

УДК 544.653.3+541.6

О. В. Алексеева, Н. А. Багровская

СВОЙСТВА РАСТВОРОВ И ПЛЕНОК ГИДРОКСИЭТИЛЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ФУЛЛЕРЕНОМ

PROPERTIES OF SOLUTIONS AND FILMS OF HYDROXYETHYL CELLULOSE MODIFIED BY FULLERENE

Учреждение Российской академии наук Институт химии растворов РАН
153045 Иваново, ул. Академическая, д. 1. E-mail: ova@isc-ras.ru

Осуществлен перевод фуллерена из раствора фуллерена в хлороформе в водную среду с помощью водорастворимого полимера – гидроксипропилцеллюлозы (ГОЭЦ). Получены фуллереносодержащие пленки ГОЭЦ. Методами УФ- и ИК-спектроскопии изучено взаимодействие фуллерена с ГОЭЦ в системе вода – хлороформ – ГОЭЦ – C₆₀ и в фуллереносодержащем полимере. Установлено образование комплекса C₆₀ с ГОЭЦ с участием молекул хлороформа. Обнаружено антимикробное действие полученных нанокompозитов.

Ключевые слова: гидроксипропилцеллюлоза, фуллерен, нанокompозиты, антимикробное действие.

The transfer of fullerene from its solution in chloroform to aqueous medium was carried out by water-soluble polymer – hydroxyethyl cellulose (HOEC). Hydroxyethyl cellulose films containing fullerene were obtained. The methods of UV- and IR-spectroscopy were used to study the interaction of fullerene with HOEC in the water – chloroform – HOEC – C₆₀ system and in fullerene-containing polymer. The formation of complexes of C₆₀ with HOEC with participation of chloroform molecules was established. Antimicrobial action of the nanocomposites obtained was detected.

Key words: hydroxyethyl cellulose, fullerene, nanocomposites, antimicrobial action.

Введение

В настоящее время ведутся интенсивные исследования, направленные на создание полимерных композиционных материалов, содержащих неорганические частицы различной природы. Введение малых количеств наночастиц углерода (фуллеренов) в полимерную матрицу существенно изменяет исходные характеристики полимеров, сообщая композитам новые уникальные свойства [1 – 7]. Известно, что фуллерены обладают биологической активностью [8]. Поэтому можно ожидать, что полимерные материалы, допированные наночастицами углерода, найдут применение в медицине и биологии в качестве лекарственных препаратов, антимикробных средств, ингибиторов (катализаторов) ферментативных процессов. Однако гидрофобность молекул фуллерена и низкая растворимость в большинстве органических растворителей затрудняет их введение в живой организм. Поэтому получение нетоксичных экологически чистых водорастворимых соединений фуллеренов и нанокompозитов на основе гидрофильных биополимеров является актуальной проблемой.



Существуют различные способы перевода фуллерена в водорастворимую форму: химическая модификация, солубилизация молекулы C_{60} поверхностноактивными веществами или в результате комплексообразования с водорастворимыми полимерами. В настоящее время получены водорастворимые комплексы фуллерена с различными синтетическими полимерами (полиэтиленоксид, поливинилпирролидон, полифениленоксид), изучены гидродинамические, электрооптические свойства композитов, сделаны предположения о природе взаимодействия фуллерена с макромолекулами полимера в составе этих комплексов [5 – 7]. Известны водорастворимые комплексы C_{60} с биополимерами – молекулой ДНК [6]. Сведения о композитах водорастворимых производных целлюлозы с наночастицами углерода в литературе отсутствуют.

В связи с этим цель данной работы – получение водорастворимых систем и пленочных материалов на основе эфира целлюлозы и фуллерена C_{60} , исследование оптических свойств и биологической активности полученных композиционных материалов.

Экспериментальная часть

В работе использовали фуллерен C_{60} , продукт фирмы «Фуллереновые технологии» (Санкт-Петербург), с содержанием основного вещества 95,5 % и промышленный образец гидрофильного полимера – гидроксиэтилцеллюлозы (ГОЭЦ) марки «Klucel», США. Водные 0,2 % и 3 % растворы ГОЭЦ и насыщенный раствор C_{60} в хлороформе готовили гравиметрически. Были получены растворы C_{60} в хлороформе (система I). Система II была получена путем введения насыщенного раствора C_{60} в хлороформе в воду. Композиции ГОЭЦ с фуллереном получали путем введения насыщенного раствора C_{60} в хлороформе в водный раствор полимера (система III). Концентрация фуллерена в системах составляла $1,09 \cdot 10^{-8}$ и $1,99 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Все параметры систем с фуллереном начинали измерять через 2 суток после их приготовления. Композиционную пленку получали методом полива 3 % водного раствора фуллеренсодержащего полимера на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя до постоянной массы композита. Толщина пленки составила 70 мкм. ИК-спектры полимерных пленок регистрировали на спектрометре «Avatar 360 FT-IR E.S.P.» в диапазоне волновых чисел $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$. Электронные спектры фуллерена в растворах регистрировали в диапазоне длин волн $400 - 800 \text{ нм}$ на спектрофотометре Agilent 8453.

Проверку пленок на бактерицидность по отношению к стафилококку и кишечной палочке проводили методом посева «газоном» в чашках Петри. На поверхность мясо-пептонного агара наносили 1,5 – 2 мл бактериальной взвеси каждой тест-культуры, содержащей 500 млн микробных клеток в 1 мл, а затем сверху помещали испытываемые образцы пленок размером $10 \times 10 \text{ мм}$. Чашки с образцами выдерживали в термостате в течение 20 – 24 часов при температуре $30 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Бактерицидную активность пленок оценивали величиной радиуса (R) ингибиторной зоны роста бактерий вокруг образца [9].

Обсуждение результатов

Доказательством перехода гидрофобного фуллерена из раствора в хлороформе в водную среду с помощью гидрофильной ГОЭЦ является образование комплекса наночастиц углерода с полимером. В этом случае электронная структура фуллерена, входящего в состав комплекса, подвергается определенному воздействию, что проявляется в изменении спектральных характеристик C_{60} в зависимости от состава среды. На рис. 1 приведены УФ-спектры поглощения фуллерена в хлороформе и в системах:

C_{60} – хлороформ – вода (II) и C_{60} – хлороформ – вода – ГОЭЦ (III). Гидроксиэтилцеллюлоза и хлороформ не имеют полос поглощения в этой области спектра. В УФ-спектре фуллерена в хлороформе наблюдается интенсивная полоса поглощения, соответствующая разрешенному по симметрии электронному переходу с максимумом при $\lambda = 278$ нм.

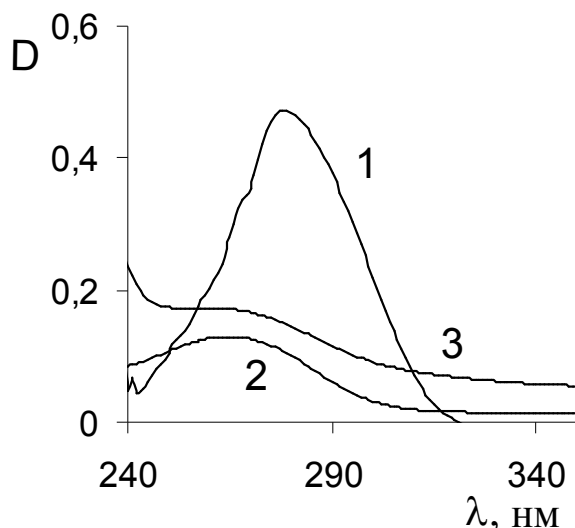


Рис. 1. УФ-спектры поглощения фуллерена:
 1 – в хлороформе (система I); 2 – в системе II (C_{60} – хлороформ – вода);
 3 – в системе III (C_{60} – хлороформ – вода – ГОЭЦ);
 концентрация $C_{60} = 1,99 \cdot 10^{-8}$ моль/л

При введении растворенного в хлороформе фуллерена в воду (система II) в спектре C_{60} наблюдается гипсохромный сдвиг максимума полосы поглощения на 13 нм ($\lambda = 265$ нм), сопровождающийся значительным гипсохромным эффектом. В табл. I приведены значения оптических плотностей D различных систем при концентрациях фуллерена $1,09 \cdot 10^{-8}$ и $1,99 \cdot 10^{-8}$ моль/л. Так как фуллерен находится в слое хлороформа, то уменьшение значений D системы II, C_{60} – хлороформ – вода, по сравнению с величинами D раствора фуллерена в хлороформе, обусловлено влиянием молекул воды на сольватное окружение наночастицы углерода. При переходе от системы II к системе III, содержащей водорастворимый полимер ГОЭЦ, наблюдается увеличение УФ-поглощения (табл. I). Рост интенсивности поглощения обусловлен, вероятно, изменением сольватного окружения молекулы C_{60} , которое создается в этой системе не только хлороформом, но и молекулами полимера. Это приводит к дополнительному воздействию на π -электронную оболочку фуллерена. На основании полученных данных можно сделать вывод о взаимодействии между компонентами в системе и об образовании комплексов. Однозначно судить о характере взаимодействия фуллерена с макромолекулами ГОЭЦ весьма затруднительно. Можно полагать, что в процессе комплексообразования ГОЭЦ с фуллереном участвуют и молекулы хлороформа.

Таблица I

Оптические свойства фуллерена C₆₀ в растворах различного состава

Система I C ₆₀ – ХФ		Система II C ₆₀ – ХФ – H ₂ O		Система III C ₆₀ – ХФ – H ₂ O – ГОЭЦ	
λ, нм	D	λ, нм	D	λ, нм	D
C _{C60} = 1,09·10 ⁻⁸ моль/л					
265	0,001	265	0,082	265	0,102
278	0,145	278	0,064	278	0,094
330	0	330	0,013	330	0,063
C _{C60} = 1,99·10 ⁻⁸ моль/л					
265	0,282	265	0,130	265	0,171
278	0,485	278	0,100	278	0,144
330	0,002	330	0,014	330	0,062

Для практического применения в медицине интерес представляют пленочные композиционные материалы водорастворимых биополимеров с фуллереном, поэтому в данной работе были получены фуллеренсодержащие пленки ГОЭЦ. Информацию о характере структурно-химических изменений в процессе модификации ГОЭЦ наночастицами углерода можно получить при анализе колебательных спектров исходных и композиционных пленок. В ИК-спектре гидроксиэтилцеллюлозы (рис. 2) присутствуют характеристические полосы: широкая полоса в области 3500 – 3200 см⁻¹ и группа полос при 2919 см⁻¹ обусловлены валентными колебаниями ОН- и СН-групп, соответственно. Валентные колебания карбонильной группы С=О наблюдаются при 1731 см⁻¹; полоса при 1602 см⁻¹ связана с адсорбированной водой. В области 1500 – 1200 см⁻¹ наблюдается группа перекрывающихся полос деформационных колебаний О-Н, С-Н и СН₂. Наиболее сильная полоса спектра в диапазоне волновых чисел 1200 – 770 см⁻¹ с двумя максимумами (1053 см⁻¹ и 1022 см⁻¹) обусловлена валентными колебаниями групп СОС (мостик), С-С и С-ОН [10].

В ИК-спектре молекулы C₆₀ четыре колебания являются активными с полосами поглощения при 527, 577, 1183 и 1429 см⁻¹ [11]. Наиболее чувствительными к переносу заряда являются колебания полосы поглощения при 1429 см⁻¹. Колебательный спектр хлороформа характеризуется двумя полосами при 1210 и 750 см⁻¹ [12].

ИК-спектры гидроксиэтилцеллюлозы и модифицированного фуллереном полимера имеют существенные различия. В спектре образца модифицированной ГОЭЦ наблюдается изменение контура широкой полосы в области 3500 – 3200 см⁻¹, что свидетельствует о перестройке системы внутри- и межмолекулярных водородных связей. Происходит расщепление широкой полосы в области 1500 – 1200 см⁻¹ с образованием интенсивной полосы при 1446 см⁻¹ и двух слабых при 1317 и 1217 см⁻¹; сужение и изменение контура полосы 1200 – 900 см⁻¹ с образованием одного максимума (993 см⁻¹). Следует заметить, что количественная интерпретация ИК-спектра модифицированной ГОЭЦ весьма затруднительна вследствие перекрывания полос, соответствующих колебаниям фуллерена (1429 см⁻¹) и деформационным колебаниям С-Н и СН₂ в полимере. Однако можно полагать, что столь существенные изменения в спектре модифицированной пленки обусловлены образованием межмолекулярного комплекса водорастворимого полимера ГОЭЦ с фуллереном.

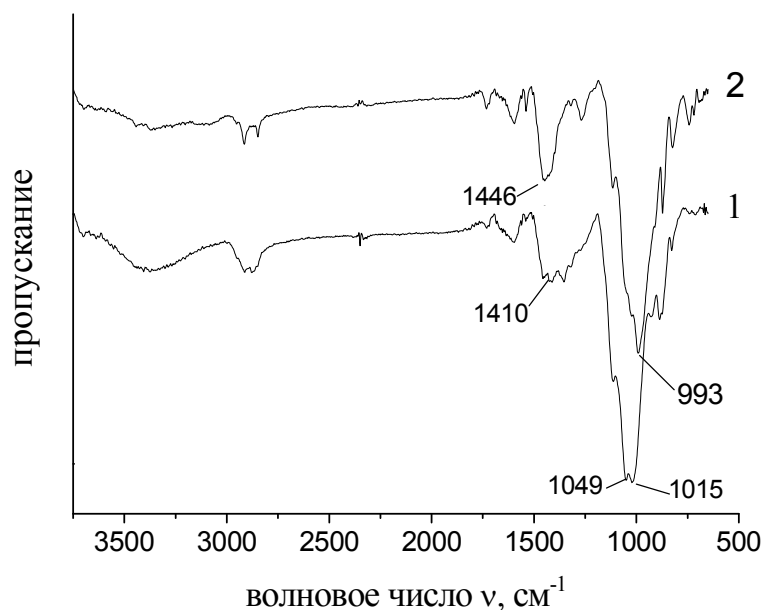


Рис. 2. ИК-спектры исходной (1) и фуллеренсодержащей (2) пленок ГОЭЦ

Введение биологически активного вещества – фуллерена в матрицу ГОЭЦ предполагает проявление антимикробных свойств у модифицированного полимера. Результаты испытаний бактерицидной активности исходных и композиционных пленок по отношению к кишечной палочке (*Escherichia coli*) и стафилококку (*Staphylococcus aureus*) представлены в табл. 2.

Таблица 2

Бактерицидная активность исходных и модифицированных пленок ГОЭЦ

Образец	R, мм	
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
Пленка ГОЭЦ	–	–
Пленка ГОЭЦ – C ₆₀	3	3

Исследование биологической активности исходных и модифицированных фуллереном пленок ГОЭЦ показали, что образцы модифицированной пленки проявляют удовлетворительный бактерицидный эффект по отношению к тест-культурам *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus*.

Выводы

1. Получены водорастворимые системы и пленочные материалы на основе гидрокси-этилцеллюлозы, модифицированной фуллереном.

- ~~~~~
2. По данным УФ- и ИК-спектроскопического анализа высказано предположение об образовании комплекса между полимером и фуллереном с участием молекул хлороформа.
 3. Установлено, что фуллеренсодержащие пленки ГОЭЦ проявляют биологическую активность по отношению к микроорганизмам.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-03-00305-а).

Список литературы

1. *Tada K., Yoshimoto K., Yoshida M. et al. // Synthetic Metals. 1996. Vol. 78. № 3. P. 301 – 312.*
2. *Tronel-Peyroz E., Miquel-Mercier G., Vanel P., Seta P. // Chemical Physics Letters. 1998. Vol. 285. № 5/6. P. 294 – 298.*
3. *Kamanina N., Putilin S., Stasel'ko D. // Synthetic Metals. 2002. Vol. 127. № 1 – 3. P. 129 – 130.*
4. *Евлампиева Н. П., Меленевская Е. Ю., Ратникова О. В. и др. // ВМС. 2003. А. Т. 45. № 11. С. 1909 – 1915.*
5. *Виноградова Л. В., Меленевская Е. Ю., Хачатуров А. С., Кевер Е. Е. и др. // ВМС. 1998. А. Т. 40. № 11. С. 1854 – 1862.*
6. *Сибилева М. А., Тарасова Э. В., Матвеева Н. И. // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 4. С. 626 – 633.*
7. *Лавренко П. Н., Евлампиева Н. П., Волохова Д. М. и др. // ВМС. 2002. А. Т. 44. № 2. С. 289 – 296.*
8. *Tabata Y., Ikada Y. // Pure Appl. Chem. 1999. Vol. 71. P. 2047 – 2053.*
9. *Гарасько Е. В. // Журн. микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. 1973. № 8. С. 54 – 56.*
10. *Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. М. : Мир, 1974. Т. 1. 504 с.*
11. *Конарев Д. В., Любовская Г. Н. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 1. С. 22 – 44.*
12. *Сильверстейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений : пер. с англ. / под ред. А. А. Мальцева. М. : Мир, 1977. 590 с.*

Поступила в редакцию 31.05.2010 г.