичных аминогрупп в изученных полиамфолитных дендримерах отражается в различном строении интерполиэлектролитных комплексов дендримеров с линейными полианионами разного знака заряда.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы дендримеры стали одним из популярных объектов химии полимеров. Основной интерес исследователей относится к установлению внутренней структуры дендримеров, их конформационной подвижности и проницаемости по отношению к различным соединениям, в том числе и высокомолекулярным. Одним из подходов к изучению структуры дендримеров является исследование взаимодействия функциональных дендримерных молекул с химически комплементарными макромолекулами. Ранее в работах [1–3] нами было изучено взаимодействие AstramolTM полипропилениминовых дендримеров пяти генераций с линейными и слабо сшитыми полианионами. Было установлено, что дендрим-

мерные молекулы оказываются полностью проницаемы для гибких высокомолекулярных полианионов, и в продуктах реакций все внешние первичные и внутренние третичные аминогруппы дендримеров способны образовывать солевые связи с анионными группами линейного или сетчатого полиона.

В настоящей работе исследованы интерполиэлектролитные реакции полиамфолитных дендримеров с линейными поликатионами и полианионами в водных растворах. Изучение особенностей поведения полиамфолитных дендримеров в таких реакциях представляет особый фундаментальный и прикладной интерес в связи с необычным территориальным разделением зарядов различного знака в молекулах этого нового класса полиамфолитов. В литературе имеется всего несколько работ, посвященных изучению полиамфолитов дендритного строения. В одной из них рассмотрено ионизационное равновесие в водно-солевых растворах амфолитных дендримеров [4]. Авторы этой работы установили, что в концен-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 06-03-32318) и Гранта государственной поддержки ведущих научных школ (НШ-5899.2006.3).

E-mail: vbr@genebee.msu.su (Зансохова Мария Фридриховна).

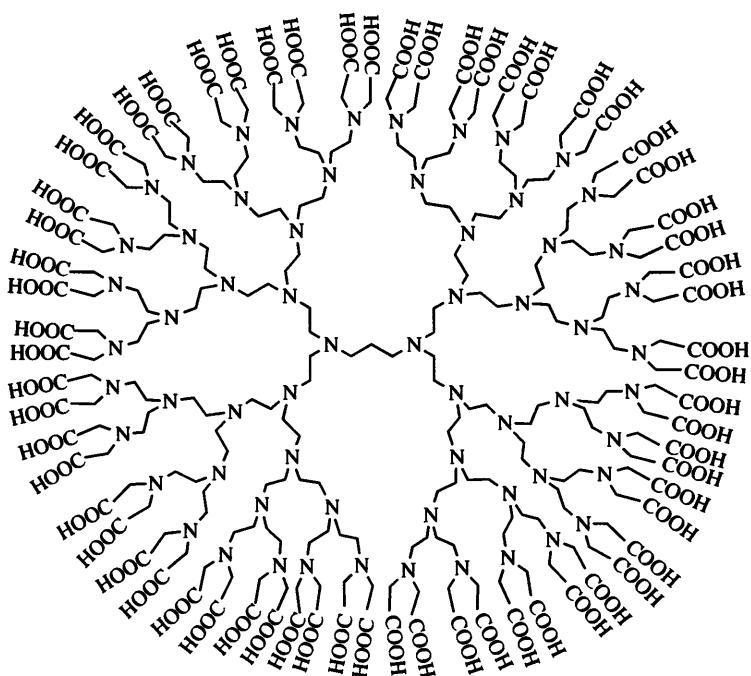
тированных солевых средах (1.0 N KCl) наблюдается послойное протонирование аминогрупп дендримера. В работе [5] изучено взаимодействие амфолитного полиамидааминового дендримера, содержащего периферийные карбоксильные группы, с линейным поликатионом. Показано, что взаимодействие амфолитного дендримера седьмой генерации с полидиаллилдиметиламмоний хлоридом сопровождается образованием нерастворимого продукта и контролируется pH и ионной силой среды.

В настоящей работе в качестве полиамфолитных дендримеров использовали карбоксилированные AstramolTM полипропилениминовые дендримеры пяти генераций – DAB-dendr-(COOH)_x,

где $x = 4, 8, 16, 32$ и 64 , синтезированные фирмой DSM (Голландия).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованные карбоксилированные AstramolTM полипропилениминовые дендримеры содержат в периферийном слое карбоксильные группы, а во внутренней части молекулы – третичные аминогруппы. Ниже схематически показана молекула полиамфолитного дендримера пятой генерации (двумерное изображение), содержащего 64 периферийные карбоксильные группы и 62 внутренние третичные аминогруппы (DAB-dendr-(COOH)₆₄).



Амфолитные дендримеры пятой генерации синтезированы фирмой DSM (Голландия) кислотным гидролизом промежуточного продукта синтеза каждой генерации полипропилениминового дендримера, содержащего на периферии нитрильные группы (DAB-dendr-(CN)_x). Для этого к 15 г DAB-dendr-(CN)_x добавляли 150 мл концентрированной соляной кислоты, смесь выдерживали 24 ч, а затем кипятили с обратным холодильником в течение 2 ч. После частичного концентрирования раствора в роторном испарителе продукт осаждали добавлением ацетона, осадок отделяли от супернатанта, промывали ацетоном и сушили при комнатной температуре. По дан-

ным элементного анализа высшенного продукта и определения аниона Cl⁻ в водном растворе продукта методом аргентометрического титрования полученные карбоксилированные дендримеры содержат 30 мас. % NH₄Cl.

В качестве линейных полиэлектролитов использовали полистиролсульфонат натрия (ПСС-Na) с $M = 10^5$ фирмы "Aldrich", диализованный через мембранны (15KD) фирмы "Serva"; полиакриловую кислоту (ПАК) с $M = 2.5 \times 10^5$ ("Aldrich"); поли-N- этил-4-винилпиридиний бромид (ПЭП) с $M = 2 \times 10^5$, полученный алкилированием поли-4-винилпиридина ("Aldrich") бромистым этилом [6] (степень

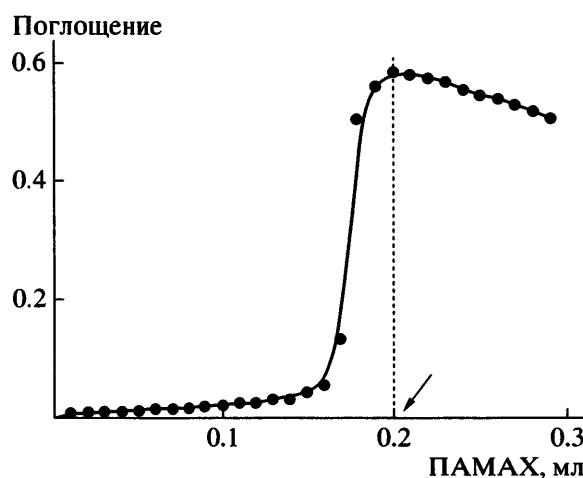


Рис. 1. Кривая турбидиметрического титрования водного раствора DAB-dendr-(COOH)₆₄ (5×10^{-4} осново-моль/л) водным раствором линейного ПАМАХ (5×10^{-3} осново-моль/л), $V = 2$ мл, pH 10.5. Пояснения в тексте.

алкилирования по данным ИК-спектрофотометрии составляла $83 \pm 5\%$, и поли-N,N-диаллил-N,N-диметиламмоний хлорид (ПАМАХ) с $M = 4 \times 10^5$ фирмы “CPS Chemical Company”.

Концентрацию DAB-dendr-(COOH)_x в водном растворе определяли потенциометрическим титрованием 0.1 N раствором NaOH или турбидиметрическим титрованием линейным ПАМАХ при pH > 10. Следует отметить, что метод турбидиметрического титрования полиамфолитного дендримера линейным ПСС-На в кислых средах, используемый для определения концентрации катионных полипропилениминовых дендримеров [2], не дает надежных результатов. В то же время, как видно из рис. 1, кривая турбидиметрического титрования DAB-dendr-(COOH)_x линейным ПАМАХ в щелочной среде обнаруживает отчетливый максимум при эквимольном соотношении карбоксилатных групп дендримера и аминогрупп поликатиона, показанном на рисунке стрелкой. Поэтому данный метод применяли для определения концентрации полиамфолитного дендримера.

Потенциометрическое титрование водных растворов DAB-dendr-(COOH)_x и их смесей с линейными полиэлектролитами проводили, используя прибор “Mettler Toledo 340 pH-meter” с комбинированным электродом фирмы “Sigma”, турбидиметрическое титрование – с помощью

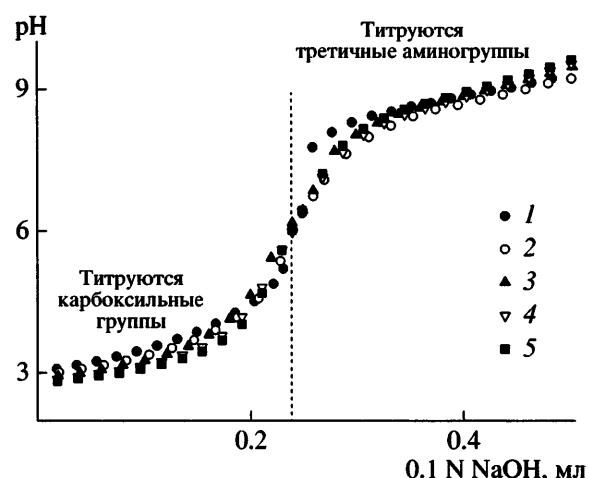


Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования DAB-dendr-(COOH)_x со значениями $x = 4$ (1), 8 (2), 16 (3), 32 (4) и 64 (5) в водных растворах 0.1 N NaOH. [-COOH] = 5×10^{-3} осново-моль/л, $V = 5$ мл, $T = 20^\circ\text{C}$.

спектрофотометра “Hitachi UV 150-20”. Оптическую плотность измеряли при $\lambda = 500$ нм. Тот же спектрофотометр применяли при определении концентрации ПСС-На ($\lambda = 260$ нм, $\epsilon = 410$ л/моль см) и ПЭВП ($\lambda = 257$ нм, $\epsilon = 2600$ л/моль см) в водных растворах.

Осадки комплексов отделяли центрифугированием на “Centrifuge 5417C Eppendorf” при $\omega = 15000$ об/мин. Седиментационные исследования осуществляли на аналитической ультрацентрифуге “Spinco-E” фирмы “Beckman” (США), скорость вращения ротора $\omega = 60000$ об/мин в сканирующем варианте ($\lambda = 260$ нм).

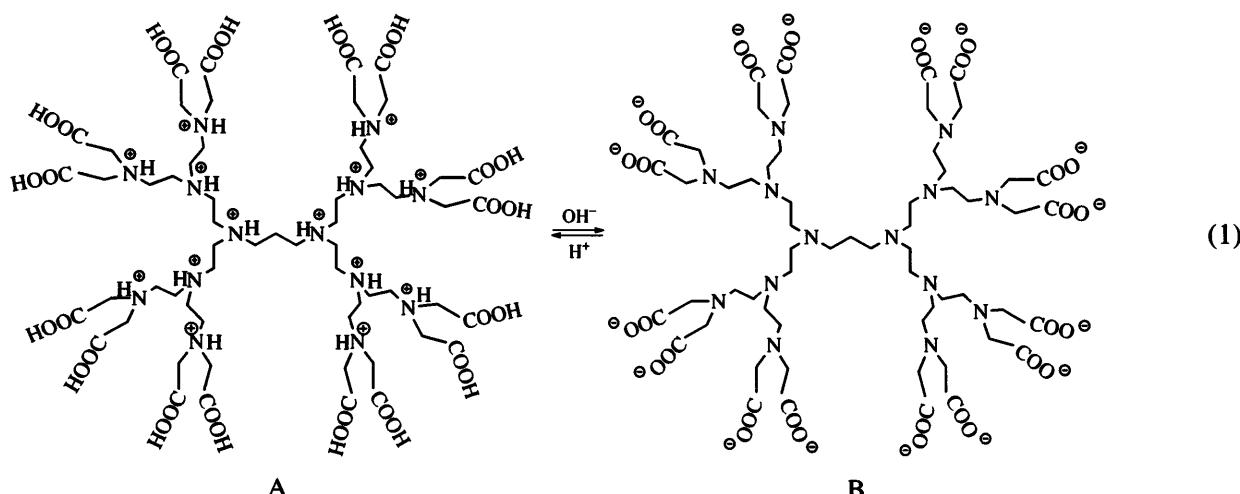
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства водных растворов полиамфолитных дендримеров

Кривые потенциометрического титрования амфолитных дендримеров пяти генераций натриевой щелочью в разбавленных водных растворах представлены на рис. 2. Исходное состояние дендримерных молекул соответствует протонированной форме, в которой карбоксильные группы не ионизованы, а третичные аминогруппы в ядре молекулы полностью заряжены. Это отвечает состоянию А на схеме (1), на которой опущены противоионы Na^+ и Cl^- карбоксилатных и протонированных аминогрупп соответственно. Добавление NaOH приводит к ионизации карбоксильных

групп с последующим образованием цвиттер-ионных пар ($-\text{COO}^- \cdot^+\text{NH}\leq$). Изоэлектрическая точка таких полiamфолитов в водных растворах лежит в области pH 5.0–6.0 [4], и выше этого значения pH происходит депротонирование аминогрупп.

При добавлении двух эквивалентов NaOH дендримерная молекула находится в состоянии В на схеме (I): периферийные карбоксильные группы полностью заряжены, а внутренние аминогруппы не заряжены.



В экспериментальной части отмечено, что образцы DAB-dendr-(COOH)_x, полученные кислым гидролизом DAB-dendr-(CN)_x, содержат около 30 мас. % NH₄Cl. Для рабочих концентраций растворов DAB-dendr-(COOH)_x, составляющих в разных экспериментах 10⁻²–10⁻³ осново-моль/л (в расчете на карбоксильные группы), это создает ионную силу раствора в интервале 10⁻²–10⁻³ моль/л.

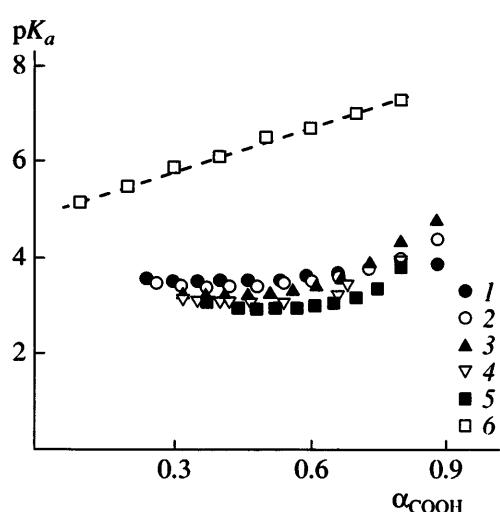


Рис. 3. Зависимость от степени диссоциации pK_a карбоксильных групп амфолитных дендримеров пяти генераций со значениями $x = 4$ (1), 8 (2), 16 (3), 32 (4) и 64 (5), а также поликарбоновой кислоты (6). $[-\text{COOH}] = 5 \times 10^{-3}$ осново-моль/л, $V = 5$ мл, $T = 20^\circ\text{C}$.

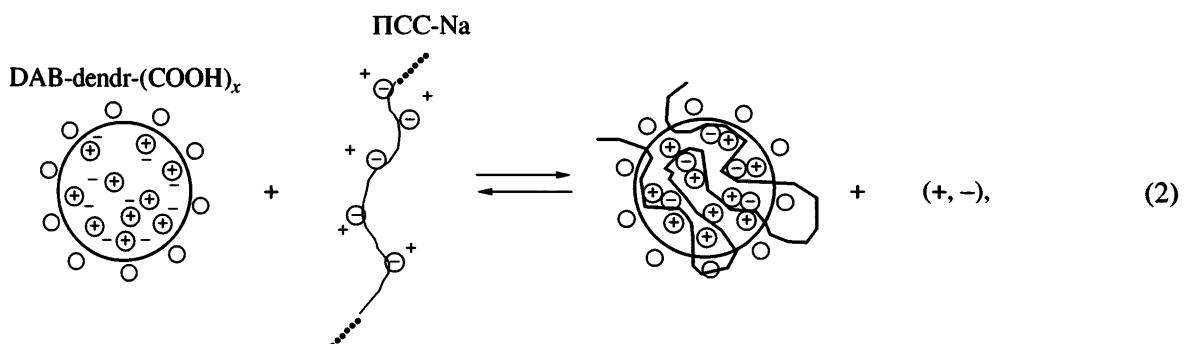
Используя уравнение Хендерсона–Хассельбаха, из данных потенциометрического титрования рассчитали значения кажущейся константы диссоциации карбоксильных групп дендримеров, $pK_a = \text{pH} - \lg[\alpha_{\text{COOH}} / (1 - \alpha_{\text{COOH}})]$. Полученные зависимости pK_a от степени диссоциации карбоксильных групп (α_{COOH}) для дендримеров пяти генераций представлены на рис. 3 (кривые 1–5), на котором для сравнения приведена такая же зависимость для линейной поликарбоновой кислоты (кривая 6). Видно, что кислотность карбоксильных групп в амфолитном дендримере ($pK_a \approx 3$) намного выше по сравнению с обычными поликарбоновыми кислотами, например с ПАК ($pK_{a,\text{эксп}} = \lim_{\alpha \rightarrow 0} pK_a \approx 4.8$).

К сожалению, количественно проанализировать щелочную ветвь кривой потенциометрического титрования не удается, поскольку растворы амфолитных дендримеров содержат NH₄Cl, и области титрования третичных аминогрупп амфолитного дендримера и аммиака перекрываются. Тем не менее, по расположению основной части щелочной ветви в интервале pH 8–10 можно сделать вывод о существенно большей основности третичных аминогрупп дендримера по сравнению с такими же группами в полипропилениминовом дендримере, не содержащем карбоксильных

групп [7]. Очевидно, усиление кислотных и основных свойств ионогенных групп полiamфолитных дендримеров обусловлено их взаимным влиянием друг на друга. Кроме того, в отличие от поликарбоновых кислот pK_a карбоксильных групп амфолитных дендримеров практически не зависит от их степени диссоциации (рис. 3). Эти эффекты, характерные и для обычных синтетических полiamфолитов [8], обусловлены тем, что ионизующиеся периферийные карбоксильные группы образуют цвиттер-ионные пары с внутренними протонированными аминогруппами. В результате в процессе титрования уменьшается суммарный положительный заряд молекулы. Действительно, как видно из рис. 3, при возрастании степени диссоциации карбоксильных групп α выше 0.6 (и одновременном уменьшении суммарного положительного заряда дендримерной молекулы) наблюдается увеличение pK_a , которое стремится к значениям, характерным для $pK_{a\text{хар}} \approx 4.8$ обычных поликарбоновых кислот.

Взаимодействие полiamфолитных дендримеров с линейными полианионами

Взаимодействие DAB-dendr-(COOH)_x с линейными полианионами (ПАК и ПСС-На) изучено методами потенциометрического титрования, турбидиметрии и седиментации. В кислых средах при $pH < pI$, в которых карбоксильные группы DAB-dendr-(COOH)_x частично или полностью протонированы, а аминогруппы заряжены, молекула дендримера в целом заряжена положительно. Смешение водного раствора полианиона (ПСС-На или ПА-На) с кислым водным раствором DAB-dendr-(COOH)_x приводит к образованию водонерастворимого интерполиэлектролитного комплекса (ИПЭК), стабилизированного солевыми связями, образующимися между протонированными аминогруппами дендримера и сульфонатными (или карбоксилатными) группами линейного полианиона. Ниже схематически представлена реакция между полностью протонированным DAB-dendr-(COOH)_x и ПСС-На.



где $\textcircled{-} = -\text{COOH}$; $\textcircled{+} = >\text{NH}^+$; $\textcircled{\ominus} = -\text{SO}_3^-$; $- = \text{Cl}^-$; $+ = \text{Na}^+$.

В результате этой реакции в раствор выделяются малые противоионы (Na^+ и Cl^-), ранее иммобилизованные на цепи полианиона и в дендримерном поликатионе. Увеличение энтропии системы при высвобождении малых ионов и является движущей силой интерполиэлектролитной реакции соединения. Естественным следствием данной реакции является понижение кислотной функции карбоксильных групп дендримерной молекулы, не участвующих непосредственно в интерполиэлектролитной реакции с полианионом. Это следует из рис. 4, на котором приведена кривая потенциометрического титрования раствора экви-

мольной смеси амфолитного дендримера пятой генерации и полистиролсульфоната натрия 0.1 N раствором NaOH (кривая 1) в сравнении с кривой титрования свободного дендримера (кривая 2). Кривые 1 и 2 соответствуют заряжению карбоксильных групп DAB-dendr-(COOH)₆₄. Отметим, что ионизационное равновесие в исследуемой смешанной системе устанавливается медленно (в течение 15–20 мин). Это обусловлено образованием в кислых средах нерастворимого ИПЭК, который переходит в раствор только при $pH \geq 4.5$ (отмечено стрелкой). Видно, что кривая титрования карбоксильных групп дендримера, включен-

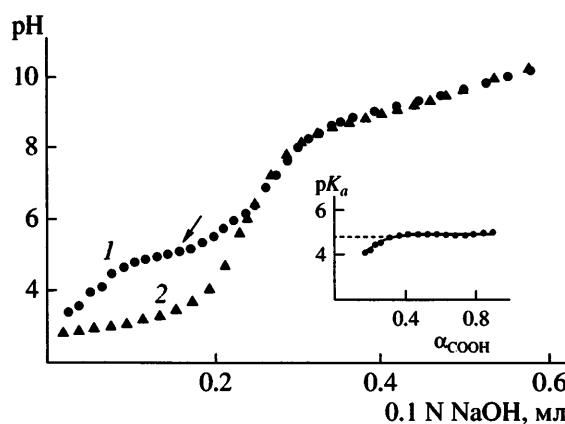


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования эквимольной смеси DAB-dendr-(COOH)₆₄-ПСС-Na (1) и DAB-dendr-(COOH)₆₄ (2) 0.1 N раствором NaOH. $[\text{--COOH}] = 5 \times 10^{-3}$ основомоль/л, $V = 5$ мл. На вставке показана зависимость pK_a карбоксильных групп DAB-dendr-(COOH)₆₄, включенного в ИПЭК, от степени диссоциации, рассчитанная из кривой 1. Пояснения в тексте.

ного в комплекс DAB-dendr-(COOH)₆₄-ПСС-Na (кривая 1), расположена существенно выше по шкале pH по сравнению с кривой титрования свободного DAB-dendr-(COOH)₆₄ (кривая 2). Значение pK_a карбоксильных групп, рассчитанное из кривой титрования 1, оказалось равным 4.8–5.0 (при $\alpha_{\text{COOH}} > 0.3$), что совпадает со значением $pK_{\text{ахар}}$ полиакриловой кислоты (вставка на рис. 4).

Таблица 1. Состав нерастворимых ИПЭК, образующихся при взаимодействии эквимольных количеств DAB-dendr-(COOH)_x и ПСС-Na при различных pH

Значение x в DAB-dendr-(COOH) _x	pH	$\Phi_1 = [\text{--SO}_3^-] : [\geq \text{NH}^+]$
8	2.40	~1
16*	2.40	~1
32*	2.40	~1
64	2.40	~1
8*	3.65	~0.8
16*	3.60	~0.8
32*	3.55	~0.8
64*	3.50	~0.8
8	4.30	0.6–0.7
16*	4.50	0.6–0.7
32*	4.60	0.6–0.7
64	4.50	0.6–0.7

* Состав образцов определяли также элементным анализом.

Такое изменение константы диссоциации карбоксильных групп амфолитного дендримера при образовании ИПЭК (DAB-dendr-(COOH)₆₄-ПСС-Na), очевидно, свидетельствует о том, что протонированные аминогруппы, вызывающие повышение кислотности групп COOH в молекуле свободного дендримера, образуют солевые связи с сульфонатными группами полианиона при включении дендримерных молекул в состав ИПЭК и перестают влиять на ионизационное равновесие карбоксильных групп.

Важнейшей фундаментальной характеристикой ИПЭК является его состав. Мы определили состав ИПЭК (DAB-dendr-(COOH)_x-ПСС-Na), образующихся при различных значениях pH среды. В табл. 1 приведен состав ИПЭК Φ_1 , выраженный в терминах отношения количества молей сульфонатных групп полианиона $[\text{--SO}_3^-]$ к количеству молей аминогрупп дендримера $[\geq \text{NH}^+]$, образующихся при взаимодействии эквимольных количеств DAB-dendr-(COOH)_x и ПСС-Na. Чтобы определить Φ_1 , нерастворимые ИПЭК отделяли от супернатантов центрифугированием ($\omega = 15000$ об/мин), после чего методом УФ-спектрофотометрии определяли количество ПСС-Na в супернатантах. В условиях экспериментов, относящихся к данным табл. 1, ПСС-Na в супернатантах обнаружен не был. В отсутствие ПСС-Na количество DAB-dendr-(COOH)_x в супернатанте устанавливали турбидиметрическим титрованием его линейным ПАМАХ при pH 10, как описано в экспериментальной части. Кроме того, для некоторых образцов, отмеченных в табл. 1 звездочкой, состав ИПЭК также определяли методом элементного анализа высущенных образцов нерастворимого ИПЭК по соотношению содержания серы и азота. В табл. 1 приведены средние значения Φ_1 , полученные на основании трех–пяти измерений для каждой системы. Видно, что стехиометрические ИПЭК, содержащие эквимольные количества амино- и сульфонатных групп, образуются только в сильно кислых средах (pH 2.4), в которых периферийные карбоксильные группы дендримерной молекулы полностью протонированы. При повышении степени диссоциации групп COOH (при возрастании pH) состав ИПЭК изменяется, уменьшается величина Φ_1 , т.е. все меньшее количество звеньев линейного полианиона включается в частицу ИПЭК. Это обусловлено тем, что ионизующиеся карбоксильные группы образуют цвиттер-ионные пары ($\geq \text{NH}^+ \text{--OOC--}$)

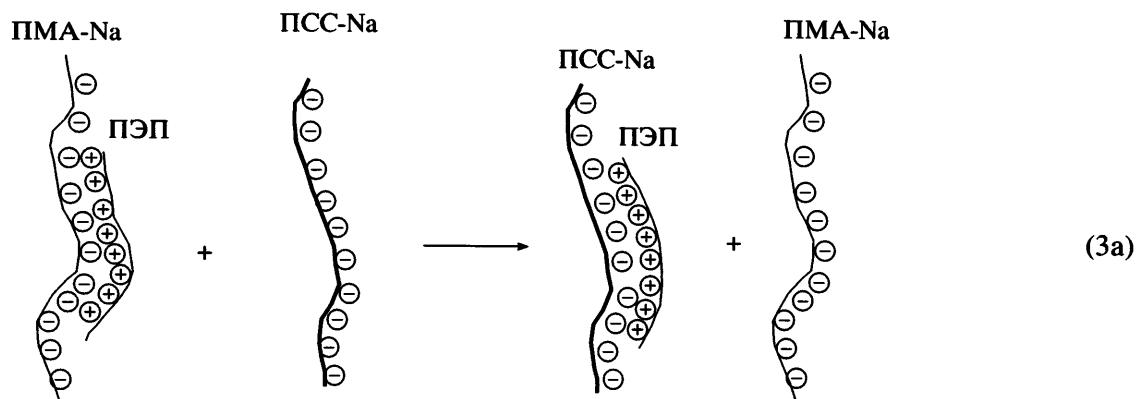
с протонированными аминогруппами DAB-dendr-(COOH)_x, выключая их из взаимодействия с SO₃⁻-группами полианиона. Тогда количество свободных положительно заряженных аминогрупп дендримера, не включенных в цвиттер-ионные пары, составляет [≥NH_{своб}⁺] = [≥NH⁺] - [-COO⁻] = [≥NH⁺] - α[-COOH]. При этом состав ИПЭК, выраженный в терминах отношения количества свободных аминогрупп (≥NH_{своб}⁺) к количеству сульфонатных групп ПСС-аниона φ₁^{*} = [-SO₃⁻]/[≥NH_{своб}⁺], оказывается близким к единице во всем интервале pH реакционной смеси, в котором образуются нерастворимые ИПЭК. Иными словами, количество молей звеньев ПСС-Na в частице ИПЭК равно количеству молей свободных (не образовавших ионные пары со “своими” -COO⁻-группами) аминогрупп дендримерной молекулы.

Преимущественное образование внутримолекулярных цвиттер-ионных пар описано для комплексов линейных полиамфолитов, белков и

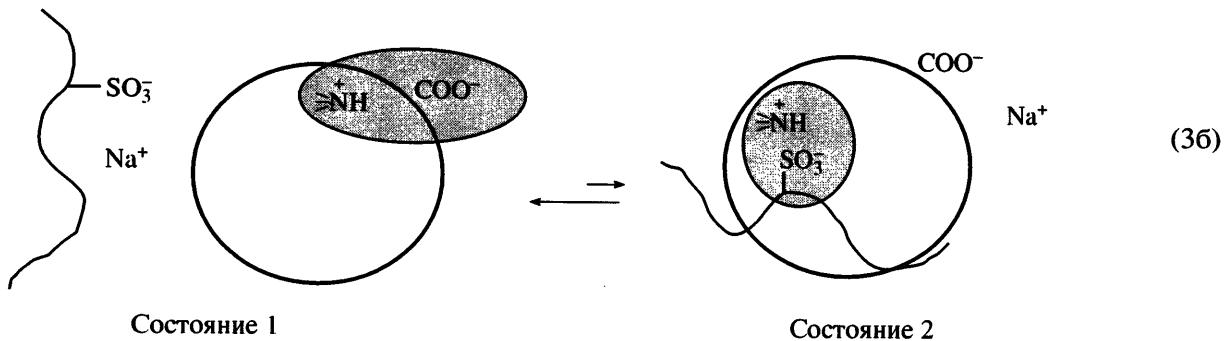
цвиттер-ионных ПАВ с противоположно заряженными линейными полиэлектролитами [8–10]. Однако до сих пор в литературе описаны системы, в которых “внутренние” цвиттер-ионные пары полиамфолита образованы аминогруппой и карбоксилатной или сульфогруппой, а в качестве комплементарного полииона, образующего ИПЭК с полиамфолитом, использовали полиамин (обычно поли-4-винилпиридин или ПАМАХ) или поли-карбоновую кислоту вместо полисульфоаниона, как в настоящей работе.

В то же время из литературы известно, что линейные полианионы, содержащие сульфонатные или сульфатные группы (например, полиэтиленсульфат натрия, полистиролсульфонат натрия, гепарин) вытесняют карбоксилаты из ИПЭК [11]. Реакция замещения схематически показана ниже на примере взаимодействия ИПЭК (полиметакрилат-анион (**ПМА-Na**)–ПЭП) с ПСС-На (За). Для краткости малые контрионы (Na^+) на схеме не показаны.

Реакция замещения в смеси трех линейных полиэлектролитов



Реакция замещения в системе DAB-dendr-(COOH)_n-ПСС-На



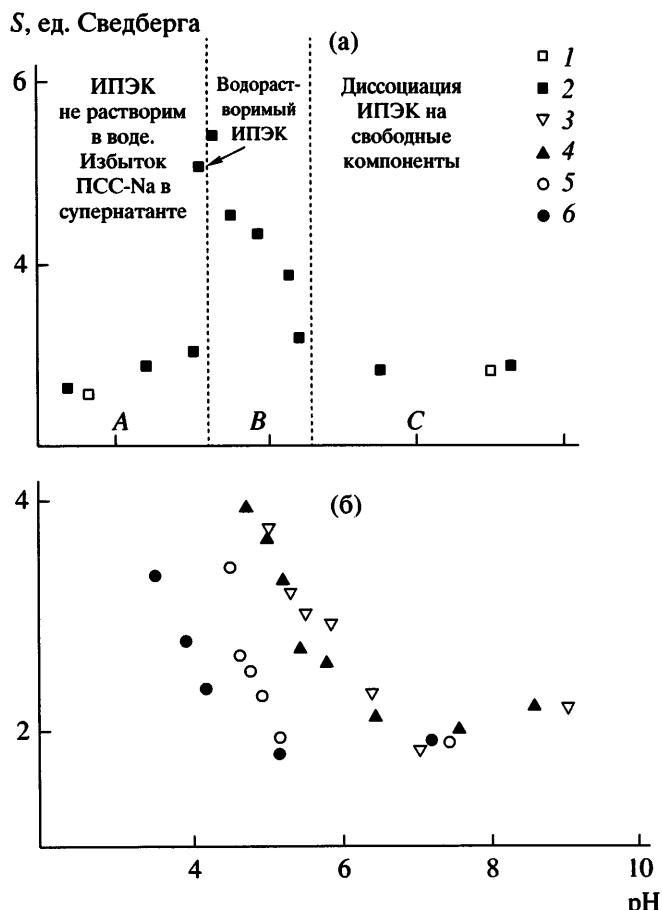


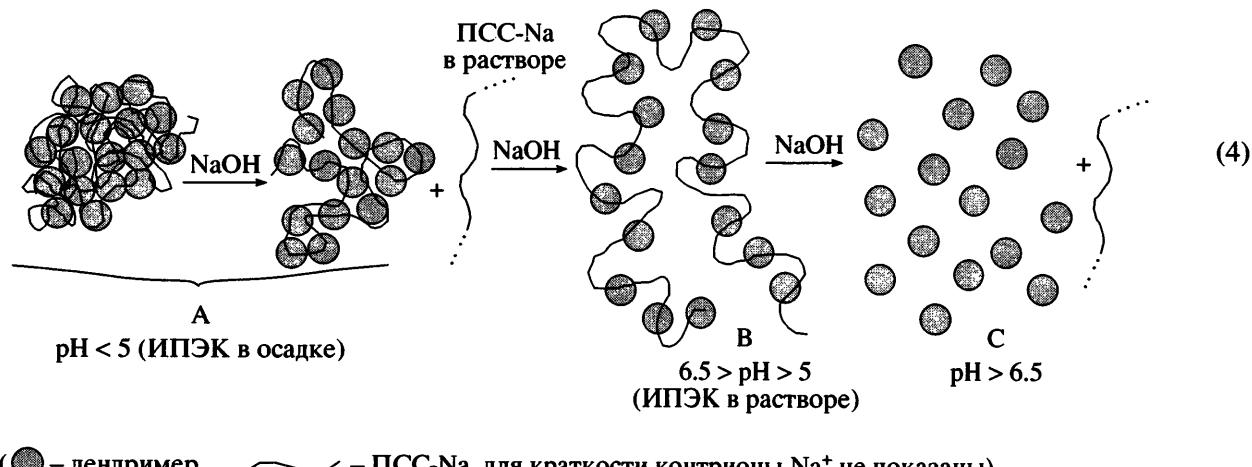
Рис. 5. Зависимость от pH коэффициентов седиментации чистого ПСС-На (1) и эквимольных смесей DAB-dendr-(COOH)_x и ПСС-На (2–6) при $x = 64$ (2), 32 (3), 16 (4), 8 (5) и 4 (6). Концентрации дендримера и ПСС-На – 5×10^{-3} осново-моль/л, $\omega = 60000$ об/мин, $T = 20^\circ\text{C}$.

Как показано выше, в случае полиамфолитных дендримеров такого замещения не происходит. Протонированная аминогруппа дендримера предпочитает образовать цвиттер-ионную пару со “своей” карбоксильной группой, так что равновесие реакции (2) нацело смещено влево, как изображено на схеме (3б). Иными словами, сульфогруппа ($-\text{SO}_3^-$) ПСС-аниона не способна замещать группу $-\text{COO}^-$ в дендримерном цвиттер-ионе. Это значит, что возможный выигрыш энергии при замене цвиттер-ионной пары $\geq\text{NH}^+ - \text{OOC}-$ на ионную пару $\geq\text{NH}^+ - \text{O}_3\text{S}^-$ не компенсирует проигрыш энтропии в результате попадания Na^+ противоионов в осадок образующегося ИПЭК (правая часть схемы (3б)).

При повышении pH до 4.5–5.0 (для разных генераций дендримеров) эквимольные смеси DAB-dendr-(COOH)_x и ПСС-На становятся водорастворимыми. Это открывает возможности исследовать свойства растворов образующихся ИПЭК традиционными методами. В настоящей работе для изучения таких растворов использовали метод скоростной седиментации в сканирующем варианте. На рис. 5а представлены значения коэффициентов седиментации эквимольлярных смесей DAB-dendr-(COOH)₆₄-ПСС-На при различных pH реакционной смеси. Концентрация компонентов составляла 5×10^{-3} моль/л.

Сразу укажем, что в сильно кислых средах, в которых ИПЭК не растворимы, на седиментограммах супернатантов обнаруживается одна граница, скорость движения которой отвечает свободному ПСС-На. Количество ПСС-На растет по мере повышения pH среды, что согласуется с характером изменения состава ИПЭК при изменении pH среды (табл. 1). При $\text{pH} \geq 5.0$, при которых реакционная смесь становится растворимой, на седиментограммах обнаруживается также одна граница, но с намного более высоким значением коэффициента седиментации (показан стрелкой). Граница, по-видимому, соответствует агрегированным частицам ИПЭК. Отсутствие второй ступени свободного ПСС-На означает, что практически весь ПСС-На в таких условиях включен в состав ИПЭК. При дальнейшем повышении pH среды коэффициент седиментации ИПЭК уменьшается, и при $\text{pH} \approx 6.5$ на седиментограмме обнаруживается одна граница, отвечающая свободному ПСС-На. Это свидетельствует о полной диссоциации ИПЭК на свободный ПСС-На и DAB-dendr-(COOH)₆₄, не седimentирующий в данных условиях.

На основании результатов, приведенных на рис. 5а, реорганизацию частицы ИПЭК при изменении pH среды можно представить следующим образом:



В сильно кислых средах (область A на рис. 5а) все находящиеся во внутренней области аминогруппы молекулы амфолитного дендримера протонированы и способны взаимодействовать с линейным ПСС-полианионом с образованием водонерастворимого ИПЭК. Однако по мере повышения pH в области A увеличивается количество периферийных карбоксилатных групп ($-\text{COO}^-$), которые вовлекают все большее количество протонированных аминогрупп в дендримерные цвиттер-ионные пары (см. левую часть схемы (3б)). Вследствие этого все большее количество сульфонатных групп линейного полианиона высвобождается из поликомплексной частицы, и в раствор выделяется свободный ПСС-На. При достижении порогового значения $\text{pH} \approx 5$ ИПЭК приобретает способность растворяться. Такой водорастворимый ИПЭК (область B на рис. 5а) содержит эквимольные количества аминогрупп дендримера и отрицательно заряженных звеньев линейного ПСС-полианиона, образующих друг с другом солевые связи. По мере повышения pH в области B все меньшее количество групп $-\text{SO}_3^-$ и $\geq \text{NH}^+$ компонентов образует солевые связи. При достижении $\text{pH} > \text{pI}$ (область C на рис. 5а) ИПЭК (DAB-dendr-(COO⁻)₆₄ – ПСС-На) диссоциирует на составляющие компоненты, и в области C существуют свободный дендример и ПСС-На.

На рис. 5б приведены зависимости коэффициента седиментации от pH для дендримеров остальных четырех поколений. Видно, что эквимольные смеси всех дендримеров с ПСС-На ведут себя похожим образом. В то же время кривые, от-

ражающие постепенную диссоциацию ИПЭК при увеличении pH, закономерно смещаются в область более высоких значений pH при возрастании номера генерации дендримера и сгущаются для высоких генераций в районе изоэлектрической точки дендримера. Это отражает увеличение устойчивости ИПЭК к диссоциации на составляющие компоненты с повышением ММ дендримера. Такая картина хорошо согласуется с интерпретацией экспериментальных результатов, приведенных на рис. 5а.

Интерполиэлектролитные реакции амфолитных дендримеров и линейных поликатионов

В щелочных средах ($\text{pH} > 7$) молекулы амфолитных дендримеров несут отрицательный заряд, поскольку карбоксильные группы на периферии дендримерной молекулы практически полностью ионизованы, а внутренние третичные аминогруппы протонированы лишь частично. Иными словами, DAB-dendr-(COONa)_x в щелочных средах является поликатионом, который способен вступать в интерполиэлектролитную реакцию с линейными поликатионами. Мы изучили взаимодействие DAB-dendr-(COONa)_x с линейными синтетическими четвертичными полiamинами – ПЭВП и ПАМАХ, положительно заряженными во всем интервале pH водных растворов.

В табл. 2 приведен состав нерастворимых ИПЭК ϕ_2 , выраженный в терминах отношения количества молей четвертичных аминогрупп линейного поликатиона [ПЭП] к количеству молей карбоксилатных групп дендримера [$-\text{COO}^-$] ($\phi_2 = [\text{ПЭП}]/[-\text{COO}^-]$), образующихся при взаимодей-

Таблица 2. Состав ИПЭК, образующихся при взаимодействии эквимольных количеств DAB-dendr-(COONa)_x и ПЭП при различных pH

ИПЭК	pH	$\Phi_2 = [\text{ПЭП}] : [-\text{COO}^-]$
DAB-dendr-(COO ⁻) ₃₂ -ПЭП	10.1	~1.0
	9.1	~0.65
	8	~0.5
	7	~0.4
DAB-dendr-(COO ⁻) ₆₄ -ПЭП	10	~1.0
	8.2	~0.6
	7.2	~0.4

ствии эквимольных количеств амфолитных дендримеров четвертой и пятой генераций и ПЭП. Чтобы найти Φ_2 , нерастворимые ИПЭК отделяли от супернатантов центрифугированием, после чего методом УФ-спектрофотометрии определяли количество ПЭП в супернатантах. Оказалось, что в условиях экспериментов, относящихся к данным табл. 2, ПЭП в супернатантах отсутствует. Количество DAB-dendr-(COONa)_x в супернатанте устанавливали турбидиметрическим титрованием его линейным ПАМАХ при pH 10.

Из табл. 2 следует, что при $\text{pH} \geq 10.0$ смешение эквимольных количеств DAB-dendr-(COONa)_x и ПЭП приводит к образованию стехиометричного ИПЭК, включающего эквимольные количества периферийных групп $-\text{COO}^-$ дендримера и полу-

жительно заряженных звеньев ПЭП. При понижении pH уменьшается количество звеньев линейного поликатиона в нерастворимом комплексе. Такое поведение аналогично рассмотренному выше для системы DAB-dendr-(COOH)_x-ПСС-Na с той только разницей, что в рассматриваемом случае ионизующиеся аминогруппы дендримера вовлекают в цвиттер-ионные пары ($-\text{COO}^- + \text{NH} \leq$) отрицательно заряженные периферийные группы $-\text{COO}^-$. В результате количество свободных групп $-\text{COO}^-$, не включенных в цвиттер-ионные пары и способных взаимодействовать со звеньями линейного поликатиона, падает, вследствие чего уменьшается содержание линейного поликатиона в ИПЭК и соответственно падает значение Φ_2 .

При $\text{pH} > 7$ такие ИПЭК становятся водорастворимыми. Растворы ИПЭК были изучены нами методом скоростной седиментации. На рис. 6 в качестве примера приведены зависимости от pH коэффициента седиментации эквимольных смесей DAB-dendr-(COONa)_x четвертой и пятой генераций с ПЭП.

В области A на рис. 6, отвечающей щелочным средам, в супернатанте обнаруживается одна граница, коэффициент седиментации которой практически совпадает с таковым для свободного ПЭП, при этом количество ПЭП растет по мере понижения pH в области A. Такое поведение аналогично по характеру и по причинам, его вызывающим, поведению систем DAB-dendr-(COOH)_x-ПСС-Na, (рис. 5а, 5б). При $\text{pH} \approx 7.5$ реакционная смесь растворяется, и на седиментограммах обнаруживается также одна граница, но с высоким значением коэффициента седиментации, относящимся, по-видимому, к агрегированным частицам водорастворимого ИПЭК. На седиментограммах отсутствует ступень свободного ПЭП. Иными словами, практически весь поликатион включен в состав ИПЭК. При дальнейшем понижении pH коэффициент седиментации ИПЭК уменьшается, и при $\text{pH} \leq 4 < \text{pI}$ на седиментограмме обнаруживается только одна граница, соответствующая свободному ПЭП. Это указывает на полную диссоциацию ИПЭК на свободные компоненты – ПЭП и DAB-dendr-(COONa)_x, не седиментирующий в данных условиях. Аналогично ведут себя эквимольные смеси дендримеров остальных трех генераций с ПЭП. В данном случае кривые, отражающие постепенную диссоциацию ИПЭК при уменьшении pH, закономерно смещаются в об-

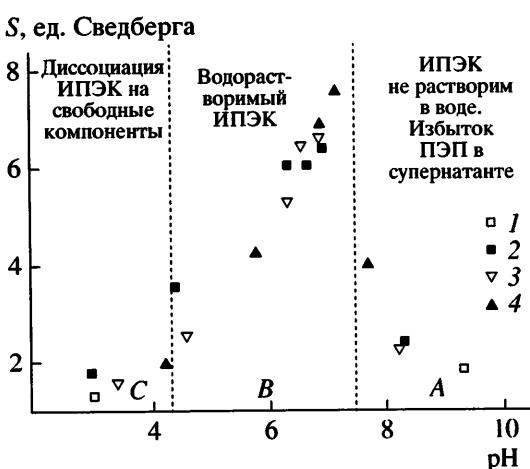


Рис. 6. Зависимость от pH коэффициента седиментации чистого ПЭП (1) и эквимольных смесей DAB-dendr-(COONa)_x и ПЭП (2–4) при $x = 64$ (2), 32 (3) и 16 (4). Концентрации дендримера и ПЭП – 5×10^{-3} осново-моль/л, $\omega = 60000$ об/мин, $T = 20^\circ\text{C}$.

ласть более низких значений pH при возрастании номера генерации дендримера.

Таким образом, полученные результаты показывают, что амфолитные дендримеры могут эффективно взаимодействовать как с линейными полианионами (при pH < pI), так и с линейными поликатионами (при pH > pI). Важно подчеркнуть, что территориальное разделение противоположных по знаку зарядов в изученных амфолитных дендримерных молекулах, отражается в различном строении интерполиэлектролитных комплексов, которые дендримеры образуют с линейными полиэлектролитами разного знака заряда. Взаимодействие с линейными поликатионами протекает на периферии дендримерной молекулы и выглядит как наворачивание поликатиона на карбоксилированную оболочку дендримерной молекулы. В реакции с линейными полианионами принимают участие внутренние третичные аминогруппы дендримера. Такое взаимодействие приводит к "втягиванию" линейного полианиона внутрь дендримерной молекулы. Существенно, что в средах, близких к нейтральным, можно не значительным изменением pH среды "переадресовывать" дендримерные молекулы к тем или иным химически комплементарным структурам.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansokhova M.F., Joosten J., Brackman J. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 26. P. 9587.*
- Panova T.B., Bykova E.B., Rogacheva B.B., Joosten J., Brackman J., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Высокомолек. соед. А. 2004. Т. 46. № 5. С. 783.*
- Panova T.B., Rogacheva B.B., Zezin C.B., Joosten J., Brackman J., Zezin A.B., Kabanov V.A. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 227.*
- Duijvenbode R.C., Rajanayagam A., Koper G.J.M., Baars M.W.P.L., de Waal B.F.M., Meijer E.W., Borkovec M. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 1. P. 46.*
- Li Yingjie, Dubin Paul L. // Macromolecules. 1995. V. 28. № 24. P. 8426.*
- Кирш Ю.Э., Плужнов С.К., Шомина Т.С., Кабанов В.А., Каргин В.А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 1. С. 186.*
- Kabanov V.A., Zezin A.B., Rogacheva V.B., Gulyaeva Zh.G., Zansokhova M.F., Joosten J., Brackman J. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 6. P. 1904.*
- Kudaibergenov S. // Polyampholytes: Synthesis, Characterization and Application. New York: Kluwer Academic/Plenum Publ., 2002.*
- Скорикова Е.Е., Вихорева Г.А., Калюжная Р.И., Зезин А.Б., Гальбраих Л.С., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 44.*
- Пышкина О.А., Сергеев В.Г., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. Б. 2006. Т. 48. № 10. С. 1903.*
- Изумрудов В.А., Бронич Т.К., Новикова М.Б., Зезин А.Б., Кабанов В.А. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 339.*

Interaction of Ampholytic Dendrimers with Linear Polyelectrolytes

M. Ph. Zansokhova^a, V. B. Rogacheva^a, Zh. G. Gulyaeva^a,
A. B. Zezin^a, J. Joosten^b, and J. Brackman^b

^a Faculty of Chemistry, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119992 Russia

^b DSM Research,
P.O. Box 18, 6160 MD Geleen, the Netherlands
e-mail: vbr@genebee.msu.su

Abstract—The interaction of ampholytic propylenimine dendrimers containing peripheral carboxyl groups and inner tertiary amino groups with linear polyelectrolytes has been studied. Both in acidic and alkaline media up to pH ~ pI, dendritic polyampholytes can form interpolyelectrolyte complexes with flexible linear polyanions and polycations. A variation in the composition of complexes with a change in pH is associated with the formation of intramolecular zwitterion pairs in a dendrimer molecule. The ability of interpolyelectrolyte complexes to dissolve in water is shown to be determined by the degree of association of ionogenic groups of the dendrimer directly uninvolved in the formation of interpolyelectrolyte salt bonds stabilizing the complex. It has been demonstrated that the territorial distribution of carboxyl and tertiary amino groups in the polyampholyte dendrimers is reflected in different structures of interpolyelectrolyte complexes formed by dendrimers with oppositely charged linear polyions.