

ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ГИДРАТАЦИИ НАНОЧАСТИЦ УГЛЕРОДА В ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЯХ МЕТОДОМ ЭПР СПИН-ЗОНДА

Рожков С.П., Рожкова Н.Н.⁽²⁾

Институт биологии Карельского НЦ РАН, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

⁽²⁾Институт геологии Карельского НЦ РАН, ул. Пушкинская, 11, Петрозаводск, 185910 Россия

*Факс: 7(8142)769810, E-mail: rozhkov@krc.karelia.ru

Введение

Одним из наиболее перспективных направлений использования углеродных наноматериалов является биомедицинское, что предполагает взаимодействие этих материалов с водой. Кроме того, в экологическом аспекте было бы удобно для развития современных технологий углеродного материаловедения в качестве жидкой среды использовать воду, несмотря на кажущуюся гидрофобность углерода. Сейчас разработаны методы получения водных дисперсий наночастиц углерода даже без применения ПАВ [1], но возникает вопрос об их устойчивости по отношению к агрегационным процессам [2]. Разбавленный раствор фуллерена представляет собой коричневатую прозрачную коллоидную дисперсию, содержащую как отдельные гидратированные фуллерены, так и их гидратированные фрактальные кластеры разного размера, наименьший из которых содержит 13 гидратированных молекул C_{60} и имеет радиус 3-4 нм, а наибольший имеет размер до 60 нм.[3] Вопрос о гидратации и устойчивости фуллеренов в растворе является довольно сложным, пока наибольшее распространение и подтверждение получила модель гидратации за счет образования донорно-акцепторных комплексов молекул воды с фуллереном, которая охватывает несколько слоев растворителя [3]. Оказывается, что образование вокруг наночастиц специфических гидратных оболочек, препятствующих их коагуляции, является одним из основных факторов их устойчивости. Поэтому изучению свойств этих оболочек должно уделяться первостепенное значение.

Хотя существует относительно много способов исследования свойств воды, в поведении даже «чистой» воды еще многое не понятно. Тем более сложно изучать свойства модифицированной поверхностью частиц воды и, в частности, из-за того, что ее доля по сравнению с объемной бывает либо мала, либо ее свойства лишь незначительно отличаются от объемной.

Методы и материалы

В методе ЭПР спинового зонда проблема объемной воды была решена ее преимущественным замораживанием по сравнению с фазой воды, модифицированной поверхностью наночастиц. Последняя замерзает при более низких температурах и спиновый зонд дольше сохраняет в ней регистрируемую подвижность. При этом последовательно замерзают фазы воды, локализованные у неполярных, а затем полярных групп [4]. В работе использовался гидрофильный спин-зонд 4-Ох- ТЕМРО, который вводили в концентрации 0,1 мМ в водные дисперсии шунгитового углерода ShC (ShC является природным углеродным композитом) разной концентрации (0,1, 1,0 и 10 мг/мл), приготовленные по фуллереновой методике [1], а также, для контроля, в водные растворы фуллерена C_{60}/C_{70} (0,1 мг/мл), фуллерена в присутствии 0.015 М NaCl, аэросила (1 мг/мл) и чистой воды. Снимали спектры ЭПР зонда в диапазоне температур 287 К – 230 К с шагом 1-2 градуса. Из спектров ЭПР определяли времена корреляции вращения спин-зонда $\tau^{\text{эф}}$, частоты вращения зонда $1/\tau^{\text{эф}}$ и в координатах Аррениуса рассчитывали эффективные термодинамические параметры активации вращения зонда (энергии ΔE , энтальпии ΔH и энтропии ΔS), в разных дисперсиях и растворах. Также исследовали изменения изотропной константы СТС спектра A_0 , чувствительной к взаимодействию нитроксильного фрагмента зонда с молекулами воды.

Результаты и обсуждение

В диапазоне жидкого состояния (с учетом переохлаждения в узких капиллярах до -13°C) достоверного различия в подвижности зонда во всех растворах не обнаруживается ($\Delta E = 5,1 \pm 0,4$ кДж/М, $\Delta H = 9,0 \pm 0,2$ кДж/М, $\Delta S = 14 \pm 1$ Дж/М К), так как доминирует подвижность зонда в объеме раствора. При замерзании объемной воды микровязкость окружения зонда сильно увеличивается и в спектре остаются сигналы от зондов, локализованных в незамерзшей прослойке воды у поверхности наночастиц как имеющие наибольшую

подвижность. Значительные различия в параметрах активации вращения наблюдаются во всех образцах в диапазоне температур 250K – 230K. При этом частота вращения зонда в разбавленных дисперсиях (0,1 мг/мл) наночастиц углерода, как фуллеренов, так и шунгитов, практически не изменяется в диапазоне температур 255K-245K, (что заметно отличает их от остальных образцов) и лишь потом начинает уменьшаться. В этих же образцах константа СТС A_0 резко уменьшается сразу после замерзания воды, что может свидетельствовать о локализации зонда в окружении, в котором вода не образует водородной связи с нитроксильным фрагментом. Это могла бы быть вода в гидрофобной полости внутри наноуглеродного кластера, обладающая особой кластерной структурой с неискаженными водородными связями, с пониженной растворяющей способностью. Важен размер полостей [4], ибо на крупных (50 нм полости в аэросиле в нашем эксперименте) эффекты отсутствуют. В то же время, по данным МУРР и МУНР (результаты готовятся к публикации), размер полостей, с которыми могла бы взаимодействовать вода в кластерах фуллеренов и шунгитового углерода оценивается от единиц до десятков нм. Фаза воды в полости легко разрушается осмотическими силами: либо добавлением электролита, либо увеличением концентрации дисперсной фазы (наночастиц). Это наблюдалось в эксперименте в присутствии NaCl, а также по мере увеличения концентрации дисперсной фазы, когда значения константы СТС A_0 заметным образом увеличивались. После замерзания воды в гидрофобных полостях еще остается вода, связанная с полярными группами на поверхности наночастиц и позволяющая спин-зонду осуществлять относительно быстрое вращение вплоть до температур 230 K и ниже, но по-разному в зависимости от состава раствора и устойчивости к агрегации, что отражается в параметрах активации вращения.

В дисперсиях наночастиц углерода низкой концентрации (устойчивых к агрегации и расслоению) по-видимому, существуют как гидрофобные полости, заполненные водными кластерами (микрофазами) с особой структурой воды, так и полярные участки поверхности,

координирующие молекулы воды в виде некоторой отдельной микрофазы. Под воздействием электролита или в дисперсиях углерода высоких концентраций (слабая устойчивость дисперсий к расслоению) в первую очередь разрушается вода в неполярных полостях. Возможно, именно она предотвращает непосредственное взаимодействие между наночастицами в кластере и препятствуют их коагуляции, а полярные части экспонированы на внешней поверхности углеродных кластеров. Поскольку после размораживания растворы всех концентраций наночастиц углерода быстро коагулируют, изначальная структура воды в полостях уже не восстанавливается.

Выводы

Методом ЭПР спинового зонда замороженных растворов в водных дисперсиях фуллеренов и наночастиц шунгитового углерода обнаружены отдельные фазы приповерхностной воды, координируемые гидрофобными участками поверхности и полостями неполярных структур, а также формируемые около полярных групп. Динамические и структурные свойства этих фаз коррелируют с устойчивостью наночастиц к агрегации.

Литература

1. Andrievsky G.V., Kosevich M.V., Vovk O.M., Shelkovsky V.S., Vashenko L.A. On the production of an aqueous colloidal solution of fullerenes. *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* 1995; 12: 1281-1282.
2. Mchedlov-Petrosyan N.O., Klochkov V.K., Andrievsky G.V. Colloidal dispersions of fullerene C_{60} in water: some properties and regularities of coagulation by electrolytes. *J.Chem.Soc., Faraday Trans.*, 1997, 93(24), 4343-4346.
3. Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Bordyuh A.B., Dovbeshko G.I. Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C_{60} fullerene with help of FTIR reflectance and Uv-Vis spectroscopy. *Chem.Phys.Lett.* 2002; 364: 8-17.
4. Курзаев А.Б., Квливидзе В.И., Киселев В.Ф. Об особенностях фазового перехода воды в дисперсных системах. *Биофизика* 1975, 20, 533-534.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 03-03-32473 и МНТЦ, грант 2769.