

УДК 541:183:532.64

## АДСОРБЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТЕЙ ТВЕРДЫХ ТЕЛ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА $C_{60}$ , СОДЕРЖАЩИХ МАЛЕИМИДНЫЙ И ДИПЕПТИДНЫЙ АДДЕНДЫ

Ю.Г. Богданова, В.Д. Должикова, З.С. Клеменкова<sup>1</sup>, В.С. Романова<sup>1</sup>, Г.И. Тимофеева<sup>1</sup>, Г.Н. Богданов<sup>2</sup>, А.Е. Харлов

(кафедра коллоидной химии; e-mail: yulibogd@yandex.ru)

Методами смачивания и пьезоэлектрического микровзвешивания изучены закономерности адсорбционного модифицирования поверхностей твердых тел разной природы водными растворами производных фуллерена  $C_{60}$  (АПФ), содержащих малеимидный и дипептидный адденды. Установлено, что несмотря на отсутствие поверхностной активности на границе раствор–воздух АПФ хорошо адсорбируются на границе твердое тело–раствор. По отношению к высокоэнергетическим поверхностям, имеющим различные знаки заряда в водных средах при нейтральных рН, изученные АПФ ведут себя как ионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), имеющие полярную группу, заряд которой по знаку противоположен заряду поверхности. Модифицирование полимеров растворами АПФ приводит к гидрофилизации их поверхностей, как и в случае классических низкомолекулярных ПАВ.

**Ключевые слова:** производные фуллерена  $C_{60}$ , адсорбция, смачивание, пьезоэлектрическое микровзвешивание.

Дизайн, синтез и изучение влияния на живые системы водорастворимых производных бакминстерфуллерена, содержащих заместители, способные проявлять физиологическую активность, представляют в настоящее время самостоятельное, интенсивно развивающееся направление биомедицинской химии [1]. Интерес к таким исследованиям связан с ярко выраженной способностью  $C_{60}$  к инаktivации пероксидных радикалов, образующихся в живых системах при развитии различных патологий и стресса [2, 3]. Антиоксидантная активность  $C_{60}$  в сочетании с наличием функциональных групп, способных оказывать терапевтический эффект, делают производные бакминстерфуллерена весьма перспективными для медицины и фармакологии.

Среди широкого спектра существующих в настоящее время производных  $C_{60}$  выделяются аминокислотные производные фуллерена (АПФ), содержащие помимо аминокислотного или дипептидного [4] малеимидный фрагмент. Оригинальная методика синтеза этих соединений была предложена в [5]. Известно, что АПФ при низкой токсичности, гипоаллерген-

ности и достаточно хорошей растворимости в воде обладают антиоксидантной [6] и противовирусной [7] активностью. Поскольку реакция присоединения аминокислот или олигопептидов к  $C_{60}$  проходит без затрагивания их хиральных центров, АПФ являются оптически чистыми соединениями и, проникая через липидные бислои клеточных мембран, проявляют стереоспецифичность [8]. Наличие в молекулах АПФ малеимидной группы, способной ковалентно присоединять белки или нуклеиновые кислоты, позволяет использовать АПФ в качестве носителей лекарственных препаратов и реактивов в иммунологических методиках [6].

АПФ можно использовать как эффективные модификаторы поверхности твердых тел в целях улучшения биосовместимости существующих или создания новых материалов биомедицинского назначения. Принципиальная возможность такого применения АПФ обусловлена их способностью прочно адсорбироваться на твердой поверхности за счет аминокислотного остатка, регулировать гидрофобность поверхности материала благодаря дифильному строе-

<sup>1</sup>ИНЭОС им. А.Н. Несмеянова РАН; <sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН.

нию, а также предотвращать повреждение поверхности имплантата (за счет фуллеренового фрагмента [9]) свободными радикалами, образующимися в результате ишемической реперфузии, неизбежной при хирургическом вмешательстве.

Несмотря на то что АПФ являются дифильными соединениями, информация об их коллоидно-химических свойствах крайне ограничена. Исследования водных коллоидных дисперсий АПФ проведены только в отношении влияния природы заместителей у  $C_{60}$ , концентрации АПФ, ионной силы и рН растворов на размер агрегатов [10, 11]. В научной литературе отсутствует информация о способности АПФ адсорбироваться на границе раздела, хотя такие исследования могут оказаться информативными для понимания научных принципов направленного синтеза водорастворимых производных  $C_{60}$ . Цель настоящей работы состояла в том, чтобы выявить взаимосвязь между химическим строением АПФ и их модифицирующим действием по отношению к поверхностям твердых тел разной природы.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования были метиловые эфиры N-[(N-малеимидил)фуллеренил]-глицил-L-валина (рис. 1, а), N-[(N-малеимидил)фуллеренил]-L-валил-L-валина (рис. 1, б), N-[(N-малеимидил)фуллеренил]-L-валил-L-валил-L-валина (рис. 1, в). Здесь и далее для названий этих соединений использованы сокращения GlyVal, ValVal и ValValVal соответственно (рис. 1).

Выбор объектов, содержащих в аминокислотном остатке именно сложноэфирную группу, обусловлен тем, что при синтезе АПФ в виде солей может происходить неконтролируемое гидроксильное фуллереновое сфероиды, что не позволит выявить влияние

природы аминокислотного адденда на коллоидно-химические свойства АПФ. Поскольку метиловые эфиры АПФ в воде не растворяются, были выбраны объекты исследования, содержащие в качестве второго адденда биологически активный малеимидный фрагмент.

В рамках данной работы АПФ были охарактеризованы методом ИК-спектроскопии (таблетки KBr)<sup>2</sup>. В ИК-спектрах всех исследованных АПФ наблюдаются характеристические полосы, соответствующие валентным колебаниям фуллеренового каркаса ( $\sim 527 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационным колебаниям амидной группы ( $1530, 1512, 1515 \text{ см}^{-1}$  соответственно для соединений GlyVal, ValVal и ValValVal) (рис. 1, а, б, в). В спектрах присутствуют также полосы скелетных колебаний изопропильных групп ( $\sim 1100\text{--}1200 \text{ см}^{-1}$ ) и валентных колебаний двойной связи, сопряженной с карбонильной группой ( $\sim 1630 \text{ см}^{-1}$ ), что отвечает малеимидному фрагменту. В спектрах исследованных соединений наблюдается смещение характеристических полос поглощения друг относительно друга, что связано с особенностями строения каждого соединения. Региоселективность присоединения малеимидного и дипептидного аддендов к  $C_{60}$  не изучалась, поскольку идентификация структуры производных  $C_{60}$  является отдельной научной задачей, решение которой выходит за рамки данной работы.

Все синтетические образцы представляют собой водные дисперсии с известной концентрацией АПФ, определенной по массе неиспаряемого остатка (табл. 1). Водные растворы АПФ готовили последовательным разбавлением синтетических образцов дистиллированной водой; значение рН растворов составляло 6,5. Все исследования проводили в широкой области концентраций АПФ [ $C = (5 \cdot 10^{-7} - 10^{-4}) \text{ М}$  при  $20^\circ\text{C}$ ].

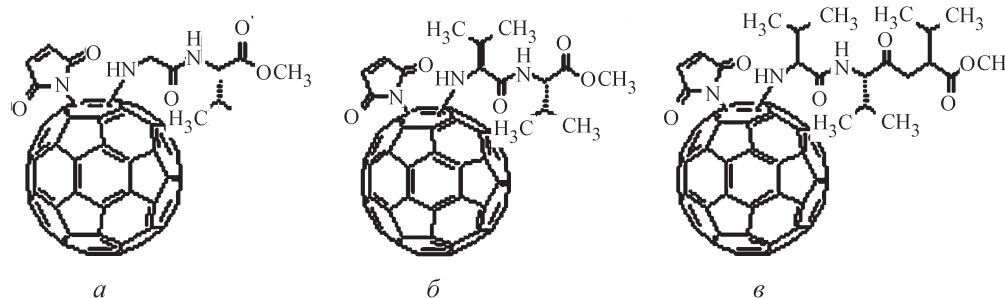


Рис. 1. Структурные формулы объектов исследования (метиловых эфиров): а – GlyVal; б – ValVal; в – ValValVal

<sup>2</sup>ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «Magna-IR-750» Nicolet в области  $4000\text{--}400 \text{ см}^{-1}$  с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ .

Т а б л и ц а 1

## Концентрация АПФ в исходных водных растворах

АПФ	GlyVal	ValVal	ValValVal
C, M	$3 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^{-4}$	$5,2 \cdot 10^{-5}$

Поверхностное натяжение растворов АПФ измеряли методом Вильгельми (уравновешивание платиновой пластинки) с точностью  $\pm 0,5$  мДж/м<sup>2</sup>.

Для выяснения закономерностей модифицирующего действия АПФ был выбран широкий спектр твердых поверхностей: алюминий, боросиликатное стекло, полимеры (табл. 2). Высокоэнергетические поверхности алюминия и стекла при контакте с водными растворами в нейтральных водных средах приобретают положительный и отрицательный заряды соответственно<sup>3</sup>, что дает возможность выяснить влияние заряда поверхности на эффективность модифицирующего действия АПФ [12]. Ранее было показано, что по отношению к полимерам, содержащим в структуре цепи ароматические кольца, АПФ являются хорошими модификаторами [13]. Поэтому полимерные объекты были выбраны таким образом,

чтобы в структуре их полимерной цепи присутствовали ароматические фрагменты.

Алюминий использовали в виде пластинок размером  $15 \times 10 \times 0,5$  мм, которые предварительно очищали травлением в 40%-й соляной кислоте с последующим трехкратным кипячением в течение 20 мин в дистиллированной воде. Стекло использовали в виде пластинок  $15 \times 10 \times 1,5$  мм, которые предварительно выдерживали в 80%-й серной кислоте с последующим трехкратным кипячением в течение 20 мин в дистиллированной воде. Пленки полимеров наносили поливом из 0,5 мас.% растворов полимеров в органических растворителях на твердый носитель (алюминиевую пластинку) с последующим высушиванием в течение 24 ч при комнатной температуре (табл. 2).

Стандартизацию поверхностей твердых образцов проводили по краевым углам натекания  $\theta_a$  и оттекания  $\theta_r$  воды; отбирали такие образцы, для которых отклонение значений  $\theta_a$  и  $\theta_r$  не превышало  $\pm 1^\circ$  от значений, указанных в табл. 3. Незначительный гистерезис краевых углов

$$\Delta\theta = (\theta_a - \theta_r)$$

Т а б л и ц а 2

## Характеристики полимеров и условия подготовки полимерных пленок

Полимер	Полистирол (ПС)	Поли(стирол-акрилонитрил) (ПСАН)*
Характеристика		
$M_w$	43000	165000
мол.% сомономера	–	25
$T_g, ^\circ\text{C}$	100	90
Растворитель**	толуол	толуол

\*«Sigma Aldrich», чистота 99,9%; \*\*«Эжос-1», х.ч.

Т а б л и ц а 3

## Краевые углы тестовых жидкостей на исходных твердых поверхностях

Полимер	ПС	ПСАН	Al, стекло
Краевой угол, град			
$\theta_{a(w)}$	86	88	5
$\theta_{r(w)}$	84	82	3
$\theta_{a(эТ)}$	48	64	–

Примечание.  $\theta_{a(w)}$  и  $\theta_{r(w)}$  – краевые углы натекания и оттекания воды,  $\theta_{a(эТ)}$  – краевые углы натекания этиленгликоля.

<sup>3</sup>Изоэлектрическим точкам поверхности стекла и алюминия в водной среде соответствуют значения pH, равные 2 и 9.

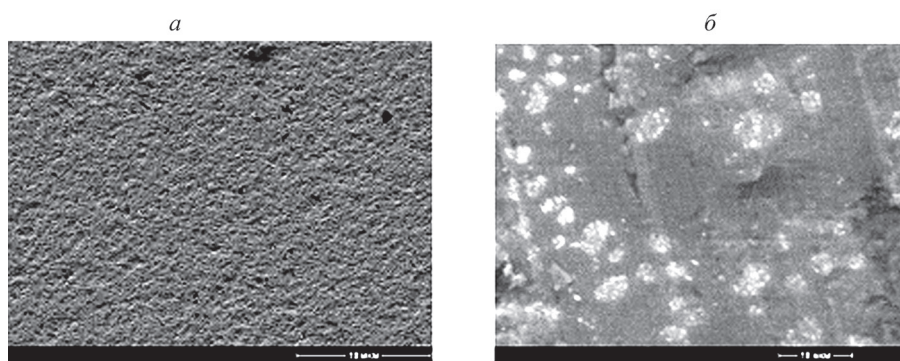


Рис. 2. Электронные микрофотографии поверхности пленок ПС (а) и ПСАН (б)

указывает на достаточную однородность поверхностей алюминия, стекла и пленок полистирола, характеризующихся микрорельефом со средней высотой неоднородностей менее 1 мкм (рис. 2, а)<sup>4</sup>. Для пленок ПСАН значение Δθ больше, чем для полистирола, что может быть обусловлено сложной структурно-морфологической организацией поверхности (рис. 2, б).

Удельную свободную поверхностную энергию полимерных пленок (γ<sub>SV</sub>), ее полярную (γ<sup>p</sup><sub>SV</sub>) и дисперсионную (γ<sup>d</sup><sub>SV</sub>) составляющие (табл. 3) определяли методом Оуэнса–Вендта–Кабли [14] с использованием тестовых жидкостей с известными значениями поверхностного натяжения, а также его полярной и дисперсионной компонент (вода и этиленгликоль) [15]. Все поверхности полимеров характеризуются небольшими значениями γ<sup>p</sup><sub>SV</sub> (табл. 4).

Для исследования закономерностей модифицирующего действия АПФ по отношению к твердым поверхностям использовали метод смачивания [18]. Методика эксперимента была следующей. Образцы помещали на 30 мин в исследуемые растворы АПФ, затем высушивали на воздухе 24 ч и измеряли краевые углы натекания воды на модифицированных образцах θ<sub>a(w)</sub>. Степень модифицирования твердых поверхностей φ рассчитывали по уравнению Касси–Бакстера:

$$\cos \theta = \phi \cos \theta_1 + (1 - \phi) \cos \theta_2, \quad (1)$$

где φ – доля участков, характеризующихся краевым углом θ<sub>1</sub> (соответствует максимальной степени модифицирования), (1 – φ) – доля участков с краевым углом θ<sub>2</sub>, соответствующим краевому углу натекания воды на исходной поверхности (табл. 3). Для оценки степени закрепления модифицирующих слоев на поверхности модифицированные образцы промывали в дистиллированной воде, затем высушивали 24 ч на воздухе, далее измеряли краевые углы натекания воды на поверхности образцов и рассчитывали φ по уравнению (1). На поверхности каждого образца были измерены значения θ<sub>a(w)</sub> для 6–9 капель. Доверительный интервал значений θ<sub>a(w)</sub> составлял ±2°, точность измерения краевых углов составляла 1°.

Для получения дополнительной информации о строении адсорбционных слоев АПФ на поверхностях полимеров методом пьезоэлектрического микро-взвешивания была определена адсорбция АПФ на полимерных пленках [19]. С использованием экспериментальных значений адсорбции (Γ) были определены значения площади S<sub>m</sub>, приходящейся на молекулу в насыщенном адсорбционном слое. Расчет проводили по формуле:

$$S_m = 1/(\Gamma \cdot N_a),$$

где N<sub>a</sub> – число Авогадро.

Т а б л и ц а 4

Удельная свободная поверхностная энергия (γ<sub>SV</sub>) твердых тел (объектов исследования), ее полярная (γ<sup>p</sup><sub>SV</sub>) и дисперсионная (γ<sup>d</sup><sub>SV</sub>) составляющие

Поверхность	Алюминий	Стекло	ПС	ПСАН
γ <sub>SV</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	700 [16]	112[17]	43	26
γ <sup>d</sup> <sub>SV</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	–	32	42	21
γ <sup>p</sup> <sub>SV</sub> , мДж/м <sup>2</sup>	–	80	1	5

<sup>4</sup>Благодарим ст. науч. сотр. ИФХЭ имени А.Н. Фрумкина РАН, канд. хим. наук А.В. Шапагина за проведенные исследования структурно-морфологической организации поверхностей полимерных пленок. Микрофотографии выполнены на приборе «JSM-6490 LV» («Jeol»).

### Обсуждение результатов

Тензиометрия водных растворов показала, что ни одно из исследованных соединений, несмотря на дифильное строение, не обладает поверхностной активностью: поверхностное натяжение растворов не отличается от поверхностного натяжения воды  $\gamma = 72,6 \text{ мДж/м}^2$ . Подобный результат был получен ранее при измерении поверхностного натяжения водных растворов метилового эфира N-малеимидилмоноги дрофуллеренилпролина (МФП) [13]. Отсутствие поверхностной активности АПФ, по-видимому, обусловлено ассоциацией молекул АПФ в растворах. Так, сопоставление характеристических размеров молекул АПФ, рассчитанных методом АМ-1, со средним размером частиц, полученным по данным метода динамического светорассеяния, показало, что уже самые разбавленные растворы АПФ являются коллоидными (табл. 5) [11].

Для выяснения влияния природы адденда на коллоидную растворимость АПФ в воде с использованием групповых чисел Гриффина [20] был рассчитан гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) метиловых эфиров их дипептидных фрагментов (табл. 5). Результаты расчета показывают, что растворимость АПФ в воде должна увеличиваться в ряду ValVal < GlyVal < ValValVal. Однако эксперименты по динамическому светорассеянию (ДСР) растворов показали, что эта закономерность не соблюдается: средний размер частиц увеличивается в ряду: ValValVal < ValVal < GlyVal.

Полученные результаты показывают, что введение малеимидного адденда способствует улучшению растворимости АПФ в воде за счет образования водородных связей между молекулами воды и карбонильными группами малеимидного фрагмента (аддукты метиловых эфиров дипептидов и  $C_{60}$  в воде не растворяются). Вероятно, вследствие  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействия неэкранированных участков сферы  $C_{60}$  ГЛБ дипеп-

тидных фрагментов не оказывает заметного влияния на растворимость АПФ в воде.

Поверхностная активность АПФ, обусловленная дифильным строением их молекул, проявляется при адсорбционном модифицировании поверхностей твердых тел: в результате адсорбции АПФ из водных растворов на высокоэнергетических поверхностях (Al, стекло) краевые углы натекания воды  $\theta_{a(w)}$  на твердых подложках изменяются. Как правило, на поверхностях, модифицированных растворами классических ПАВ малых концентраций, в значениях  $\theta_{a(w)}$  в пределах одного образца наблюдается значительный разброс, связанный с неравномерным распределением вещества и неоднородной ориентацией молекул в модифицирующем слое [12, 21]. Отсутствие разброса значений  $\theta_{a(w)}$  на всех поверхностях, модифицированных АПФ, свидетельствует об однородной ориентации молекул АПФ в модифицирующих слоях, а также о том, что эти слои полностью покрывают поверхность даже при самых малых концентрациях модифицирующего раствора.

Изотермы смачивания поверхности стекла, модифицированного растворами АПФ ( $\theta_{a(w)} = f(\ln C)$  на рис. 3, 4), показывают, что адсорбционное модифицирование приводит к значительной гидрофобизации поверхности стекла уже при очень малых концентрациях АПФ. Зависимости  $\theta_{a(w)} = f(\ln C)$  для GlyVal и ValVal имеют плато в области концентраций модифицирующих растворов [ $C = (5 \cdot 10^{-7} - 10^{-5}) \text{ М}$ ]. При модифицировании стекла ValValVal значения  $\theta_{a(w)}$  возрастают при увеличении концентрации раствора. Средние значения краевых углов, соответствующих максимумам ( $56^\circ \leq \theta_{a(w)} \leq 60^\circ$ ), одинаковы для GlyVal и ValVal; для ValValVal максимальные значения  $\theta_{a(w)} = 48^\circ$ .

После промывания в воде  $\theta_{a(w)}$  на поверхностях, модифицированных GlyVal и ValVal, сохраняют значения, близкие к максимальным (рис. 3. а, б). Подобный

Т а б л и ц а 5

Характеристики АПФ

АПФ	ValValVal	ValVal	GlyVal
<i>D</i> , нм	1,8	1,6	1,5
<i>R</i> , нм	90	38	19
ГЛБ	27	18	19

*Примечание.* *D* – диаметр, рассчитанный методом АМ 1; *R* – средний радиус частиц в растворах концентраций  $5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$  (метод ДСР); ГЛБ – гидрофильно-липофильный баланс дипептидных аддендов.

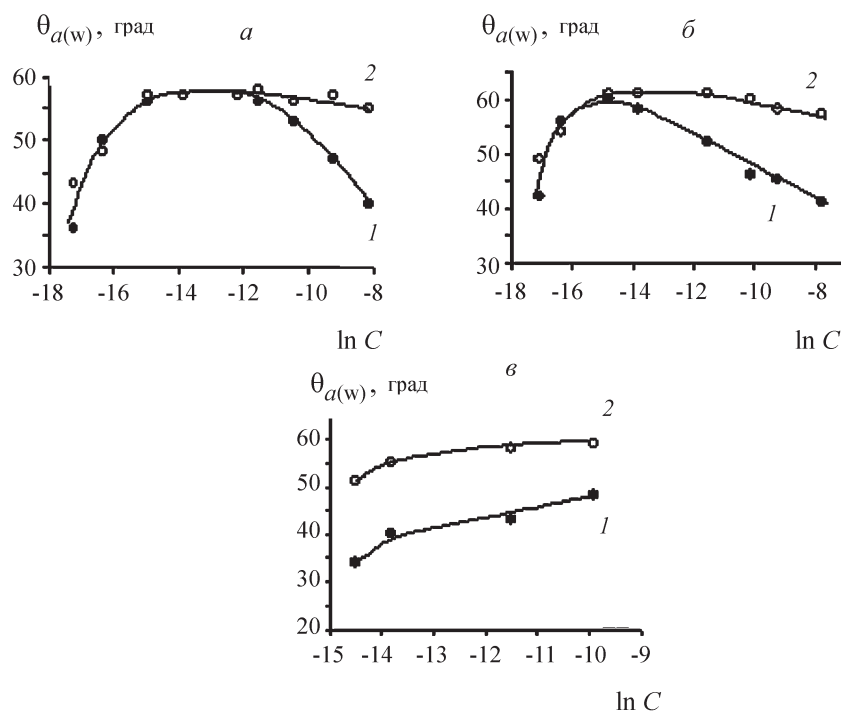


Рис. 3. Зависимость средних значений краевых углов натекания воды  $\theta_{a(w)}$  на поверхности стекла, модифицированной растворами GlyVal (а), ValVal (б) и ValValVal (в), от концентрации раствора  $C$  до (1) и после (2) промывания в воде

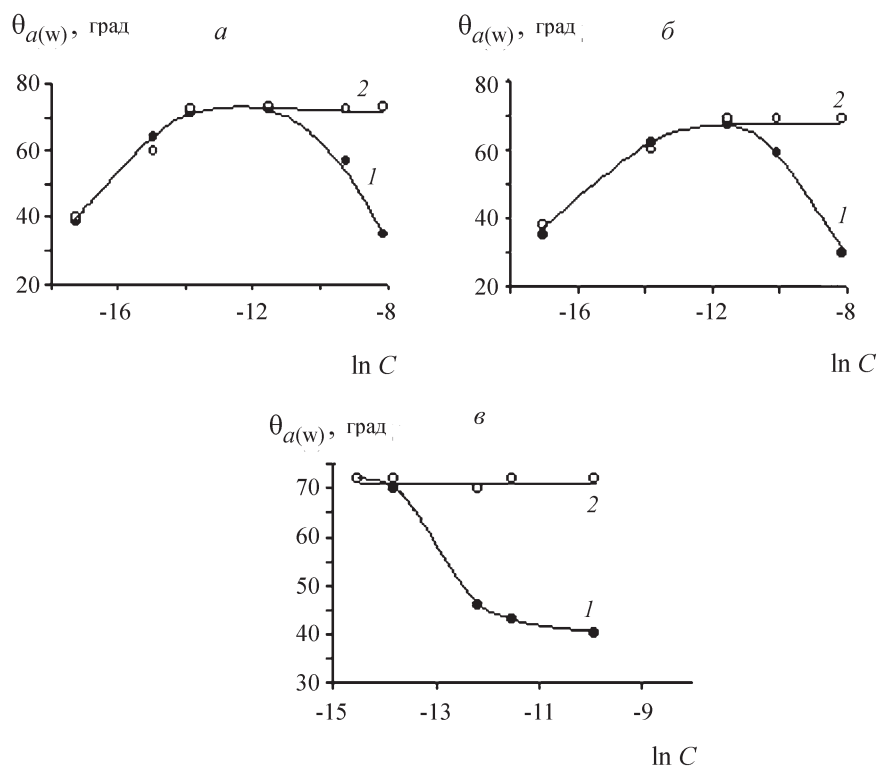


Рис. 4. Зависимость средних значений краевых углов натекания воды  $\theta_{a(w)}$  на поверхности алюминия, модифицированной растворами GlyVal (а), ValVal (б) и ValValVal (в), от концентрации раствора  $C$  до (1) и после (2) промывания в воде

эффект наблюдается при бислойной адсорбции классических катионных ПАВ (кПАВ), когда первый монослой молекул хемосорбируется на поверхности, а второй слой формируется за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий [22]. Краевые углы  $\theta_{a(w)}$  на поверхностях, модифицированных ValValVal, возрастают после промывания в воде, и в интервале концентраций  $C = (10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5})$  М они соответствуют максимальным значениям  $\theta_{a(w)}$  на поверхностях, модифицированных другими АПФ (рис. 3, в). Этот результат также свидетельствует о полислойной адсорбции ValValVal на поверхности стекла.

При модифицировании поверхности алюминия, как и в случае модифицирования стекла, значительная гидрофобизация поверхности Al наблюдается уже при малых концентрациях АПФ. Зависимости  $\theta_{a(w)} = f(\ln C)$  для GlyVal и ValVal, полученные для модифицированной поверхности алюминия, имеют максимумы ( $62^\circ \leq \theta_{a(w)} \leq 72^\circ$ ) при концентрации АПФ в модифицирующем растворе  $C = (10^{-6} - 10^{-5})$  М и составляет ( $70^\circ \leq \theta_{a(w)} \leq 72^\circ$ ) (рис. 4). Адсорбционные слои, сформированные из растворов концентраций до максимумов на зависимостях  $\theta_{a(w)} = f(\ln C)$ , прочно удерживаются на поверхности алюминия при промывании в воде. Краевые углы  $\theta_{a(w)}$  на поверхности образцов, модифицированных растворами концентраций, соответствующих нисходящей ветви  $\theta_{a(w)} = f(\ln C)$ , после промывания в воде сохраняют средние значения, близкие к максимальным (рис. 4). Аналогичные закономерности наблюдаются при модифицировании классическими анионными поверхностно-активными веществами (аПАВ) поверхности алюминия, которая приобретает положительный заряд при контакте с водой или водными растворами поверхностно-активных веществ, при нейтральных рН [12].

Таким образом, по отношению к высокоэнергетическим поверхностям, имеющим различные знаки заряда в водных средах при нейтральных рН, изученные АПФ ведут себя как ионогенные поверхностно-активные вещества (ПАВ), имеющие полярную группу, заряд которой по знаку противоположен заряду поверхности. Наиболее эффективным модификатором при этом является АПФ, наименее растворимое в воде.

В работе [13] было исследовано адсорбционное модифицирование поверхностей кварца и алюминия водными растворами МФП и показано, что МФП при модифицировании ведет себя как аПАВ: на поверхности алюминия изотерма  $\theta_{a(w)} = f(\ln C)$  имеет максимум ( $\theta_{a(w)} = 76^\circ$  при  $C = 5 \cdot 10^{-5}$  М), а на поверхности кварца изотерма  $\theta_{a(w)} = f(\ln C)$  представляет кривую с насыщением при незначительной гидрофобизации поверхности (максимальные значения  $\theta_{a(w)} = 43^\circ$ ). Результаты данной работы показывают, что по отношению к поверхности алюминия все исследованные АПФ ведут себя так же, как МФП. По отношению к поверхности стекла модифицирующее действие АПФ, имеющих дипептидный фрагмент, отличается от установленного ранее для МФП.

При смачивании водой поверхностей полимеров, модифицированных АПФ, наблюдается значительный разброс ( $10 - 15^\circ$ ), превосходящий доверительный интервал значений  $\theta_{a(w)}$ . Этот результат свидетельствует о неоднородности распределения вещества в адсорбционном слое [12, 21]. В целом для всех изученных АПФ адсорбционное модифицирование приводит к гидрофилизации полимерных поверхностей (рис. 5). Сопоставление значений  $\theta_{a(w)}$  на исходных и модифицированных поверхностях до и после промывания в воде показывает, что адсорбционные

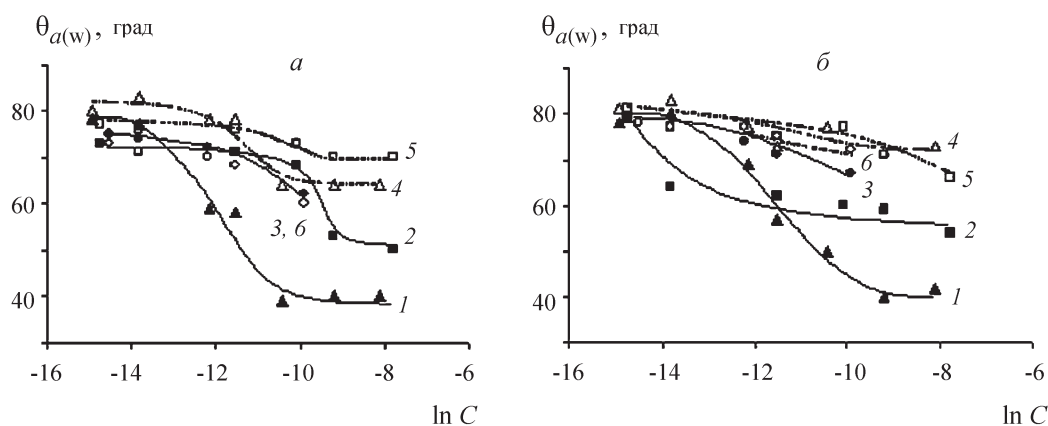


Рис. 5. Зависимости средних значений краевых углов натекания воды  $\theta_{a(w)}$  на поверхностях ПС (а) и ПСАН (б), модифицированных растворами GlyVal (1, 4), ValVal (2, 5) и ValValVal (3, 6) до (1, 2, 3) и после (4, 5, 6) промывания в воде

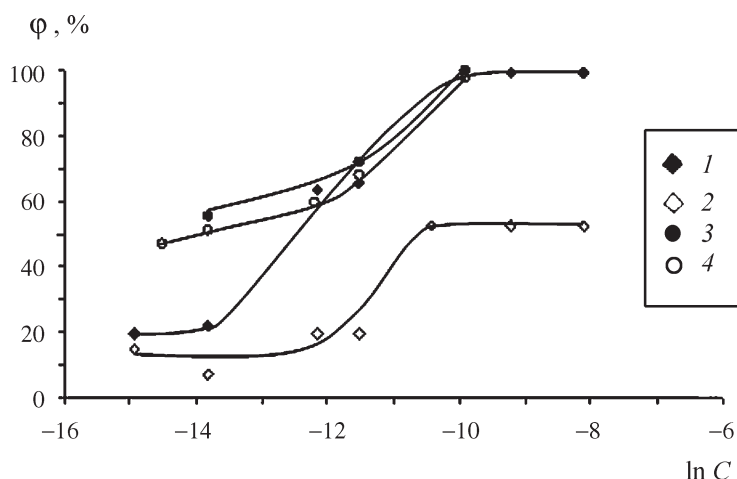


Рис. 6. Зависимость степени гидрофилизации поверхности полистирола, модифицированной растворами GlyVal и ValValVal

слои АПФ на поверхности полимеров закреплены непрочно и частично удаляются при промывании. Таким образом, модифицирующее действие АПФ по отношению к поверхностям полимеров аналогично действию классических ПАВ [22]. Однако по сравнению с адсорбционными слоями последних слои всех исследованных АПФ в меньшей степени сильно гидрофилизуют поверхности исследованных полимеров<sup>5</sup>. Эффективность гидрофилизации увеличивается в ряду ValValVal < ValVal < GlyVal, но практически не зависит от  $\gamma_{SV}$  полимеров.

При промывании в воде адсорбционные слои АПФ частично удаляются с поверхностей полимеров. Расчеты по уравнению (1) показывают, что степень закрепления модифицирующих слоев на поверхностях ПС и ПСАН уменьшается с ростом концентрации АПФ в модифицирующем растворе и увеличивается в ряду GlyVal < ValVal < ValValVal (рис. 6). Таким образом, по отношению к полимерным поверхностям, так же, как и в случае высокоэнергетических поверхностей, наиболее эффективным модификатором является АПФ с наименьшей коллоидной растворимостью в воде.

Для получения информации о строении адсорбционных слоев АПФ на поверхности полимеров была определена зависимость адсорбции АПФ из водных растворов на поверхности ПС и ПСАН от концентрации раствора  $\Gamma = f(\ln(C))$  (рис. 7).

Адсорбция АПФ на поверхностях полимеров зависит от природы дипептидного адденда и увеличивается с увеличением коллоидной растворимости АПФ в ряду ValValVal < ValVal < GlyVal. Уменьшение поверх-

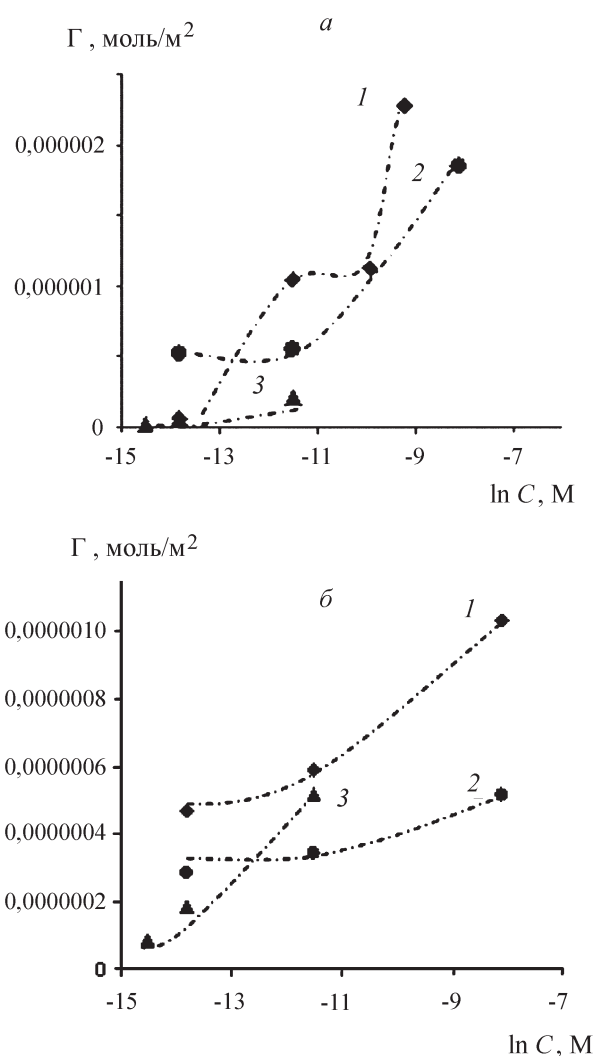


Рис. 7. Изотермы адсорбции GlyVal (1), ValVal (2) и ValValVal (3) на поверхности ПС (а) и ПСАН (б)

<sup>5</sup>Минимальные значения при модифицировании полистирола пара-трет-октилфениловым эфиром декаэтиленгликоля (Тритон Х-100)  $\theta_{a(w)} = 10^\circ$ , бромида гексадецилтриметиламмония [21].



Т а б л и ц а 6

Площади  $S_m$ , приходящиеся на структурную единицу адсорбционных слоев, сформированных на поверхности полимеров из водных растворов АПФ

АПФ	ПС			ПСАН		
	$\Gamma$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_m$ , нм <sup>2</sup>	$R$ , нм	$\Gamma$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_m$ , нм <sup>2</sup>	$R$ , нм
GlyVal	$1,1 \cdot 10^{-6}$	1,5	0,7	$5,3 \cdot 10^{-7}$	3,1	1,0
ValVal	$5,3 \cdot 10^{-7}$	3,1	1,0	$3,1 \cdot 10^{-7}$	5,3	1,3
ValValVal	$1,3 \cdot 10^{-7}$	13	2,0	$1,3 \cdot 10^{-7}$	13	2,0

ностной энергии подложки приводит к уменьшению адсорбции АПФ (рис. 7, табл. 4). Расчет  $S_m$  показывает (табл. 6), что на поверхности полимеров из разбавленных растворов формируются адсорбционные слои АПФ, сопоставимые по размерам структурных единиц (в приближении сферы) с характеристическим размером молекул АПФ (табл. 5, 6). Полученные данные также показывают, что на поверхности ПС и ПСАН образуются монослои АПФ только в случае

ValValVal. Таким образом, взаимодействие молекул АПФ с поверхностями исследованных полимеров превалирует над их взаимодействием в агрегатах в растворе. Результаты методов ПМ и смачивания указывают на определяющую роль  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий молекул АПФ с поверхностью полимеров при адсорбции, в наибольшей степени реализующихся в отсутствие фазовых частиц на поверхности полимеров, содержащих бензолные кольца в структуре полимерной цепи.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 10-03-00222а.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Трошин П. А., Любовская Р. Н. // Успехи химии. 2008. 77. № 4. С. 323.
2. Григорьев В.В., Петрова Л.Н., Иванова Т.А., Котельникова Р.А., Богданов Г.Н., Полетаева Д.А., Файнгольд И.И., Мищенко Д.В., Романова В.С., Котельников А.И., Бачурин С.О. // Изв. РАН. Сер. биол. 2011. № 2. С. 163.
3. Тодоров И. Н., Тодоров Г.И. Стресс, старение и их биохимическая коррекция. М., 2003.
4. Романова В.С., Цырякин В.А., Ляховецкий Ю.И., Парнес З.Н., Вольгин М.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 1994. № 6. С. 1154.
5. Котельников А.И., Романова В. С., Богданов Г.Н., Коновалова Н.П., Писаренко О.И., Котельникова Р.А., Файнгольд И.И., Фрог Е.С., Бубнов Ю.Н., Давыдов М.И., Алдошин С.М. Полифункциональные аминокислотные производные фуллерена  $C_{60}$ , содержащие биологически активные группировки, пептиды или белки, способы их получения (варианты), применение их в качестве доноров монооксида азота и в качестве вазодилаторов, а также способ ингибирования процесса метастазирования / Пат. WO2009/002203 от 31.12.2008.
6. Котельников А.И., Котельникова Р.А., Богданов Г.Н., Коновалова Н.П., Файнгольд И.И., Мищенко Д.В., Баринев А.В., Рубцов А.Ю., Романова В.С. // Альманах клин. мед. 2008. 42. С. 340.
7. Фрог Е.С., Котельникова Р.А., Богданов Г.Н., Штолько В.Н., Файнгольд И.И., Куц А.А., Федорова Н.Е., Меджидова А.А., Романова В.С. // Технологии живых систем. 2006. 3. С. 42.
8. Богданов Г.Н., Котельникова Р.А., Фрог Е.С., Штолько В.Н., Романова В.С., Бубнов Ю.Н. // Докл. РАН. 2004. 396. № 3. С.401.
9. Lai H. S., Chen W. J., Chiang L. Y. // World J. Surg. 2000. 24. N 4. P. 450.
10. Тимофеева Г.И., Кулешова Е.Ф., Романова В.С. // Изв. РАН. Сер. хим. 1997. № 3. С.493.
11. Богданова Ю.Г., Тепанов А.А., Иоутси В.А., Романова В.С., Богданов Г.Н., Котельникова Р.А., Мищенко Д.В., Рыбкин А.Ю., Котельников А.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2012. 53. № 4. С. 241.
12. Крехова М. Г. Влияние модифицирования поверхности твердых тел мицеллообразующими поверхностно-активными веществами (ПАВ) на смачивание. Дис... канд. хим. наук. М., 1989.
13. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Романова В.С., Котельникова Р.А., Богданов Г.Н., Котельников А.И. // Сб. статей XVII Всероссийской конф. «Структура и динамика молекулярных систем». 2010. Вып. 17. Ч. 2. С. 86.
14. Owens D. K., Wendt R. C. // J. Appl. Pol. Sci. 1969. 13. P. 1741.
15. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Мажуга А.Г., Шапагин А.В., Чалых А.Е. // Изв. РАН. Сер. хим. 2010. №7. С. 1313.
16. Wojciechowski K. F. // Surf. Sci. 1999. 437. P. 285.
17. Chibovski E., Holysz L., Kip G. A., Van Silfout A., Busscher H. J. // J. of Colloid. Int. Sci. 1989. 132. № 1. P. 54.
18. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Цветкова Д.С., Карзов И.М., Алентьев А.Ю. // Журн. структурной химии. 2011. 52. № 6. С. 1225.
19. Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Бадун Г.А., Сумм Б.Д. // Изв. РАН. Сер. хим. 2003. № 11. С. 2226.
20. Холмберг К., Йенсон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М., 2007.

21. Богданова Ю. Г. Смачивающее и модифицирующее действие смесей катионного и неионогенного ПАВ. Дис... канд. хим. наук. М., 2001.
22. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. М., 1986.

Поступила в редакцию 12.12.12

## ADSORPTION MODIFYING OF SOLIDS WITH AQUEOUS SOLUTIONS OF DERIVATIVES OF FULLERENE C<sub>60</sub> CONTAINING OF MALEIMIDE AND DIPEPTIDE ADDENDS

Yu. G. Bogdanova, V.D. Dolzhikova, Z.S. Klemenkova, V.S. Romanova, G.I. Timofeeva, G.N. Bogdanov, A.E. Kharlov

(Division of Colloid Chemistry)

The regularities of adsorption modifying of different solid surfaces with aqueous solutions of fullerene C<sub>60</sub> derivatives (FD) containing maleimide and dipeptide addends were studied by quartz crystal microbalance method and contact angle measurements. In spite of the absence of surface activity at the solution-vapor interface the high adsorption activity of FD at the solution-solid interface was founded. With respect to high energy solids the FD behavior are similar to one for ionic surfactants with polar groups charged opposite to solid. The adsorption modifying of polymer surfaces leads to its hydrophilization so as classic low-molecular surfactants. The highest modifying effect with respect to high- and low energy solids is observed for FD with least solubility in aqueous phase.

**Key words:** fullerene C<sub>60</sub> derivatives, adsorption, wetting, quartz crystal microbalance.

Богданова Юлия Геннадиевна – ст. науч. сотр. кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (yulibogd@yandex.ru); Должикова Валентина Дмитриевна – доцент кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук; Клеменкова Зоя Сергеевна – ст. науч. сотр. Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, канд. хим. наук; Романова Валентина Семеновна – ст. науч. сотр. Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, канд. хим. наук; Тимофеева Галина Ивановна – ст. науч. сотр. Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова, канд. хим. наук; Богданов Геннадий Николаевич – ст. науч. сотр. Института проблем химической физики РАН, канд. хим. наук; Харлов Александр Евгеньевич – ст. преп. кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук.