

На правах рукописи

ГРИГОРЬЕВ Тимофей Евгеньевич

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ОБЪЕМЕ ГИДРОГЕЛЯ,
ИНДУЦИРОВАННОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ С
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫМИ АМФИФИЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ**

Специальность 02.00.06 — высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук

Москва– 2008

Работа выполнена на кафедре физики полимеров и кристаллов физического факультета Московского Государственного Университета им. М. В. Ломоносова.

Научный руководитель: доктор физико-математических наук

Махаева Елена Евгеньевна.

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук

Василевская Валентина Владимировна

доктор химических наук

Сергеев Владимир Глебович

Ведущая организация: Институт синтетических полимерных материалов им. Ениколопова Н.С. РАН

Защита состоится 14 мая 2008 г. в 16 час. 30 мин. на заседании диссертационного совета Д 501.002.01 в Московском государственном университете им. М. В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, МГУ, физический факультет, ауд. _____.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке физического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова.

Автореферат разослан ____ апреля 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физико-математических наук

Лаптинская Т. В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы.

Одним из методов получения новых функциональных полимерных материалов является комплексообразование макромолекул с амфифильными соединениями различной природы.

Выяснение основных закономерностей взаимодействия полимерных макромолекул различной природы с низкомолекулярными амфифильными соединениями является актуальной задачей физики полимеров. Перспективными объектами исследований являются биосовместимые композитные системы на основе полимеров природного происхождения, в том числе способные образовывать полимерные гели физической природы. Например, каррагинаны – сульфатные анионные полисахариды. В солевых растворах макромолекулы каррагинанов претерпевают ион - индуцированный конформационный переход клубок - двойная спираль, дальнейшая ассоциация спиралей приводит к образованию физического геля. Спирали каррагинана воспроизводят три основные физические характеристики ДНК – отрицательный заряд, высокую плотность заряда и двуспиральную конформацию. Взаимодействие гелей каррагинана с биологическими амфифильными соединениями (аминокислотами, липидами) можно рассматривать как модельную систему поведения ДНК в присутствии лигандов. Исследование электростатических комплексов ДНК является важной задачей современной биофизики. С прикладной точки зрения актуальность исследования комплексообразования гелей с амфифильными соединениями обусловлена использованием полисахаридов в качестве стабилизаторов (вязкости, прозрачности), загустителей, для защиты и контроля процессов обмена в клетках живых организмов, для направленной доставки лекарств и т.д.

Исследование комплексов синтетических полимеров с органическими соединениями (красителями, ионами металлов, поверхностно активными

веществами) интересны как с точки зрения фундаментальных исследований (например, изучение коллапса полиэлектролитного геля, индуцированного взаимодействием с противоположно заряженным поверхностно активным веществом), так и с позиций прикладных разработок. Взаимодействие полимеров с красителями и ионами металлов подробно рассматривалось в последние десятилетия, что создало базу для изучения механизмов формирования и структуры более сложных многокомпонентных комплексов полимеров, органических соединений и ионов металлов.

Цель работы – исследование взаимодействия гидрогелей с низкомолекулярными амфифильными соединениями: изучение влияния природы полимерных цепей и типа сшивки на структурообразование в объеме гидрогеля.

В задачи работы входило: исследовать взаимодействие

- природного полианиона к-каррагинана, образующего физические гели, с аминокислотами: фенилаланином и лизином;
- к-каррагинана с катионным ПАВ цетилтриметиламмоний бромидом;
- синтетических химически сшитых полианионных гелей полиметакриловой кислоты с ионами железа и ферроином;
- синтетического химически сшитого неионного геля на основе сополимера N-винилкапролактама и N-винилимидазола с ионами железа и ферроином.

Научная новизна результатов.

Проанализировано связывание аминокислот фенилаланина и лизина гелями к-каррагинана. Определены константы связывания лизина спиральной и клубковой формами полисахарида. Показано наличие предпочтительного связывания молекул лизина спиральной конформацией к-каррагинана. Показано, что связывание фенилаланина молекулами каррагинана не влияет на конформацию полисахаридных цепей.

Установлено, что связывание ионов цетилтриметиламмония спиральными к-каррагинана приводит к образованию новой упорядоченной структуры.

Доказано формирование трехкомпонентных: полимер–ион металла–органический реагент, комплексов в объеме геля. Формирование трехкомпонентных комплексов наблюдается как в полиэлектролитном геле полиметакриловой кислоты, так и в неионном геле на основе сополимера N-винилкапролактама и N-винилимидазола.

Практическая значимость работы.

Полученные в работе результаты имеют значение для понимания молекулярного механизма взаимодействия спиральных макромолекул с биологически совместимыми амфифильными соединениями и могут быть использованы для выделения различных веществ из растворов, для создания биологических микрореакторов, лекарств направленного действия, активных пищевых добавок, стабилизаторов физико-химических свойств в пищевой и косметической промышленности.

Результаты исследования взаимодействия синтетических гелей с органическими красителями (в том числе электрохромными), могут быть применены в нелинейной оптике, флуоресцентных, фотохромных, фоторефрактивных системах, при создании активных элементов индикаторов, различных химических сенсоров.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на Международной конференции студентов и аспирантов “Ломоносов” (Москва, 2003, 2004, 2007), на конференциях студентов и аспирантов по физике и химии полимеров и тонких органических пленок (Тверь, 2003; Солнечногорск, 2004) Третьей всероссийской Каргинской конференции (Москва, Россия, 2004), Малом полимерном конгрессе, (Москва, Россия, 2005), на международной конференции “European Polymer Congress” (Москва, 2005); на третьей Санкт-

Петербургской конференции молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2007)

Публикации.

Содержание диссертации полностью отражено в 2 статьях, опубликованных в реферируемых научных журналах, и тезисах к 9 докладам.

Личный вклад автора.

Автор принимал участие в постановке задач диссертационной работы. Большинство экспериментальных данных, приведенных в диссертационной работе, получены автором. Измерения методом атомно-силовой микроскопии были выполнены в лаборатории зондовой микроскопии кафедры физики полимеров и кристаллов Физического Факультета МГУ имени М.В. Ломоносова студентами Гаврилко Д.Ю. и Колесовым Д.В. Измерения методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей проведены в лаборатории малоуглового рассеяния Института Кристаллографии имени А.В.Шубникова РАН вед. инж. Дембо К.А., анализ рентгеноструктурных данных выполнен с.н.с., к.б.н. Штыковой Э.В. Помощь в очистке к-каррагинана оказывал заведующий лабораторией растительных полисахаридов Института Органической химии им Н.Д.Зелинского РАН Усов А.И.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа изложена на 103 страницах печатного текста и включает 31 рисунок, 12 таблиц. Диссертация состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы (90 наименований).

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность научного исследования, определена цель и структура работы.

Глава I содержит обзор основных экспериментальных результатов по теме диссертации. Рассматриваются модели гелеобразования к-каррагинана и

факторы, влияющие на структурообразование, современные исследования, посвященные взаимодействию гелей и растворов полисахаридов с амфифильными веществами (белками, ПАВ, молекулами лекарств). Также рассмотрены взаимодействия синтетических химически сшитых полимерных сеток с органическими красителями, ионами металлов – образование комплексов, влияние комплексообразования на конформационное состояние геля.

В главе II описаны объекты исследования, методики очистки полимеров, синтеза полимерных гелей, методики приготовления физических гелей к-каррагинана, образцов для калориметрических, микроскопических и рентгеноструктурных измерений. Также изложены основы методов измерений: высокочувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии (ВЧ-ДСК), атомно-силовой микроскопии (АСМ), малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР), спектрофотометрии. Термодинамические параметры конформационного перехода к-каррагинана определяли методом ДСК, скорость сканирования 1 К/мин. Структурные характеристики сеток физических гелей каррагинана, адсорбированных на поверхности слюды, определяли методом АСМ, измерения проводились в полуконтактном режиме. Структурные характеристики комплексов каррагинан-ПАВ исследовались методом МУРР. Степень абсорбции аминокислоты фенилаланина, ионов железа и ферроина определяли по данным спектрофотометрии.

Глава III содержит оригинальные экспериментальные результаты проведенных исследований.

Взаимодействие к-каррагинана с аминокислотами.

Влияние фенилаланина на конформационное состояние к-каррагинана исследовалось путем изучения абсорбции аминокислоты из раствора гелем, анализа изменения термодинамических параметров перехода двойная спираль-клубок каррагинана при взаимодействии с фенилаланином и исследования структурных изменений полисахаридных сеток, адсорбированных на

поверхности в присутствии фенилаланина. Фенилаланин, так же, как и лизин, является амфолитным соединением. Степень ионизации и знак заряда фенилаланина меняется при изменении рН среды. Изоэлектрическая точка фенилаланина pI равна 5.91. рН среды варьировали в пределах $4 < pH < 10$.

Инкубация гелей κ -каррагинана в растворах фенилаланина и KCl приводит к абсорбции аминокислоты гелями во всем исследованном диапазоне концентраций и рН. Во всем исследованном диапазоне рН коэффициент распределения фенилаланина (отношение молярных концентраций фенилаланина в геле и в растворе) $k > 1$ (рис. 1). Следовательно, сродство фенилаланина к гелю наблюдается как в кислой, так и щелочной средах. Это указывает на наличие специфических взаимодействий молекул фенилаланина со звеньями каррагинана. При этом в кислой среде абсорбция фенилаланина выше, чем в нейтральной и щелочной средах. Этот эффект можно объяснить наличием электростатического притяжения между положительно заряженными молекулами фенилаланина (протонированными в кислой среде) и отрицательно заряженными звеньями каррагинана.

Методом ДСК были определены основные термодинамические параметры конформационного перехода спираль-клубок («плавление» геля) в гелях каррагинана в присутствии фенилаланина при различных рН: температура конформационного перехода T_t (температура середины перехода), энтальпия перехода $\Delta_t H$ (площадь под графиком зависимости избыточной теплоемкости от температуры), ширина перехода $\Delta_t T$ (ширина пика на термограмме на полувысоте). Анализ численных значений параметров перехода показывает табл. 1. Видно, что фенилаланин не влияет на параметры конформационного перехода во всем исследованном диапазоне рН. Следовательно, отсутствует влияние фенилаланина на спиралеобразование молекул κ -каррагинана. Это предположение подтвердили и исследования сеток каррагинана, адсорбированных на поверхности, выполненные методом АСМ.

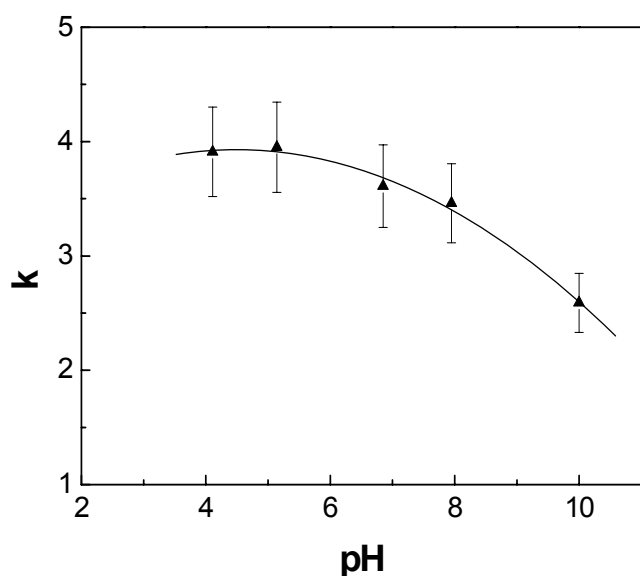


Рис.1 Зависимость коэффициента распределения фенилаланина от рН внешнего раствора.

рН	T, °C	$\Delta_t H$, Дж/г	$\Delta_t T$, °C
2.0	44.0	35	3.6
2.5	45.2	34	3.9
3.0	46.1	34	3.9
3.5	45.7	36	3.8
4.0	46.7	36	3.8
6.3	45.7	35	3.8
Средние значения	45.5 ± 1.4	35 ± 1	3.8 ± 0.2
Без фенилаланина рН 6.5	45.0	37	3.7

Таблица 1. Термодинамические параметры перехода спираль-клубок к-каррагинана в присутствии фенилаланина 48 мМ.

Исследование взаимодействия к-каррагинана с лизином выполнено методом ДСК. Изoeлектрическая точка лизина рI равна 10.54. Исследование было проведено при рН 6.5, то есть в условиях, когда к-каррагинан заряжен отрицательно, а лизин (лиганд) – положительно.

При всех исследуемых концентрациях лизина и к-каррагинана на термограммах наблюдается ассиметричный пик избыточной теплоемкости (рис. 2), характерный для конформационного перехода двойная спираль-клубок. С увеличением концентрации лизина наблюдается смещение пика теплоемкости, связанного с конформационным переходом, в область более высоких температур.

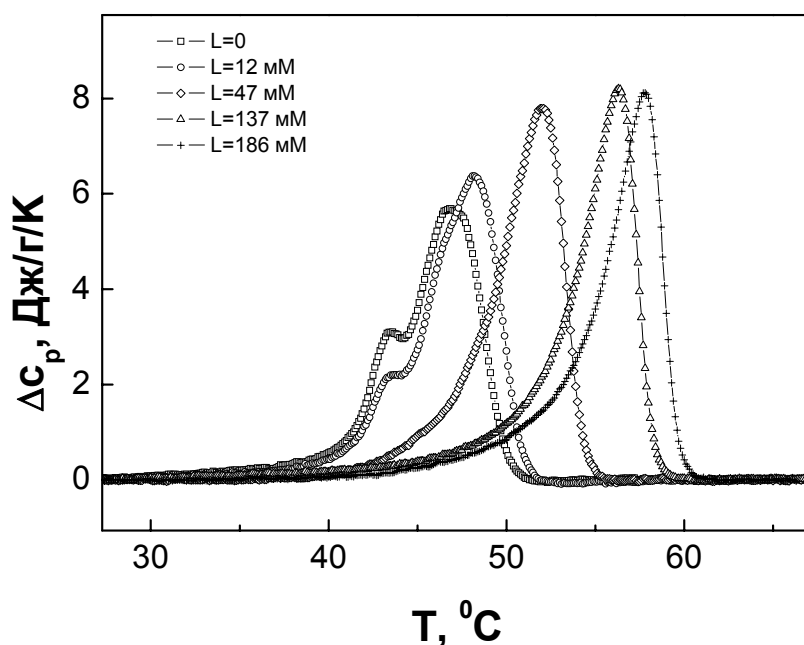


Рис. 2 Термограммы κ-каррагинана при различных концентрациях лизина (L). $C_{\text{карр}} = 0.5$ мг/мл, $C_{\text{КЛ}} = 30$ мМ. Скорость сканирования 1 К / мин.

Анализ взаимодействия κ-каррагинана с лизином проводили с помощью модели связывания лигандов на независимых идентичных центрах (модель Ленгмюра). В рамках этой модели :

$$\Delta_t g^E(T_0) = \Delta_b g^h - \Delta_b g^c$$

$$\Delta_b g^c = - n_c R T \ln(1 + K_c L)$$

$$\Delta_b g^h = - n_h R T \ln(1 + K_h L)$$

где $\Delta_t g^E(T_0)$ – избыточная свободная энергия при температуре перехода свободного полисахарида ($L=0$), $\Delta_b g^c$ и $\Delta_b g^h$ – свободные энергии связывания лиганда с клубковой и спиральной конформациями; K_c и K_h – константы связывания лиганда с клубковой и спиральной конформациями, n_c и n_h – число центров связывания, приходящихся на удвоенный моль повторяющихся единиц полисахарида в клубковой и спиральной конформации, соответственно.

Путем аппроксимации экспериментальных данных теоретической зависимостью, избыточной свободной энергии перехода двойная спираль – клубок κ-каррагинана от концентрации лизина, были вычислены константы

связывания K_c и K_h . В случае лизина $K_c = (0.8 \pm 0.5)$ л/моль и $K_h = (1.9 \pm 0.6)$ л/моль.

Отношение K_h / K_c для лизина равно 2.46, что указывает на предпочтительное связывание лизина со спиральной конформацией κ -каррагинана.

Аналогичные измерения были проведены для связывания ионов Li^+ в качестве системы сравнения (взаимодействия только электростатические.) В случае $LiCl$ $K_c = (0.56 \pm 0.18)$ л/моль и $K_h = (1.06 \pm 0.21)$ л/моль

Отношение K_h / K_c для $LiCl$ равно 1.89, что указывает на предпочтительное связывание $LiCl$ со спиральной конформацией κ -каррагинана.

Величины констант связывания K_c для лизина и ионов лития сопоставимы, что отражает неспецифический (в основном, электростатический) характер связывания обоих лигандов клубковой формой κ -каррагинана. В то же время, константа связывания K_h для лизина заметно больше константы связывания K_h для ионов лития. Это различие отражает вклад неэлектростатических факторов в энергетику связывания лизина спиральной формой κ -каррагинана. К таким факторам, в частности, можно отнести частичное обобществление протона при образовании ионной пары между сульфатной группой полисахарида и протонированной аминогруппой лизина.

Взаимодействие κ -каррагинана с катионным ПАВ цетилтриметиламмоний бромидом(ЦТАБ).

Связывание молекул катионного ПАВ (ЦТАБ) и индуцированное данным взаимодействием структурирование геля κ -каррагинана исследовалось методами ДСК, АСМ и МУРР.

Были определены термодинамические параметры перехода двойная спираль - клубок κ -каррагинана в зависимости от концентрации ПАВ.

На рис. 3 показаны термограммы второго сканирования к-каррагинана, полученные при различных концентрациях ПАВ. Можно заметить, что при концентрациях ЦТАБ выше 0.4 мМ термограмма становится бимодальной, причем с ростом концентрации ПАВ происходит уменьшение площади первого пика и увеличение площади второго. Тот факт, что температуры первого и второго переходов изменяются незначительно при изменении концентрации ПАВ, и температура первого пика совпадает с температурой пика свободного (“нативного”) полисахарида, позволяет сделать вывод о наличии в каррагинане двух типов последовательностей остатков, характеризующимися разными температурами плавления: “нативная” и лигандированная.

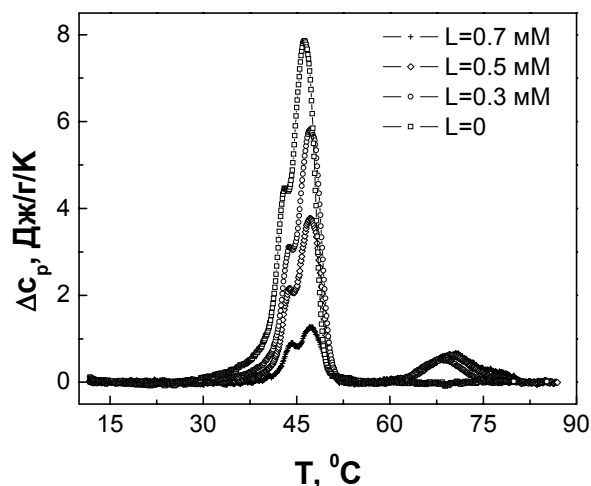


Рис. 3 Термограммы к-каррагинана при различных концентрациях ЦТАБ(L). $C_{\text{карр}} = 0.5$ мг/мл, $C_{\text{КСI}} = 30$ мМ. Скорость сканирования 1 К / мин.

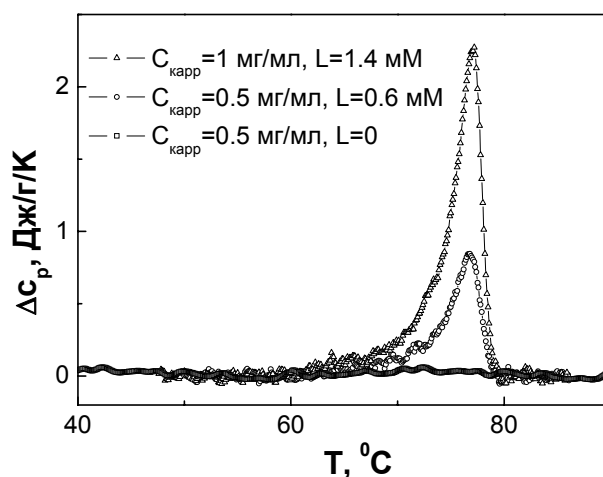


Рис. 4 Термограммы первого сканирования растворов каррагинана и ЦТАБ без КСI.

На рис. 4 показаны термограммы к- каррагинана и ЦТАБ при различных концентрациях полисахарида и ПАВ в отсутствии фонового электролита (КСI). Наличие пика избыточной теплоемкости с температурой максимума, не зависящей от концентрации к-каррагинана и ЦТАБ на термограмме показывает, что конформационный переход наблюдается и в отсутствии K^+ , индуцирующих образование спиралей. Причем температура этого перехода (~ 71 C^0)

значительно выше, чем температура перехода свободного полисахарида в присутствии KCl. Наблюдаемый конформационный переход отражает «плавление» упорядоченных агрегатов каррагинан-ЦТАБ.

На рис. 5 представлен АСМ-скан локальных сеток к-каррагинана, полученных из 0.05 % раствора к - каррагинана и 0.01 М KCl. На АСМ-сканах видны сетки, образованные самопересекающимися волокнами из молекул каррагинана. Высота волокон составляет от 0.3 до 1 нм, что указывает на наличие как неспиральных (0.3-0.5 нм), так и спиральных молекул с характерной высотой 1-1.2 нм. Добавление ЦТАБ приводит к изменению структуры сеток (Рис. 6). Сравнительный анализ сеток показывает, что количество сшивок увеличилось, спирали объединились в более толстые тяжи с высотой до 3 нм, характерной для агрегатов спиралей. Также на поверхности наблюдается образование мицелл ЦТАБ: размер отдельных мицелл 3-3.5 нм. Из полученных результатов следует, что для исследуемых систем наблюдается сосуществование отдельных мицелл ПАВ и их агрегатов с высотой до 8-10 нм. С целью выяснения влияния сетки каррагинана на размер мицелл ЦТАБ были проведено сравнительное АСМ исследование мицеллообразования ЦТАБ на поверхности слюды в присутствии и отсутствии полисахарида. Размер мицелл ПАВ, адсорбированных из солевого раствора KCl в отсутствие полимера составляет 3-3.5 нм, что совпадает с величиной мицелл в присутствии полимера. Однако, агрегации мицелл без полисахарида не обнаружено.

В отсутствие ионов K^+ так же наблюдалось структурообразование молекул полисахарида и ЦТАБ (рис. 7). Однако, тяжи стали более толстыми и короткими. Высота тяжей составляет от 0.9 до 3 нм, что указывает на наличие агрегатов каррагинан-ПАВ со структурой, отличной от двойных спиралей каррагинана, сформированных в присутствии KCl (рис. 5). На поверхности также присутствуют мицеллы ЦТАБ с характерной высотой 3-3.5 нм.

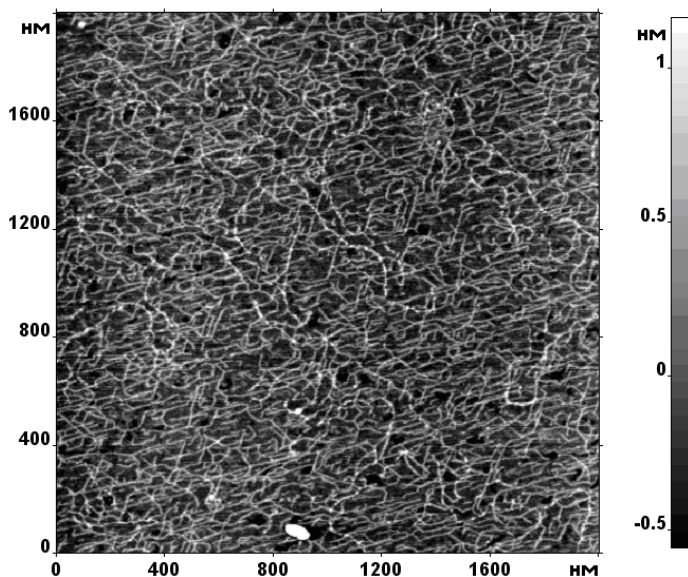


Рис.5 Локальные сетки к-каррагинана, адсорбированные на поверхности слюды. $C_{\text{карр}} = 0.05\%$, $C_{\text{KCl}} = 0.01\text{M}$.

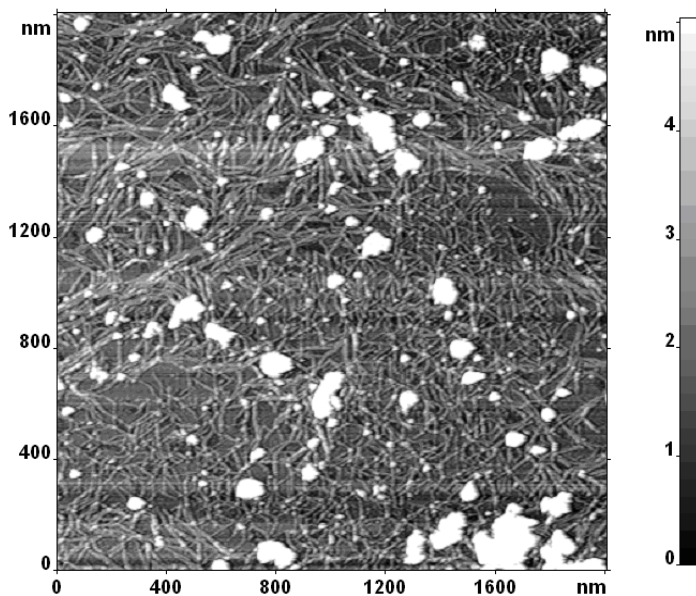


Рис. 6 Локальные сетки к-каррагинана, адсорбированные на поверхности слюды в присутствии ЦТАБ. $C_{\text{карр}} = 0.05\%$, $C_{\text{KCl}} = 0.01\text{M}$, $C_{\text{ЦТАБ}} = 0.15\text{ mM}$.

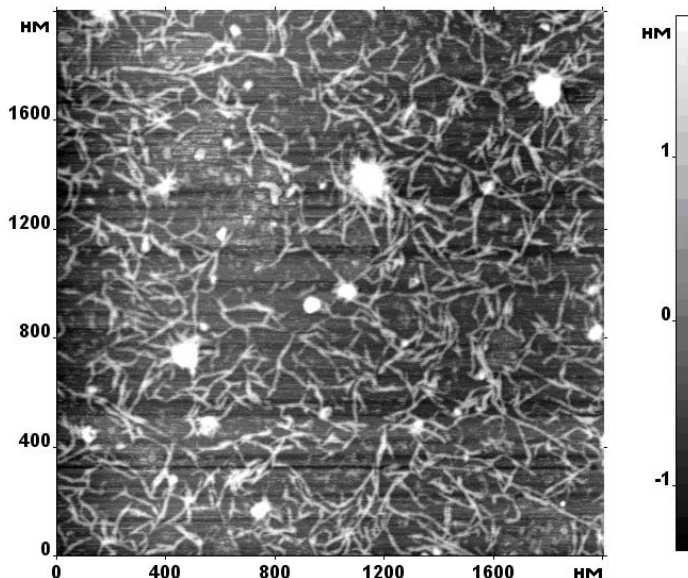


Рис. 7 Локальные сетки к-каррагинана, адсорбированные на поверхности слюды в присутствии ЦТАБ в бессолевом растворе. $C_{\text{карр}} = 0.05\%$, $C_{\text{KCl}} = 0$, $C_{\text{ЦТАБ}} = 0.15\text{ mM}$.

Исследование структуры агрегатов каррагинан – ЦТАБ проводилось методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУРР). Гель каррагинана не дает характеристических Брегговских пиков на кривой малоуглового рассеяния (Рис. 8, кривая 1). Слабый Брегговский пик появляется на кривой рассеяния геля каррагинана, сформированного в присутствии ЦТАБ и КСl (Рис. 8, кривая 2). Для безсолевого раствора каррагинана с ЦТАБ (гелеобразования не наблюдается вследствие отсутствия КСl) (Рис.8, кривая 3) экспериментальный профиль характеризуется ярко выраженным структурным максимумом, что свидетельствует об образовании упорядоченных квазикристаллических областей.

Ig I, отн. ед.

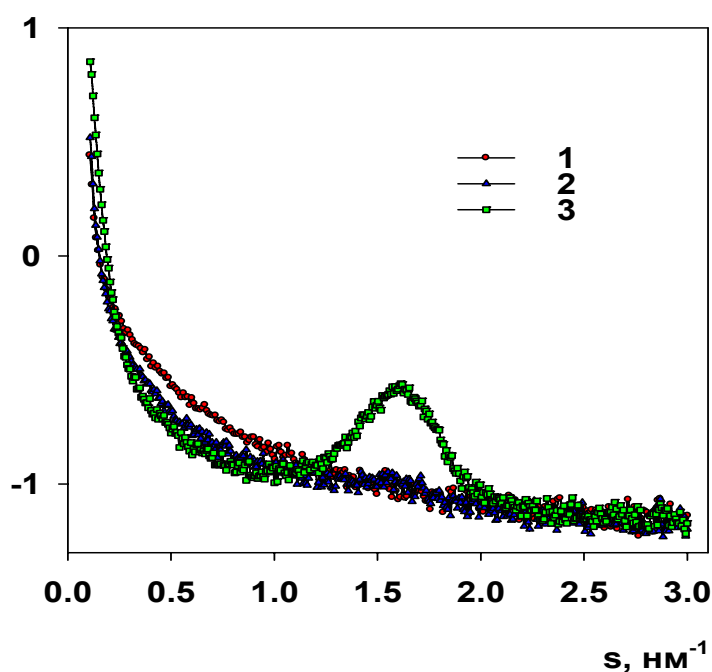


Рис. 8. Кривые малоуглового рассеяния представлено гелей и растворов κ - каррагинана:

1 - гель κ - каррагинана

$C_{\text{карр}} = 5 \text{ мг/мл}$ $C_{\text{КСl}} = 30 \text{ мМ}$

2 - гель κ - каррагинана $C_{\text{карр}} = 5 \text{ мг/мл}$ $C_{\text{КСl}} = 30 \text{ мМ}$,

$C_{\text{ЦТАБ}} = 11 \text{ мМ}$

3 - раствор κ - каррагинана $C_{\text{карр}} = 5 \text{ мг/мл}$ $C_{\text{КСl}} = 0$,

$C_{\text{ЦТАБ}} = 11 \text{ мМ}$.

Отсутствие вторичных Брегговских пиков вызвано разориентированностью кристаллитов между собой. Обработка данных рассеяния позволяет вычислить характерные величины структурных элементов. При взаимодействии κ - каррагинана и ЦТАБ в присутствии гелеобразующей соли КСl размер образующихся кристаллитов составляет около 43 нм. В

отсутствии КСl (и, следовательно, геля каррагинана, т.к. ионы K^+ индуцируют гелеобразование каррагинана) размер кристаллитов уменьшается до 30 нм. При этом характерное расстояние между рассеивающими плоскостями составляет ~ 4 нм, что соответствует размеру бислоя ЦТАБ, что, в сочетании с литературными данными¹ по данной системе полиэлектролит – ПАВ, указывает на ламеллярный тип упаковки в кристаллитах.

Таким образом, связывание ионов цетилтриметиламмония спиралью к-каррагинана приводит к образованию новой упорядоченной структуры. Ионы цетилтриметиламмония индуцируют структурообразование молекул к-каррагинана. Совокупность данных ДСК, АСМ и МУРР указывает на спиральный характер упаковки полимера в агрегате.

Взаимодействие заряженных гелей полиметакриловой кислоты (ПМАК) с ионами железа и ферроином.

Сравнительное исследование взаимодействия слабо сшитых полимерных гелей с Fe^{2+} , 1,10-фенантролином и ферроином (комплексное соединение Fe^{2+} и 1,10-фенантролина с характерным красным цветом) позволяют выделить факторы, контролирующие комплексообразование и структуру комплексов при взаимодействии амфифильного полимера, ионов металла и неионного органического реагента.

При всех исследованных значениях n ($n = [Fe^{2+}]_0 / [МАК]$ мольное отношение ионов железа к мономерным звеньям цепей сетки геля в системе гель-раствор) наблюдается коллапс геля ПМАК: масса геля ПМАК по сравнению с исходной массой уменьшается в ~ 60 раз ($\Phi = 0.02$) при $n = 0.5$ (исходная концентрация сульфата железа 0.0043 моль/л).

¹ Shtykova E.V., Shtykova E.V.Jr, Volkov V.V., Konarev P.V., Dembo A.T., Makhaeva E.E., Ronova I.A., Khokhlov A.R., Reynaers H., Svergun D.I. // Small-angle X-ray scattering reveals hollow nanostructures in ι - and κ -carrageenan/surfactant complexes // *J. of Appl. Crystallography*, 2003, 36, p.669-679.

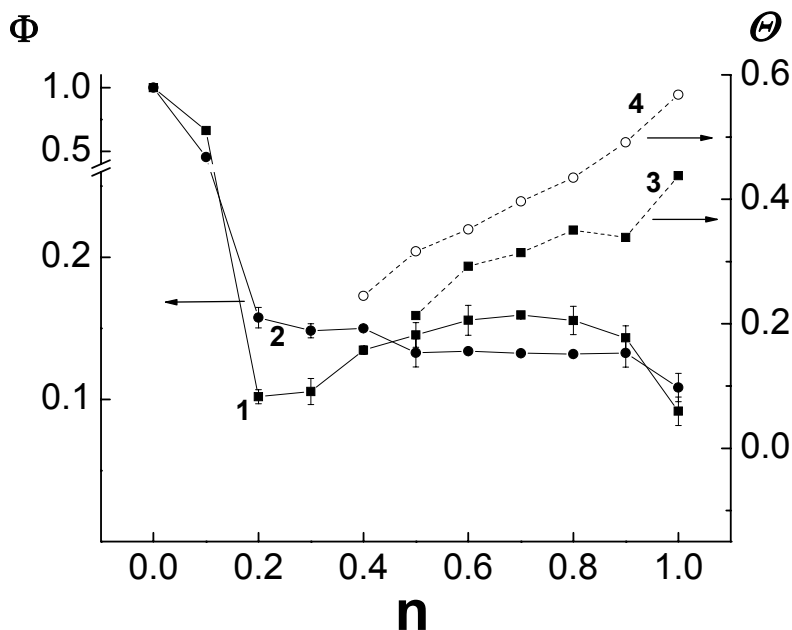


Рис. 9. Зависимость относительной массы (Φ) геля ПМАК и эффективности абсорбции (Θ) от n при инкубации геля в растворах сульфата железа (1,3) и ферроина (2,4).

Аналогичное поведение гелей наблюдается в растворах ферроина. Детальный анализ зависимости $\Phi(n)$ указывает на различное поведение гелей при $n > 0.3$. В этой области концентраций в растворах FeSO_4 наблюдается небольшое возвратное набухание гелей, в то время, как в растворах ферроина масса гелей практически не меняется. При $0.5 < n < 1$ Φ немного возрастает при увеличении концентрации сульфата железа. Наблюдаемое немонотонное поведение набухания гелей в растворах FeSO_4 можно объяснить “перезарядкой” геля за счет абсорбции ионов железа, превышающей мольное отношение $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{COO}^-] = 0.5$, т.е. количество Fe^{2+} , участвующих в нейтрализации карбоксигрупп ПМАК.

При инкубации гелей в растворах ферроина происходит интенсивное окрашивание геля в красный цвет, характерный для ферроина. Изменение массы гелей ПМАК при инкубации как в растворах сульфата железа, так и в растворах ферроина индуцируется абсорбцией ионов железа. На рис. 9 (кривые 3,4) приведены зависимости эффективности абсорбции ионов Fe^{2+} гелями ПМАК от относительной концентрации ионов железа Fe^{2+} (n). Эффективность абсорбции ионов железа выражали мольным отношением абсорбированных гелем ионов Fe^{2+} к звеньям МАК $\theta = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{в геле}} / [\text{МАК}]$. Во всем исследованном

интервале концентраций соли эффективность абсорбции ионов железа Fe^{2+} гелем увеличивается с ростом концентрации соли. При взаимодействии геля ПМАК с уже образовавшимися комплексами Fe^{2+} – фенантролин число абсорбированных комплексов, приходящихся на одно звено полимерной цепи, при $n < 1$ несколько выше (рис. 9, кривая 4), что можно связать с дополнительными взаимодействиями (возможно, гидрофобным взаимодействием).

С целью исследования устойчивости комплекса геля ПМАК– Fe^{2+} – фенантролин были проведены две серии экспериментов. В первой серии гели с иммобилизованными ионами Fe^{2+} помещали в водный раствор фенантролина. Во второй гели с иммобилизованными комплексами Fe^{2+} – фенантролин помещали в воду. Отношение масс геля / раствор поддерживали равным 1 / 500.

После погружения гелей с иммобилизованными ионами железа в раствор фенантролина наблюдается поджатие гелей. Так, при мольном отношении $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{МАК}] < 1$ масса гелей уменьшается на 40%. При этом происходит интенсивное окрашивание геля в характерный для ферроина красный цвет, что свидетельствует об образовании комплексов Fe^{2+} – фенантролин в объеме геля.

При инкубации гелей ПМАК с иммобилизованным ферроином в воде масса гелей существенно не изменяется.

Количественная оценка равновесного распределения ферроина между гелем и раствором при инкубации гелей указывает, что лишь небольшая доля ферроина (около 0.1% при инкубации гелей ПМАК – Fe^{2+} в растворе фенантролина и 0.3% при выдерживании гелей ПМАК – ферроин в воде) находится во внешнем растворе, что указывает на стабильность комплексов.

Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что при взаимодействии полиэлектролитного геля с внутрикомплексным соединением, в котором центральный атом имеет заряд, противоположный заряду полиэлектролита и неионные лиганды, происходит формирование комплексов в

объеме геля, т.е. образуются трехкомпонентные (полимер–ион металла–органический реагент) комплексы.

Взаимодействие неионного геля на основе сополимера N-винилкапролактама (ВК) и N-винилимидазола (ВИ) с ионами железа и ферроином.

С целью изучения особенностей формирования внутрикомплексных соединений в объеме амфифильного неионного гидрогеля и выявления основных движущих сил в системе проведено исследование взаимодействия неионного геля на основе сополимера ВК – ВИ с ионами Fe^{2+} и ферроином.

Гели ВК-ВИ выдерживали до равновесия в растворах сульфата железа (концентрацию соли варьировали в диапазоне 10^{-5} - 10^{-2} моль/л) и затем в растворе фенантролина.

На рис. 10 приведены зависимости равновесной относительной массы геля ПВК – ВИ и эффективности абсорбции ионов железа гелем от концентрации сульфата железа в растворе. На зависимости можно выделить два участка с различным поведением геля : при концентрации сульфата железа выше и ниже 10^{-3} моль/л.

При инкубации гелей в растворах с концентрациями соли ниже 10^{-3} моль/л увеличение концентрации сульфата железа приводит к росту массы гелей, т.е. происходит дополнительное набухание геля. При этом наблюдается абсорбция ионов железа гелем (рис. 10, кривая 2) за счет образования комплексов Fe^{2+} с атомом азота имидазольного фрагмента и амидной группой сополимера.

Абсорбция Fe^{2+} (табл. 2) полимерными цепями ведет к «зарядке» цепей и превращению неионного геля в полиэлектролитный. При этом осмотическое

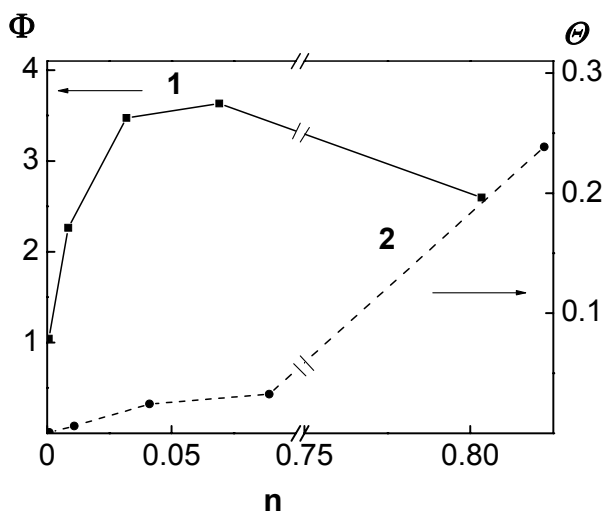


Рис. 10. Относительная масса геля ВК – ВИ ϕ при инкубации в растворе FeSO_4 (1) и эффективность абсорбции ионов железа θ (2) в зависимости от n .

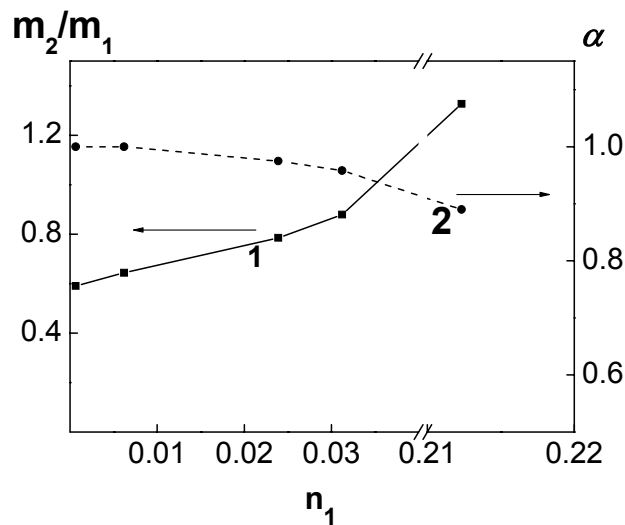


Рис. 11. Зависимость Относительной массы геля ВК – ВИ с иммобилизованными ионами железа m_2/m_1 (1) и α (2) от n_1 . n_1 – равновесное отношение $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{МАК}]$ в системе гель-раствор при выдерживания геля в растворе фенантролина.

Таблица 2. Концентрация ионов железа в геле и в растворе.

C_0 , моль/л	$C_{\text{в растворе}}$, моль/л	$C_{\text{в геле}}$, моль/л
$1.0 \cdot 10^{-5}$	–	$8.4 \cdot 10^{-5}$
$10.0 \cdot 10^{-5}$	$2.7 \cdot 10^{-5}$	$89.3 \cdot 10^{-5}$
$5.0 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$23.0 \cdot 10^{-4}$
$10.0 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$29.3 \cdot 10^{-4}$
$10.0 \cdot 10^{-3}$	$7.0 \cdot 10^{-3}$	$29.9 \cdot 10^{-3}$

давление противоионов повышается, вклад электростатических сил отталкивания возрастает, что приводит к значительному увеличению объема геля.

При концентрациях соли выше 10^{-3} моль/л в исследованном интервале концентраций степень набухания геля незначительно уменьшается с повышением концентрации FeSO_4 . Однако, как следует из результатов анализа спектров поглощения, количество поглощенных ионов Fe^{2+} (α , следовательно, и осмотическое давление противоионов) непрерывно возрастает с увеличением концентрации соли во внешнем растворе (рис. 10, кривая 2). Таким образом, повышение количества абсорбированных ионов Fe^{2+} и SO_4^{2-} не приводит к дополнительному набуханию геля. Наблюдаемое поведение можно объяснить растяжением полимерных цепей сетки в исследуемой системе.

С целью определения возможности комплексообразования трехкомпонентных комплексов в объеме неионного геля ПВК – ВИ гель с иммобилизованными ионами железа помещали в водные растворы фенантролина (0.005 моль/л) и выдерживали до равновесия, после чего анализировали изменение массы гелей и распределение комплексов Fe^{2+} – фенантролин между объемом геля и внешним раствором. Погружение гелей сопровождалась окрашиванием геля в красный цвет, характерный для ферроина, что указывает на образование комплекса Fe^{2+} – фенантролин в его объеме.

Инкубация геля ПВК – ВИ с иммобилизованными молекулами железа в растворе фенантролина приводит к поджатию геля (рис. 11, кривая 1, m_2/m_1 – отношение массы геля после инкубации в растворе фенантролина к его массе до инкубации). Уменьшение массы геля можно объяснить ослаблением электростатических взаимодействий при образовании внутрикомплексного соединения ферроина с одной стороны, и, с другой стороны усилением гидрофобных взаимодействий в системе. При этом ионы железа практически не вымываются из объема геля, о чем свидетельствуют значения α – мольное отношение ионов Fe^{2+} , абсорбированных гелем, после и до погружения в раствор фенантролина, близкое к единице (рис. 11, кривая 2). Совокупность

полученных результатов указывает на формирование трехкомпонентного комплекса при взаимодействии слабо сшитого геля ПВК-ВИ с Fe^{2+} и фенантролином.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ ДИССЕРТАЦИИ

1) Показано, что взаимодействие к-каррагинана с лизином сопровождается связыванием лизина молекулами полисахарида. Определены константы связывания лизина и ионов лития со спиральной и клубковой формами полисахарида. Показано наличие предпочтительного связывания молекул лизина и ионов лития спиральной конформацией к-каррагинана.

2) Показано, что при взаимодействии геля к-каррагинана с фенилаланином наблюдается абсорбция аминокислоты гелем, не сопровождающаяся дополнительным структурообразованием молекул каррагинана.

3) Установлено, что связывание ионов цетилтриметиламмония к-каррагинаном приводит к структурообразованию молекул к-каррагинана и к образованию новой упорядоченной структуры.

4) При взаимодействии гелей ПМАК с ионами железа и ферроина в водных растворах ионы Fe^{2+} и комплексы Fe – фенантролин эффективно абсорбируются гелями ПМАК, что приводит к коллапсу гелей. Обнаружено формирование трехкомпонентных (полимер–ион металла–органический реагент) комплексов в объеме геля.

5) При взаимодействии неионного геля на основе ВК и ВИ с ионами железа в водных средах наблюдается эффективная абсорбция Fe^{2+} гелем и дополнительное набухание геля. Инкубация гелей с иммобилизованными ионами железа в растворах фенантролина сопровождается образованием трехкомпонентных комплексов Fe^{2+} -фенантролин в объеме геля.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИСЕРТАЦИИ

1. Григорьев Т.Е., Гелеобразование к-каррагинана с фенилаланином, *международная конференция студентов и аспирантов по фундаментальным наукам «Ломоносов 2003», Секция «Физика», Москва 2003, сборник тезисов стр. 225.*
2. Григорьев Т.Е., Влияние фенилаланина на конформационное состояние к-каррагинана, *VII Конференция студентов и аспирантов учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок. г.Тверь, 2003 г. Тезисы докладов стр. 16.*
3. Григорьев Т.Е., Гаврилко Д.Ю., Насимова И.Р., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р., Гелеобразование к-каррагинана в присутствии амфифильных соединений, *Третья Всероссийская Каргинская Конференция Конференция «Полимеры-2004». Тезисы устных и стендовых докладов, том 1, стр. 239.*
4. Григорьев Т.Е., Калориметрическое исследование взаимодействия к-каррагинана с фенилаланином, *Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов 2004», секция «Физика», Физический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва 2004 г. Тезисы докладов стр. 304.*
5. Григорьев Т.Е., Калориметрическое исследование взаимодействия к-каррагинана с лизином и ионами лития, *VIII Конференция студентов и аспирантов учебно-научного центра по химии и физике полимеров и тонких органических пленок. г. Солнечногорск, 2004 г. Тезисы докладов стр. 19.*
6. Grigoriev T., Gavrilkov D., Makhaeva E., Grinberg V., Khokhlov A., Energetics of kappa-carrageenan-amphiphile interaction, *European Polymer Congress 2005, Moscow State University, Moscow, Russia, June 27- July 1 2005, p4.2-10, Ref 5341 Book of abstracts p. 160.*

7. Григорьев Т.Е., Нгуен К.Х., Скрябина И.В. Взаимодействие органических красителей с гидрогелями, *Малый полимерный конгресс 2005, ИНЕОС РАН, Москва, 29 ноября-1 декабря 2005, сборник тезисов, стр. 74.*
8. Григорьев Т.Е., Гринберг Н.В., Гринберг В.Я., Усов А.И., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р. Влияние амфифильных соединений на термообратимый конформационный переход к-каррагинана в водно-солевых растворах // *Высокомолекулярные соединения, серия А, том 49, №6, 2007г., стр. 969-976.*
9. Григорьев Т.Е., Скрябина И.В., Комплексообразование геля полиметакриловой кислоты и ферроина, *XIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» 2007, тезисы докладов стр. 81.*
10. Григорьев Т.Е., Скрябина И.В., Махаева Е.Е., Формирование комплексов Fe(II)-фенантролин в объеме гидрогеля, *3-я Санкт-Петербургская конференция молодых ученых с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» 2007 г. Тезисы докладов, 2-С-03. с. 185*
11. Григорьев Т.Е., Нгуен Ким Хунг, Скрябина И.В., Махаева Е.Е., Хохлов А.Р. // Формирование комплексов Fe^{2+} – фенантролин в объеме гидрогеля, *Высокомолекулярные соединения, Серия А, том 50, №1, 2008 г., стр. 83-90.*