

УДК 541.1:547.233

**СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОВ И КВАТЕРНИЗОВАННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 1,4-ДИАЗАБИЦИКЛО[2.2.2]ОКТАНА****Т.Н. Паширова<sup>1</sup>, Е.П. Жильцова<sup>1</sup>, С.С. Лукашенко<sup>1</sup>, Л.Я. Захарова<sup>1,2</sup>, А.И. Коновалов<sup>1</sup>**<sup>1</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань, Россия*

E-mail: pashirova@iopc.ru

<sup>2</sup>*Казанский национальный исследовательский технологический университет, Россия**Статья поступила 25 марта 2014 г.*

Методами тензиометрии, потенциометрии, кондуктометрии и динамического светорассеяния изучены агрегационные свойства супрамолекулярных систем на основе полиэтилениминов и катионных поверхностно-активных веществ (КПАВ) с головной группой бициклического типа — моно- и бискватернизованных производных 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана. Определены критические концентрации агрегации индивидуальных и смешанных систем на их основе, а также размер формируемых ими ансамблей. Установлена взаимосвязь агрегационного поведения и гидрофобности полимера и структуры КПАВ.

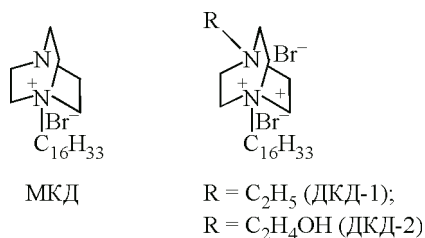
**Ключевые слова:** полиэтиленимин, 1,4-диазабицикло[2.2.2]октан, супрамолекулярная система, агрегация, критическая концентрация агрегации.

**ВВЕДЕНИЕ**

Катионные поверхностно-активные вещества (КПАВ) и полиамины, например полиэтиленимины (ПЭИ), проявляют множество практически полезных свойств (антикоррозионное, комплексообразующее, каталитическое действие, биологическая активность и т.д.) [1—4]. Одним из способов повышения эффективности действия КПАВ и полимеров является переход к их смешанным системам [5, 6]. Известно, что изменение функциональной активности смешанных растворов на основе ПАВ и полимеров обусловлено образованием совместных структур [7]. Переход к смешанным системам ПАВ—полимер позволяет существенно расширить диапазон их практического применения в различных отраслях промышленности [8, 9], а в последнее время они широко используются при создании наносистем для доставки лекарств и генетического материала [10—13]. Ранее в наших работах было показано, что смешанные системы на основе моноионных и геминальных ПАВ с ациклической головной группой и полимеров (полиэтиленгликоли, ПЭИ, блок-сополимеры) позволяют регулировать скорость гидролиза эфиров фосфорных и карбоновых кислот [14, 15]. Имеются данные о том, что свойства, проявляемые системами на основе КПАВ и полимеров, могут существенно зависеть как от строения головной группы ПАВ [16], так и молекулярной массы и химической модификации полимера [17—21]. Увеличение длины алкильного радикала модифицированного ПЭИ приводит к снижению критических концентраций образования полимер-коллоидных комплексов [22].

В продолжение наших исследований [23] в настоящей работе изучены процессы агрегации полимеров, КПАВ и их смесевых композиций в водных растворах. В качестве полимерной составляющей использовали разветвленный ПЭИ с молекулярной массой 25 000 (ПЭИ-1) и ПЭИ-1, модифицированный додецильными заместителями (ПЭИ-2) со степенью замещения 0,2. В качестве КПАВ были выбраны моно- (МКД) и дикватернизованные (ДКД-1, ДКД-2) про-

изводные 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана (ДАБКО), проявляющие специфическое агрегационное поведение, а также каталитическую и антибактериальную активность по сравнению с известными классическими катионными ПАВ [24—26].



### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

МКД получали взаимодействием ДАБКО с гексадецилбромидом по методике [24]. Синтез ДКД-1 и ДКД-2 осуществляли кватернизацией МКД этилбромидом и 2-бромэтанолом соответственно по методике [26]. ПЭИ-2 получали взаимодействием ПЭИ-1 фирмы Aldrich с *n*-додецилбромидом по методике [27]. Молекулярный вес мономерного звена ПЭИ определяли методом потенциометрического титрования [28, 29], а поверхностное натяжение — методом отрыва кольца Дю-Нуи на тензиометре Kruss K6 (Германия). Данные по удельной электропроводности получали на приборе CDM-2d (Дания). Потенциометрические измерения проводили на иономере И-160МИ (Россия) с помощью бром-селективного электрода ЭЛИС-131Вг. В качестве электрода сравнения применяли электрод ЭСР-10101. Размеры агрегатов определяли в системе для характеристики наночастиц Malvern Zetasizer Nano (Великобритания). Для количественной оценки адсорбции были рассчитаны значения предельной адсорбции ( $\Gamma_{\max}$ ), минимальной площади поверхностного слоя, приходящейся на одну молекулу ПАВ ( $A_{\min}$ ), поверхностного давления при ККМ ( $\pi_{\text{ККМ}}$ ), стандартной свободной энергии адсорбции ( $\Delta G_{\text{ад}}$ ), свободной энергии

Т а б л и ц а 1

*ККА и параметры адсорбции: значения предельной адсорбции ( $\Gamma_{\max}$ ), минимальной площади поверхностного слоя, приходящейся на одну молекулу ПАВ ( $A_{\min}$ ), стандартной свободной энергии адсорбции ( $\Delta G_{\text{ад}}$ ) и свободной энергии мицеллообразования ( $\Delta G_{\text{м}}$ ) КПАВ в отсутствие и в присутствии ПЭИ, 25 °С*

Система	ККА $\times 10^3$ , моль/л		$\Gamma_{\max} \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$A_{\min}$ , нм <sup>2</sup>	$-\Delta G_{\text{ад}}$ , кДж/моль	$-\Delta G_{\text{м}}$ , кДж/моль
	Тензиометрия	Потенциометрия				
МКД <sup>а</sup>	1,0	1,9	2,37	0,7	46,6	34,1
ДКД-1 <sup>а</sup>	3,0	2,0	1,58	1,05	37,2	23,3
ДКД-2 <sup>а</sup>	2,0	3,0	1,39	1,19	61,9	42,6
МКД—ПЭИ-1 <sup>б</sup>	1,6	0,7	2,44	0,68	42,9	31,1
ДКД-1—ПЭИ-1 <sup>б</sup>	0,22	0,6; 4,0 <sup>г</sup>	5,98	0,28	35,4	32,3
ДКД-2—ПЭИ-1 <sup>б</sup>	2,0	—	1,61	1,03	61,0	45,4
МКД—ПЭИ-2 <sup>в</sup>	3,0	2,0	0,64	2,61	58,9	26,0
ДКД-1—ПЭИ-2 <sup>в</sup>	1,2	—	0,26	6,39	—	—
ДКД-2—ПЭИ-2 <sup>в</sup>	0,3	—	0,7	2,37	—	—

<sup>а</sup> ККМ, данные [24, 36].

<sup>б</sup>  $C_{\text{ПЭИ-1}} = 0,05$  моль/л.

<sup>в</sup>  $C_{\text{ПЭИ-2}} = 0,02$  моль/л.

<sup>г</sup> ККА<sub>2</sub>.

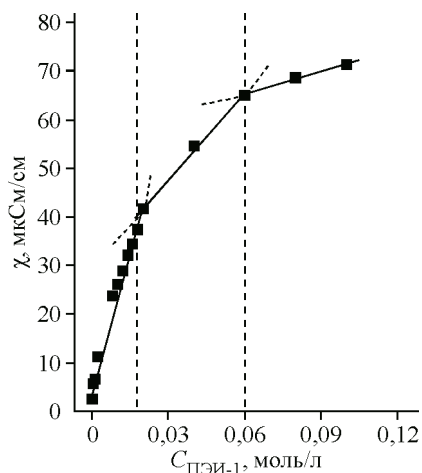


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности водных растворов ПЭИ-1 от его концентрации, 25 °С

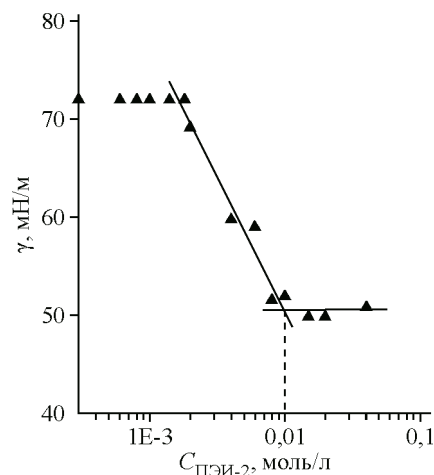


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения ПЭИ-2 на границе раздела вода—воздух от концентрации полимера, 25 °С

мицеллообразования ( $\Delta G_m$ ) (табл. 1). Для расчета были использованы уравнения, представленные в работах [30, 31].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что агрегационное поведение полимера в растворе определяется как взаимодействием его структурных единиц с растворителем, так и друг с другом. Немодифицированный ПЭИ-1 в водном растворе является слабым полиэлектролитом, молекула которого не содержит явно выраженных гидрофобных участков. Исследование агрегационных свойств ПЭИ-1 тензиометрическим методом показало, что ПЭИ-1 является поверхностно-инактивным полимером [32]. Тем не менее, его самоассоциация может происходить за счет реализации внутри- и межмолекулярных водородных связей  $\text{NH}\dots\text{N}$ , а также диполь-дипольных и ион-дипольных взаимодействий. На концентрационной зависимости удельной электропроводности ( $\chi$ ,  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) имеются два перелома при 0,018 и 0,06 моль/л (рис. 1), которые могут отражать как процессы ассоциации макромолекул, так и изменение степени ионизации аминогрупп в соответствии с теорией конденсации противоионов Маннинга [33]. Согласно данным динамического светорассеяния, средний размер частиц в водном растворе ПЭИ-1 в интервале концентраций 0,05—0,5 моль/л составляет 6,0—7,5 нм (табл. 2), а радиус инерции ПЭИ-1 составляет  $\sim 5$  нм [34], что позволяет предположить существование в растворе индивидуальных клубков и рассматривать переломы на кондуктометрической зависимости как критические концентрации, отражающие изменение степени ионизации аминогрупп или морфологии макромолекул.

Т а б л и ц а 2

Диаметр агрегатов ПЭИ-1 и ПЭИ-2 в воде, 25 °С

Система	$C_{\text{ПЭИ}}$ , моль/л	$d$ , нм		
		По интенсивности ( $I$ , %)	По количеству частиц ( $N$ , %)	Индекс полидисперсности
ПЭИ-1	0,05	7,5	3	0,3
	0,1	6	3	0,27
	0,5	7,5	4	0,34
ПЭИ-2	0,04	8,7; 79	6,5	0,12÷0,15
	0,1	8,7	5	0,18
	0,12	10; 50	7,5	0,17

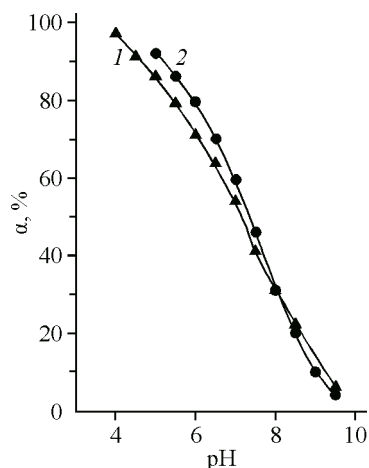


Рис. 3. Зависимость степени протонирования аминогрупп ПЭИ-1 (1) и ПЭИ-2 (2) от рН,  $C_{\text{ПЭИ-1}} = 0,05$  моль/л,  $C_{\text{ПЭИ-2}} = 0,1$  моль/л, 25 °С

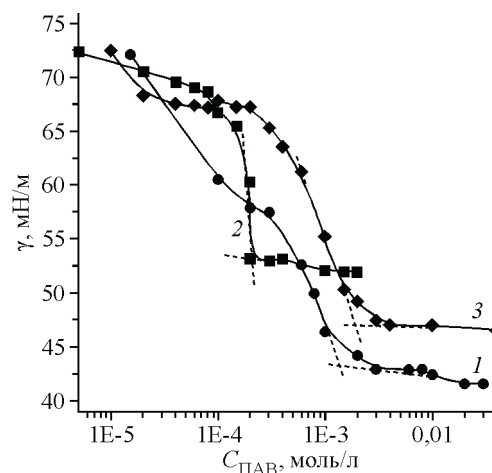


Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов МКД-1—ПЭИ-1 (1), ДКД-1—ПЭИ-1 (2) и ДКД-2—ПЭИ-1 (3) от концентрации ПАВ,  $C_{\text{ПЭИ-1}} = 0,05$  моль/л, 25 °С

Алкилированный ПЭИ-2 проявляет поверхностно-активные свойства на границе раздела фаз вода—воздух и выраженную способность к ассоциации в водной среде. Вид зависимости поверхностного натяжения ( $\gamma$ , мН/м) от концентрации алкилированного ПЭИ (рис. 2) аналогичен изотермам адсорбции для классических ПАВ [35]. Точка перегиба на характеристической кривой имеет место при концентрации полимера, равной 0,01 моль/л, и может быть отнесена к критической концентрации ассоциации (ККА) ПЭИ-2 в воде. Образование ассоциатов гидрофобизированного полимера может происходить не только за счет взаимодействий, характерных для ПЭИ-1, но и за счет гидрофобного эффекта, реализуемого при мицеллообразовании традиционных ПАВ. Методом динамического рассеяния света установлено, что в интервале концентраций 0,04—0,12 моль/л (выше области ККА) в водном растворе ПЭИ-2 присутствуют частицы двух размеров — ассоциаты с диаметром 9—10 нм и более крупные частицы, диаметр которых с увеличением концентрации полимера проявляет тенденцию к уменьшению (см. табл. 2). Необходимо отметить также, что число крупных частиц составляет 1—3 % от их общего количества.

На образование смешанных структур ПАВ—полимер существенное влияние может оказывать способность полимеров к ионизации. Однако водные растворы исследуемых ПЭИ имеют рН порядка 10, при котором доля протонированных (заряженных) групп полимера составляет лишь 3—5 % (рис. 3) и не должна препятствовать взаимодействию ПЭИ с КПАВ.

С целью подтверждения образования совместных структур КПАВ—ПЭИ-1 и КПАВ—ПЭИ-2 комплексом методов исследованы агрегационные свойства смешанных систем. В качестве примера на рис. 4 приведены зависимости поверхностного натяжения водных растворов композиций МКД—ПЭИ-1, ДКД-1—ПЭИ-1 и ДКД-2—ПЭИ-1. Из представленных в табл. 1 данных видно, что в присутствии ПЭИ-1 для ДКД-1 характерен существенно больший сдвиг ККА, чем для МКД и ДКД-2 относительно ККА КПАВ. Необходимо отметить, что для ДКД-1 в присутствии ПЭИ-1 происходит наиболее сильное снижение свободной энергии мицеллообразования ( $\Delta G_m$ ), что свидетельствует о более легком протекании этого процесса в данной системе. Вероятно, для систем МКД—ПЭИ-1 и ДКД-2—ПЭИ-1 появляется возможность образования водородных связей типа  $N \cdots HN$  и  $OH \cdots N$ , инициирующих взаимодействие молекул ПАВ с полимером и составляющих конкуренцию гидрофобному эффекту, ответственному за формирование мицелл и смешанных агрегатов.

В системах на основе КПАВ и гидрофобизированного ПЭИ-2 основной причиной образования смешанных агрегатов, вероятно, является гидрофобный эффект, вклад которого обеспечивают длинноцепные алкильные радикалы обоих компонентов. Данные расчета адсорбцион-

ных характеристик свидетельствуют о том, что в случае добавки ПЭИ-1 происходит уменьшение, а в случае алкилированного ПЭИ-2 значительное увеличение (в 2—6 раз) минимальной площади поверхностного слоя, приходящейся на одну молекулу КПАВ ( $A_{\min}$ ) (см. табл. 1). Вероятно, это связано с тем, что в отличие от ПЭИ-1 молекулы ПЭИ-2 расположены между молекулами КПАВ на поверхности раздела фаз воздух—вода. Из данных табл. 1 видно, что ККА для смешанных агрегатов ДКД—ПЭИ-2 ниже, а для системы МКД—ПЭИ-2 выше, чем ККА индивидуальных КПАВ. Вероятно, образованию смешанных агрегатов ДКД—ПЭИ-2 способствуют одновременно несколько факторов: гидрофобный эффект и комплементарные взаимодействия с образованием водородных связей.

Размеры агрегатов смешанного типа значительно отличаются от размеров агрегатов образуемых индивидуальными соединениями. Так, по данным динамического светорассеяния диаметр агрегатов для системы ДКД-1 (0,003 моль/л)—ПЭИ-1 (0,1 моль/л) составляет 9 нм, что сопоставимо с размерами агрегатов, образуемых ПЭИ-1 и на порядок меньше размера агрегатов для ДКД-1 (106 нм). Большие размеры ассоциатов КПАВ обусловлены высокой степенью их асимметрии вследствие образования агрегатов вытянутой цилиндрической формы [24, 37]. При формировании совместных структур в растворах ДКД-1—ПЭИ-1 может происходить изменение морфологии агрегатов, чисел агрегации и других характеристик, приводя к образованию смешанных агрегатов с меньшим гидродинамическим радиусом.

### ВЫВОДЫ

Определены критические концентрации агрегации смешанных систем кватернизованных производных 1,4-диазабицикло[2.2.2]октана с разветвленным полиэтиленимином и его гидрофобизированным аналогом. Показано, что процесс агрегации зависит как от типа КПАВ, так и структуры ПЭИ. Наибольший сдвиг ККА в область низких концентраций наблюдается для смешанных систем на основе ПЭИ—дикатионные производные ДАБКО.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, грант № 14-23-00073.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петров Н.А., Измухабетов Б.С., Агзамов Ф.А., Ногаев Н.А. Катионные ПАВ — эффективные ингибиторы в технологических процессах нефтегазовой промышленности. — СПб: Недра, 2004.
2. Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин В.А. Полиэтиленимин. — М.: Наука, 1971.
3. Finšgar M., Fassbende S., Nicolini F. et al. // *Corros. Sci.* — 2009. — **51**. — P. 525.
4. Wiegand C., Bauer M., Hipler U. et al. // *Int. J. Pharm.* — 2013. — **456**. — P. 165.
5. Siqueira C., Picone F., Cunha R.L. et al. // *Colloids Surf., A*. — 2013. — **418**. — P. 29.
6. Sharma K.P., Choudhury C.K., Srivastava S. et al. // *J. Phys. Chem. B*. — 2011. — **115**. — P. 9059.
7. Brackman J.C., Engberts J.B.F.N. // *Chem. Soc. Rev.* — 1993. — **22**, N 2. — P. 85.
8. Tam K.C., Wyn-Jones E. // *Chem. Soc. Rev.* — 2006. — **35**. — P. 693.
9. Fechner M., Koetz J. // *Langmuir*. — 2013. — **29**. — P. 7600.
10. Bhakay A., Azad M., Bilgili E. et al. // *Int. J. Pharm.* — 2014. — **461**. — P. 367.
11. Parmar A., Chavda S., Bahadur P. // *Colloids Surf., A*. — 2014. — **441**. — P. 389.
12. Morán M.C., Vinardell M.P., Infante M.R. et al. // *Adv. Colloid Interface Sci.* In Press doi:10.1016/j.cis.2013.09.002.
13. Kamimura M., Kim J.O., Kabanov A.V. et al. // *J. Controlled Release*. — 2012. — **160**, N 3. — P. 486.
14. Zakharova L., Mirgorodskaya A., Zhiltsova E. et al. *Molecular Encapsulation: Organic Reactions in Constrained Systems*. — United Kingdom: John Wiley @ Sons, 2010.
15. Zakharova L., Zhiltsova E., Mirgorodskaya A. et al. *Molecular Receptors. Collected research papers*. — Donetsk: East Publisher House, 2012. — P. 415 — 454.
16. Petkova R., Tcholakova S., Denkov N.D. // *Colloids Surf., A*. — 2013. — **438**. — P. 174.
17. Tripathia S.K., Gupta N., Mahato M. et al. // *Colloids Surf., B*. — 2014. — **115**. — P. 79.
18. Tian H., Li F., Chen J. et al. // *Macromol. Biosci.* — 2012. — **12**. — P. 1680.
19. Xia T., Kovochich M., Liang M. et al. // *ACS Nano*. — 2009. — **3**, N 10. — P. 3273.
20. Buchman Y.K., Lellouche E., Zigdon S. et al. // *Bioconjugate Chem.* — 2013. — **24**. — P. 2076.
21. Thomas M., Klibanov A.M. // *PNAS*. — 2002. — **99**, N 23. — P. 14640.
22. Belletini I.C., Nandi L.G., Eising R. et al. // *J. Colloid Interface Sci.* — 2012. — **370**. — P. 94.

23. Лукашенко С.С., Юрина А.В., Паширова Т.Н. и др. // Коллоид. журн. – 2008. – **70**, № 3. – С. 351; Lukashenko S.S., Yurina A.V., Pashirova T.N. et al. // Kolloidn. Zh. – 2008. – **70**, N 3. – P. 317.
24. Паширова Т.Н., Жильцова Е.П., Кашипов Р.Р. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2010. – № 9. – С. 1699; Pashirova T.N., Zhiltsova E.P., Kashapov R.R. et al. // Russ. Chem. Bull. – 2010. – **59**. – 1745.
25. Гайсин Н.К., Паширова Т.Н., Жильцова Е.П. и др. // Коллоид. журн. – 2010. – **72**, № 6. – С. 755; Gaisin N.K., Gnezdilov O.I., Pashirova T.N. et al. // Kolloid. Zh. – 2010. – **72**, N 6. – P. 764.
26. Жильцова Е.П., Паширова Т.Н., Кашипов Р.Р. и др. // Изв. АН. Сер. хим. – 2012. – **66**, № 1. – С. 110; Zhiltsova E.P., Pashirova T.N., Kashapov R.R. et al. // Russ. Chem. Bull. – 2012. – **61**, N 1. – P. 113.
27. Menger F.M., Gan L.H., Johnson E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1987. – **109**, N 9. – P. 2800.
28. Arcelli A., Concilio C. // J. Chem. Soc., Perkin Trans. II. – 1983. – N 9. – P. 1327.
29. Arcelli A., Concilio C. // J. Org. Chem. – 1996. – **61**, N 5. – P. 1682.
30. Zakharova L., Syakaev V., Semenov V. et al. // J. Colloid Interface Science. – 2010. – **342**, N 1. – P. 119.
31. Zana R. // Langmuir. – 1996. – **12**, N 5. – P. 1208.
32. Zakharova L., Mirgorodskaya A., Yackevich E. et al. // J. Chem. Eng. Data. – 2010. – N 55. – P. 5848.
33. Manning G.S. // J. Chem. Phys. – 1969. – **51**, N 3. – P. 924.
34. Zakharova L.Ya., Ibragimova A.R., Valeeva F.G. et al. // Langmuir. – 2007. – **23**, N 6. – P. 3214.
35. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси Б., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. – М.: Мир, 1966.
36. Паширова Т.Н., Жильцова Е.П., Лукашенко С.С. и др. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. – 2009. – **4**, № 30. – С. 47.
37. Жильцова Е.П., Гимранова Р.Ф., Лукашенко С.С. и др. // Кинетика и катализ. – 2013. – **54**, № 5. – С. 583; Zhil'tsova E.P., Gimranova R.F., Lukashenko S.S. et al. // Kinetics and Catalysis. – 2013. – **54**, N 5. – P. 552.