

HYDRODYNAMIC AND MOLECULAR CHARACTERISTICS OF WATER-SOLUBLE STARLIKE FULLERENE DERIVATIVES BASED ON POLYVINYLPIRROLIDONE

¹O.V.Nazarova*, ²G.M.Pavlov, ¹S.N.Bokov, ²N.A.Michailova, ²I.I.Zaitseva, ¹E.V.Korneeva, and ¹E.F.Panarin

¹Institute of Macromolecular Compounds, Russian Ac. Sci.

199004, Russia, St. Petersburg, Bolshoi pr. 31

²Physics Institute of St. Petersburg State University

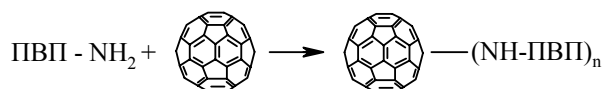
198504 Russia, St. Petersburg, Petrodvorets, ul. Ulianovskaya 1

Introduction

Fullerene-containing compounds exhibit a combination of interesting biological properties. Water-soluble fullerene-containing polymers should be considered promising for applications in medicine and biology. The urgent task is the preparation of new hydrophilic polymer fullerene derivatives with controlled molecular architecture. In this work starlike fullerene derivatives were synthesized on the basis of one of the most widely used polymer carriers of biologically active compounds poly-N-vinylpyrrolidone (PVP). The resulting compounds were studied by methods of molecular hydrodynamics (velocity sedimentation, translational diffusion and viscometry) in aqueous buffer solutions, and the number of branches in fullerene-containing macromolecules was evaluated.

Results and discussion

Primary aliphatic amino groups readily react with fullerenes under mild conditions. To synthesize starlike C₆₀ derivatives, PVP was used the molecules of which contain one terminal NH₂ group [1]:



Fullerene reacted with the polymer in the [NH₂] : [C₆₀] ratio = 1 : 1 and 6 : 1 in a mixed solvent, dimethylformamide-toluene at room temperature. The reaction products were water-soluble and, in contrast to the initial polymers, were coloured. The UV spectra of solutions of the derivatives in chloroform do not contain the band with $\lambda_{\max}=260\text{nm}$ and $\lambda_{\max}=330\text{nm}$ characteristic of free fullerene and its complexes. The spectra have the shape of monotonically descending curves with slight bends in the range of 260 nm, which is characteristic of covalently bound C₆₀. The results of adsorption thin-layer chromatography also

confirm the formation of covalent bonds in these derivatives.

The main hydrodynamic characteristics were determined: velocity sedimentation coefficients (s_0), translational diffusion coefficients (D_0), and intrinsic viscosity values ($[\eta]$). In experiments on an analytical Beckman XLI ultracentrifuge, registration was carried out with the aid of both interference and absorption optics at a concentration $c=0.03 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$. The treatment was performed with the aid of the Sedfit program. Molecular weights were calculated according to the Swedberg equation: $M_{sD} = (RT/(1 - \nu\rho_0)) s_0/D_0$. The molecular weight ratio $M_2/M_1 > 1$ (M_1 - is the molecular weight of the initial polymer and M_2 - is the corresponding weight of the polymer which has reacted with C₆₀) indicates that new polymer structures containing fullerene molecules are formed.

Experiments on a Beckman XLI ultracentrifuge and the treatment of sedimentation data with the help of Sedfit program [2] which allows to use the possibilities of velocity sedimentation method on the new higher level provide additional information about samples under investigation. The results obtained by using interference optics show that samples of initial PVP are unimodal with one narrow peak in the range of 0.6 and 0.8 svedbergs for samples 1 and 2, respectively. In fullerene-containing samples peaks are present which are characterized by the same sedimentation coefficients as the initial polymers. This indicates that some unreacted PVP is present in the C₆₀ polymer derivatives. The fraction of fullerene-containing PVP molecules is approximately 40 % for both samples (see the figure). Let us evaluate the average number of polymer molecules per fullerene molecule. Proceeding from the principle of mass additivity and considering the system as being two-component, we pass to the ratio of sedimentation coefficients and translational diffusion coefficients. We obtain the following equation: $(s_0/D_0) = (s_0/D_0)_1 w_1 + (s_0/D_0)_2 w_2$. Here s_0/D_0 is the

*Факс:(812)328-68-69, e-mail: nazaro@hq.macro.ru

total ratio obtained in sedimentation-diffusion analysis of the fullerene-containing sample, $(s_0/D_0)_1$ is the ratio obtained in the sedimentation-diffusion analysis of the initial sample, w_1 is the fraction of the unreacted initial polymer in fullerene-containing sample, w_2 is the fraction of fullerene-containing sample part, $(s_0/D_0)_2$ is the unknown average ratio for the fullerene-containing sample part. It is evident that $w_1+w_2=1$ and the average number of polymer molecules per C_{60} molecule n is: $n = (s_0/D_0)_2 / (s_0/D_0)_1$. As a result, the average number of PVP molecules per C_{60} molecule is 4 for the PVP-1- C_{60} sample and 10 for the PVP-2- C_{60} sample. Furthermore a greater number of branches in the starlike derivative corresponds to a greater initial $[NH_2]:[C_{60}]$ ratio. The comparison of sedimentograms shows that the absorption optics records higher sedimentation coefficients, which confirms the formation of bulkier molecules on the base of fullerene. The presence of bulky fractions in fullerene-containing samples may be due to the formation of more complex molecular or intermolecular structures, in particular clusters based on initial starlike macromolecules. As a result of our investigations, new water-soluble starlike polymer derivatives of fullerene C_{60} were obtained. Moreover, the change in the reagents ratio makes it possible to synthesize compounds with varying number of branches.

References

1. Nazarova O.V., Afanas'yeva E.V., Panarin E.F., Ivanova N.P. // Russ. J. Appl. Chem. 2000. V. 73. № 12. 3. 2060-2062.
2. Schuck P. // Biophysical J. 2000. V. 78. P. 1606-1619.

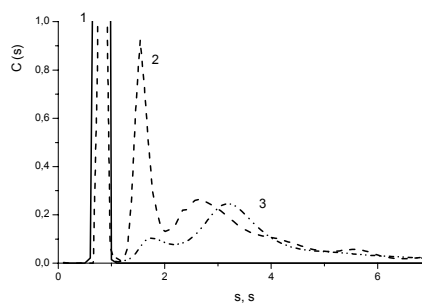


Fig. Distributions of $c(s)$ in conventional units for (1) PVP and (2,3) PVP- C_{60} derivative by using sedimentation coefficients s (svedberg) obtained by processing (1,2) interference and (3) absorption scans (Beckman XLI) according to the Sedfit program.

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ НА ОСНОВЕ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА

¹О.В.Назарова*, ²Г.М.Павлов, ¹С.Н.Боков, ²Н.А.Михайлова, ²И.И.Зайцева,
¹Е.В.Корнеева, ¹Е.Ф.Панарин

¹Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Россия, Санкт-Петербург, Большой пр., 31

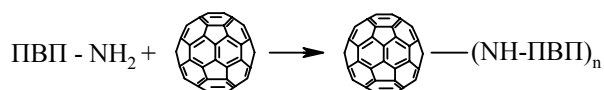
²Институт физики Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Россия, Санкт-Петербург, Петродворец, ул. Ульяновская, 1

Введение

Фуллеренсодержащие соединения обладают комплексом интересных биологических свойств. Перспективными для применения в медицине и биологии следует рассматривать водорастворимые фуллеренсодержащие полимеры. При этом актуальной задачей является получение новых гидрофильных полимерных производных фуллеренов с контролируемой молекулярной архитектурой. В настоящей работе на основе одного из наиболее широко используемых полимеров-носителей биологически активных веществ, поли-N-винилпирролидона (ПВП), синтезированы звездообразные производные фуллерена C₆₀. Проведено изучение полученных соединений методами молекулярной гидродинамики (скоростная седиментация, поступательная диффузия и вискозиметрия) в водных буферных растворах, оценено число ветвей в фуллеренсодержащих макромолекулах.

Результаты и обсуждение

Первичные алифатические аминогруппы легко реагируют с фуллеренами в мягких условиях. Для синтеза звездообразных производных C₆₀ использовали ПВП, макромолекулы которого содержат одну концевую NH₂-группу [1]:



Взаимодействие фуллерена с полимером проводили при соотношении [NH₂] : [C₆₀] = 1:1 и 6 : 1 в смешанном растворителе – диметилформамид : толуол при комнатной температуре. Продукты реакции были растворимы в воде и, в отличие от исходных полимеров, окрашены. В УФ спектрах растворов в хлороформе синтезированных

производных отсутствуют характерные для свободного фуллерена и его комплексов полосы с $\lambda_{\text{max}} = 260$ нм и $\lambda_{\text{max}} = 330$ нм, спектры представляют собой монотонно ниспадающие кривые с небольшими перегибами в области 260 нм, что характерно для ковалентно связанного C₆₀. Результаты адсорбционной тонкослойной хроматографии также подтверждают образование ковалентных связей в полученных производных.

В качестве основных гидродинамических характеристик определены коэффициенты скоростной седиментации (s_0), коэффициент поступательной диффузии (D_0) и значения характеристической вязкости ($[\eta]$). При экспериментах на аналитической ультрацентрифуге Beckman XLI регистрацию осуществляли как при помощи интерференционной, так и абсорбционной оптик при концентрации $c = 0.03 \cdot 10^{-2}$ г/см³. Обработку вели при помощи программы Sedfit. Молекулярные массы рассчитывали по Сведбергу: $M_{\text{SD}} = (RT/(1 - \nu\rho_0)) s_0/D_0$. Отношение молекулярных масс $M_2/M_1 > 1$ (M_1 – молекулярная масса исходного полимера, а M_2 – соответствующая масса прореагировавшего с C₆₀ полимера) свидетельствует об образовании новых полимерных структур, включающих фуллереновые молекулы.

Эксперименты на аналитической ультрацентрифуге Beckman XLI и обработка седиментационных данных на основе программы Sedfit [2], которая позволяет использовать на новом уровне масс-спектрометрические возможности метода скоростной седиментации, предоставляют дополнительную информацию об исследуемых образцах.

Результаты, полученные с использованием интерференционной оптики, показывают, что образцы исходного ПВП

*Факс:(812)328-68-69, e-mail: nazaro@hq.macro.ru

унимодальны с одним узким пиком в области 0.6 и 0.8 сведбергов для 1 и 2 образцов, соответственно. В фуллеренсодержащих образцах присутствуют пики, коэффициенты седиментации, которых практически совпадают с коэффициентами седиментации исходного полимера, что свидетельствует о присутствии части непрореагировавшего ПВП в полученных полимерных производных C_{60} . Доля фуллеренсодержащих макромолекул ПВП равна приблизительно 40% для обоих образцов (см. рис.). Оценим среднее число молекул полимера, приходящихся на одну фуллереновую молекулу. Исходя из принципа аддитивности масс и считая систему двухкомпонентной в первом приближении, переходим от молекулярных масс к отношению коэффициентов седиментации и поступательной диффузии. Получаем следующее соотношение: $(s_0/D_0) = (s_0/D_0)_1 w_1 + (s_0/D_0)_2 w_2$, где s_0/D_0 – валовое отношение, полученное при седиментационно-диффузионном анализе фуллеренсодержащего образца, $(s_0/D_0)_1$ – отношение, полученное при седиментационно-диффузионном анализе исходного образца, w_1 – доля непрореагировавшего исходного образца в фуллеренсодержащем образце, w_2 – доля фуллеренсодержащей части образца, $(s_0/D_0)_2$ – искомое среднее отношение для фуллеренсодержащей части образца. Очевидно, что $w_1 + w_2 = 1$, а среднее число молекул полимера, приходящееся на одну молекулу C_{60} , n будет равно: $n = (s_0/D_0)_2 / (s_0/D_0)_1$. В результате получаем, что среднее число молекул ПВП, приходящихся на одну молекулу C_{60} равно 4 для образца ПВП-1- C_{60} и 10 для образца ПВП-2- C_{60} , соответственно, причем большему исходному соотношению $[NH_2]:[C_{60}]$ соответствует большее число ветвей в образующемся звездообразном производном. Из сопоставления седиментограмм следует, что абсорбционная

оптика регистрирует большие коэффициенты седиментации, что является подтверждением образования более массивных молекул на основе фуллерена. Наличие в фуллеренсодержащих образцах доли массивных фракций может быть связано с образованием более сложных молекулярных или межмолекулярных структур, в частности кластеров на основе первичных звездообразных макромолекул. Таким образом, в результате проведенного исследования нами получены новые водорастворимые звездообразные полимерные производные фуллерена C_{60} . При этом изменение соотношения реагентов позволяет синтезировать соединения с варьируемым числом ветвей.

Литература

1. Назарова О.В., Афанасьева Е.В., Панарин Е.Ф., Иванова Н.П. // Ж. прикладн. хим. 2000. Т. 73. N 12. С. 2060-2062.
2. Schuck P. // Biophysical J. 2000.V. 78. P.1606-1619

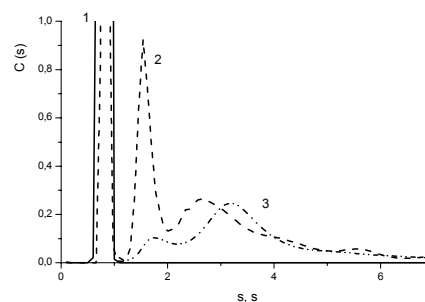


Рис. Распределения $c(s)$ в условных единицах образцов ПВП (1) и производного ПВП- C_{60} (2,3) по коэффициентам седиментации s (сведберг), полученные обработкой интерференционных (1,2) и абсорбционных сканов (3) (Beckman XLI) по программе Sedfit [2].