

УДК 541.183+546.28: 546.31'26

Є. Радченко, асп.,
В. Кудренко, канд. хім. наук,
М. Давиденко, асп.
Л. Педь, провід. інж.,
О. Голуб, д-р хім. наук

МЕТАЛОВМІСНІ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНІ КОМПЗИТИ ФУЛЕРЕНУ C₆₀

Синтезовано фулеренвмісні металокомплекси іммобілізовані на поверхні нанорозмірного непаруваного SiO₂. Показано особливості комплексоутворення. Вивчено фотолюмінесценцію отриманих систем, показано тенденцію впливу металокомплексу на фотолюмінесценцію системи, та оптимальні умови взаємодії в середині системи.

Fullerene containing metal complexes were immobilized on the silica surface. Features of complex formation were investigated. Photoluminescence spectra of obtained compounds were measured. A correlation between metal and maximum of the spectrum was observed. Furthermore it was determined that the structure of surface layer had a grate influence on photoluminescence spectra.

Вступ. Супрамолекулярні композити, що містять фулерен, іммобілізований на гідрофільній поверхні непористого пірогенного SiO₂, можуть розглядатися як перспективні та ефективні лікарські препарати з широким спектром фармакологічних властивостей завдяки своїм нанорозмірам і унікальним фізичним властивостям [1; 4]. Доповідалось, що такі системи не є токсичними для живого організму, а також проявляють біологічний ефект за дуже низьких концентрацій. Фулерен є потужним антиоксидантом за звичайних умов і здатен посилювати дію вже відомих протипухлинних препаратів [4]. З іншого боку, при опроміненні фулерен переходить у збуджений триплетний стан і виступає в ролі генератора активних форм кисню (АФК), які легко спричиняють руйнацію біологічних молекул, особливо нуклеїнових кислот [2; 6]. Це є свідченням можливого ефективного використання супрамолекулярних композитів у фотодинамічній онкотерапії.

Метою даної роботи був синтез і дослідження металовмісних систем на основі супрамолекулярних композитів фулерену, які мали б сильніший антиоксидантний ефект або були б кращими генеруючими агентами для АФК.

Об'єкти й методи дослідження. Фулерен C₆₀ було ковалентно закріплено на гідрофільній непористій поверхні нанорозмірних частинок SiO₂ за допомогою пропіламінового спейсера. Концентрацію аміногруп визначали методом ізотермічної гравіметрії та титруванням залишкової кислоти. Кількість фулерену, ковалентно закріпленого на поверхні наночастинок, визначали ізотермічною гравіметрією – витримували при температурі 600 °С протягом 5 год. З метою посилення властивості фулерен до генерації АФК, було отримано ряд супрамолекулярних композитів, що містили фулерен та флуоресцентну антену. Для цього фулеренвмісну систему вводили у контакт з толуеновим розчином відповідного кетону чи альдегіду. У результаті отримували основу Шифа. Про утворення основ Шифа свідчила поява вузької смуги в ІЧ-спектрах при 1635 см⁻¹, що відповідає валентним коливанням подвійного зв'язку C=N. Було синтезовано два види таких супрамолекулярних композитів [5]. Як ішлося раніше, наявність флуоресцентних антен впливає на загальну здатність системи до генерування АФК [6]. Подальшим кроком стало дослідження впливу атому металу та координаційної сполуки на флуоресцентні властивості систем. Як метали брали парамагнітний Zn²⁺ і діамагнітні Cu²⁺ та Co²⁺. Розчин хлориду металу витримували при температурі 150° до повного звільнення від сорбованої води. Далі наважку сухої солі розчиняли в абсолютному ацетоні з розрахунку 1 ммоль металу до 1 г нанокompозиту. Сорбцію проводили 24 год за кімнатної температури. Кількість сорбованого металу визначали методом комплексометричного титрування. Отримані зразки вивчали за допомогою ІЧ-спектроскопії та спектроскопії дифузного відбиття. Вплив оточення на люмінесценцію системи

був досліджений методом фотолюмінесценції при збудженні 450 за кімнатної температури. Положення максимуму визначали інтегруванням кривої у пакеті Origin.

Результати та їх обговорення. Сорбційна здатність отриманих фулеренвмісних композитів, а також комозитив, у складі яких була лише антенна, іммобілізована на поверхні, виявилась удвічі вищою щодо іонів Cu²⁺ 0,12–0,51 ммоль/г, залежно від ліганду, ніж для іонів Zn²⁺ 0,06–0,26 ммоль/г. У випадку Co²⁺ концентрація металу знаходилась у межах концентрацій характерних для купруму від 0,11 до 0,50 ммоль/г. Можливим поясненням таких результатів є те, що при координації через іммобілізований ліганд відсутня лабільність для утворення правильних координаційних поліедрів. Оскільки купрум і кобальт легко утворюють викривлені координаційні сфери, на відміну від цинку, то й можливостей міцної координації для них виявляється більше. Таке припущення має своє підтвердження в електронних спектрах дифузного відбиття отриманих сполук. Спектри для композитів, що містять купрум у своєму складі є типовими для комплексів купруму із викривленим тетраедричним оточенням. Про це свідчить поява смуги в низькочастотній області, що відповідає π-π переходу. Для Zn²⁺ такої смуги спектра не спостерігається, окрім того силует спектра повністю ідентичний спектру вихідної наночастинки, проте він зсунутий у низькочастотну область, що може бути свідченням утворення комплексу. Відсутність характеристичних смуг поглинання можна пояснити тим, що комплекси цинку є не забарвленими й концентрація останнього є дуже низькою. Підтвердженням концентраційного припущення свідчить і зникнення будь-яких смуг від координаційних поліедрів, коли на поверхні поруч із ними є іммобілізований фулерен C₆₀. Смуга фулерену повністю домінує у спектрах дифузного відбиття і вони стають не інформативними для вивчення будови координаційних поліедрів. Проте результати, одержані для систем, що не містять C₆₀, можуть бути екстрапольовані на аналогічні фулеренвмісні структури.

Потрібно також відмітити різке зменшення сорбційної здатності фулеренвмісних нанокompозитів щодо іонів металів. Наприклад, у системі, де на поверхні наночастинки іммобілізований ізофлавіон, концентрація якого становить 0,36 ммоль/г, сорбційна ємність для купруму буде 0,34 ммоль/г, для цинку – 0,19 ммоль/г. Наявність на поверхні наночасточки поруч з ізофлавоном молекули C₆₀ приводить до зменшення концентрації металу до 0,12 ммоль/г для купруму та 0,06 ммоль/г для цинку, причому концентрація ліганду залишається сталою 0,32 ммоль/г. Тобто наявність фулерену поруч із лігандом на поверхні знижує сорбційну ємність композиту в цілому через появу додаткових стеричних ускладнень, пов'язаних із наявністю великої фулеренової молекули. Якщо ж узяти систему, де ізофлавіон іммобілізований, як по вільних поверхневих аміногрупах так і по амі-

ногрупах модифікованого пропілдіаміном фулерену, то сорбції наємність повертається в межі, як для систем, де фулерен відсутній – 0,34 і 0,19 ммоль/г для купруму й цинку відповідно. Концентрація ліганду в останніх системах була зафіксована на позначці 0,35 ммоль/г.

Вивчення впливу металу на здатність фулеренвмісних систем до генерації АФК вивчали за даними фотолюмінесценції. На рис. 2 наведено значення максимумів фотолюмінесценції для двох лігандів у різних системах. Як бачимо, розподіл максимумів для різних лігандів є ідентичним, те саме спостерігається і для інших лігандів, тому відповідні зміни можна вважати закономірною. Насамперед треба відмітити, що для всіх типів композитів спостерігається одна смуга люмінесценції, тобто відбувається взаємодія між флуоресцентною антеною (комплексом) і фулереном. Спільний максимум ліганду й фулерену є зсунутим у червону область спектра відносно максимуму люмінесценції вільного ліганду іммобілізованого на поверхні. Із загальної тенденції видно, що наявність діаманітного металу цинку в системі спричиняє зсув максимуму в довгохвильову область. Навпаки, наявність парамагнітного металу, купруму чи кобальту приводить до зсуву спектра в синю область. Слід зауважити, що для купруму цей зсув є значно відчутнішим, тому в роботі наведено саме дані щодо купруму. Слід також звернути увагу, що за наявності в системі фулерену амплітуда зсуву максимуму відчутно посилюється, це може свідчити про більш ефективну взаємодію між координаційною сполукою і фулереном.

Інтенсивність взаємодії також підтверджується й при вивченні різних типів систем. Так, на рис. 3 зображено зміну положення максимумів фотолюмінесценції залежно від типу системи, іншими словами – від типу взаємодії між комплексом і фулереном. У першому випадку

наведено максимуми для системи, яка не містить фулерен. Як бачимо, картина повністю збігається з представленою на рис. 1, цинк викликає зсув у червону область, а мідь – у синю. Також відмічено дуже маленькі величини зсувів. У другому випадку в системі є латеральний контакт між фулереном та комплексом металу. Бачимо, що смуга фотолюмінесценції вихідного нанокомозиту значно зсунута в довгохвильову область, що свідчить про взаємодію між фулереном і лігандом. Характер зсуву для комплексів повністю аналогічний попередній системі, але амплітуда зсуву зростає, що свідчить про збільшення ефективності взаємодії. Для третього випадку, коли маємо і латеральний, і ковалентний контакт між фулереном і лігандом, спостерігається ще більший зсув максимуму та збільшення обмінної взаємодії. Це саме підтверджує й амплітуда зсувів для комплексів. Як бачимо, наявність металу в таких системах суттєво зсуває максимум, що є беззаперечним свідченням того, що такий тип систем має найбільшу обмінну взаємодію.

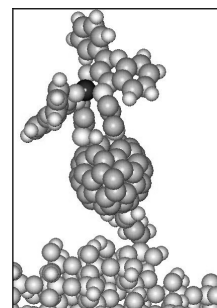


Рис. 1. Модельне зображення комплексу металу

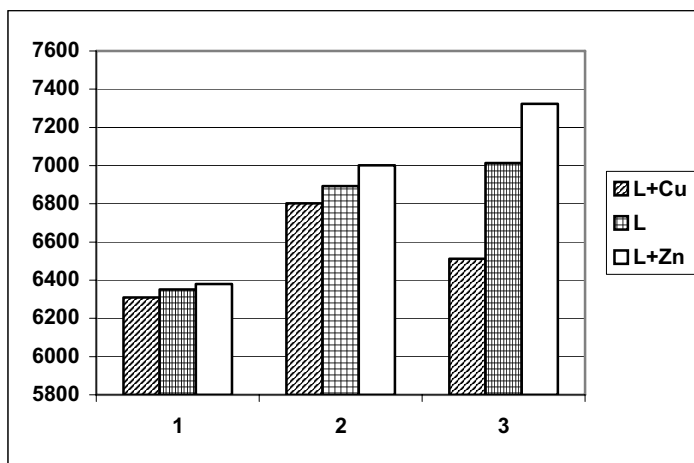
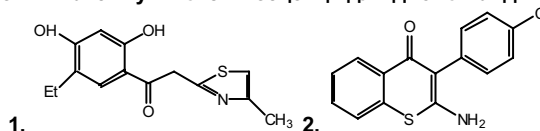


Рис. 2. Відносні значення максимумів люмінесценції для двох лігандів у різних типах систем.



Висновки Синтезовані металовмісні супрамолекулярні композити, що містять у своєму складі фулерен C₆₀ на поверхні нанорозмірного непаруватого SiO₂. Вивчено сорбційну ємність супрамолекулярних систем фулерен – флуоресцентна антена, яка склала для іонів Cu²⁺ і Co²⁺ від 0,12 до 0,51 ммоль/г і для іонів Zn²⁺ 0,06–0,26 ммоль/г. Досліджено спектри дифузного відбиття отриманих

сполук. Вивчено дані щодо фотолюмінесценції одержаних систем. Установлено, що цинк зсуває максимум фотолюмінесценції в червону область, а мідь – у синю. Також показано, що інтенсивність впливу антени чи металокомплексу на люмінесценцію фулеренвмісного нанокмозитуу напряму залежить від типу контакту між фулереном і антеною чи комплексом.

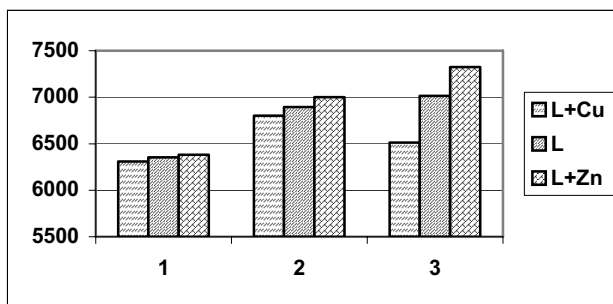
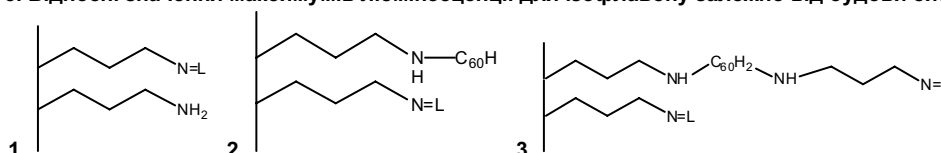


Рис. 3. Відносні значення максимумів люмінесценції для ізофлавонолу залежно від будови системи.



1. Прилуцька С.В., Гринюк І.І., Голуб О.А., Матишевська О.П. Оцінка параметрів цитотоксичності фулеренів C_{60} та C_{60} -вмісних композитів in vitro // Доп. НАН України. – 2006. – № 1. – С. 163-167. 2. Burlaka A., Danko MY., Sidorik Y. Kinetic patterns of the rate of generation and content of oxygen radicals in EPR membranes upon chemical carcinogenesis of liver and breast // DAN. Ukr. – 1994. – Vol. 10. – P. 141. 3. Burlaka A., Sidorik Y., Prylutska S., Matyshevska O., Golub O., Prylutsky Yul., Scharff P. Catalytic system of the reactive oxygen species on the C_{60} fullerene basis // Exp. Oncol. – 2004 – Vol. 26. – P. 326. 4. Didenko G., Dvorshenko D., Golub A. et al.. The modification of cancer vaccine prepared on the base of metabolic

products of B. Subtilis 7025 with the use of sorbents and automacrophages // Experimental Oncology. – 2003. – Vol. 25. – P. 116-118. 5. Golub A., Matyshevska O., Prylutska S., Sysoyev V., Ped L., Kudrenko V., Radchenko E., Prylutsky Yu., Scharff P., Braun T. Fullerenes immobilized at silica surface: topology, structure and bioactivity // J. Mol. Liq. – 2003. – Vol. 105. – P. 141. 6. Prylutska S., Burlaka A., Matyshevska O., Golub A., Potebnya G., Prylutsky Y., Ritter U., Scharff P. Effect of the visible light irradiation of fullerene containing composites on the ROS generation and the viability of tumor cells // Exp. Oncol. – 2006. – Vol. 28. – P. 1.

Надійшла до редколегії 12.09.05

УДК 543.183.5:546.55:546.98

В. Лещенко, асп.,
О. Циганович, асп.,
А. Трохимчук, д-р хім. наук

ВЗАЄМОДІЯ ОЛОВОХЛОРИДНИХ КОМПЛЕКСІВ ПАЛАДІЮ З СИЛІКАГЕЛЯМИ, ЩО МІСТЯТЬ СІРКОВІСНІ ФУНКЦІОНАЛЬНІ ГРУПИ

Досліджено сорбцію оловохлоридних комплексів Pd(II) на силікагелі імпрегнованому полігексаметиленгуанідином та подальшим синтезом на його основі сорбентів, які містять комплексоутворювальні сірковмісні функціональні групи. Показано, що на даних сорбентах можливе кількісне вилучення паладію з розчинів 1–4 М HCl.

The sorption of Pd (II) tin-chloride complexes on silica gel impregnated by polyhexamethyleneguanidine and following synthesis of sorbents' on its basis containing complexing functional groups with sulfur is researched. It is shown, that the palladium quantitative extraction on the given sorbents from 1–4 M HCl solutions is possible.

Вступ. У сучасних технологічних процесах і хімічно-аналізі широко використовуються органополімерні сорбенти, що мають у своєму складі функціональні групи, які здатні до комплексоутворення чи іонного обміну. Поряд з високою сорбційною здатністю і ємністю органополімерних сорбентів у них є ряд недоліків, серед яких низька швидкість устанавлення сорбційної рівноваги, трудність у багатьох випадках кількісної десорбції сорбованих іонів. Це значною мірою обмежує їхнє використання, особливо в аналітичній хімії. Указані недоліки не притаманні хімічно модифікованим кремнеземам [3]. Однак використання їх є обмеженим через досить високу вартість.

В останні роки значна увага приділяється синтезу та використанню сорбентів на основі дисперсних неорганічних носіїв з фіксованими на поверхні органополімерами. За рахунок багаточислової сорбції зв'язок полімеру з поверхнею може не поступатись за міцністю ковалентному зв'язуванню молекул. У роботі [2] нами показано перспективність використання як полімерного модифікатора поверхні кремнезему полігексаметиленгуанідин хлориду (ПГМГХ). Вибір ПГМГХ є не випадковим. По-перше, ПГМГХ – водорозчинний полімер, що істотно полегшує умови синтезу сорбентів на його основі. По-друге, до складу даного полімеру входять гуанідинові групи, що, з одного боку, можуть самі в результаті протонування вступати в реакції іонного об-

міну, а з іншого – вступати в різноманітні хімічні реакції. Це дає можливість синтезувати нові сорбенти з функціональними групами різної хімічної природи.

Для сорбційного концентрування благородних металів найбільш перспективними є сорбенти, що містять у своєму складі комплексоутворювальні сірковмісні групи. Для відділення і концентрування благородних металів широко застосовують хімічно модифіковані силікагелі з прищепленими похідними тіосечовини, зокрема з функціональною N'-аліл-N'-пропілтіосечовиною групою. Для концентрування металів широко використовуються також сорбенти з дітіокарбамінатною функціональною групою. Це стосується як гетероланцюгових полімерних сорбентів, у яких дітіокарбамінатна група входить до складу матриці [5], так і хімічно модифікованих кремнеземів, у яких дітіокарбамінатна група на поверхні вводить шляхом хімічного модифікування [7]. Було цікаво зіставити процеси сорбції на цих сорбентах із силікагелями, що містять дітіокарбамінатні та N'-аліл-N'-пропілтіосечовинні групи, які одержані шляхом імпрегнування поверхні силікагелю ПГМГХ і подальшої взаємодії гуанідинових груп полімеру з сірковуглецем, чи аллілізотіоціанатом.

У попередній роботі [2] нами було розглянуто особливості взаємодії галогенідних комплексів металів з таким сорбентами. У пропонованій роботі представлено