

# Изучение параметров раствора фуллеренола с помощью комбинированной методики рассеяния света

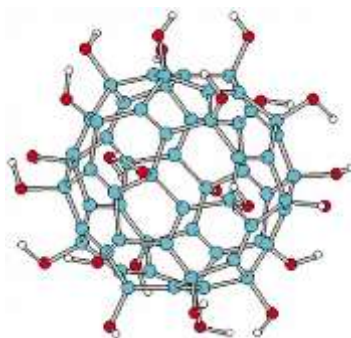
Е.А. Савченко<sup>1</sup>, Е.О. Вачугова<sup>1</sup>, Э.К. Непомнящая<sup>1</sup>, Е.Н. Величко<sup>1</sup>, М.А. Баранов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Политехническая 29, Санкт-Петербург, Россия, 195251

**Аннотация.** Водорастворимые фуллеренолы широко используются в медицине и фармакологии, поскольку они хорошо совместимы с водой, физиологическим раствором, плазмой и лимфой. Также их можно использовать в косметологии, например, при работе с водно-спиртовой основой, что позволит создавать новые лекарственные формы. Изучение параметров водорастворимых фуллеренолов, таких как размер, электрофоретическая подвижность и дзета-потенциал, особенно актуально для изучения связывающей способности, стабильности раствора и склонности к коагуляции. В данной работе представлено исследование по измерению параметров растворов фуллеренолов методом динамического рассеяния света. Обсуждаются результаты экспериментального исследования по исследованию параметров растворов фуллеренола.

## 1. Введение

В настоящее время у исследователей наблюдается большой интерес к исследованию параметров молекул фуллеренола в водном растворе благодаря их возможному применению в медицине, косметологии, фармацевтике и других областях [1-3]. Полигидроксилированные фуллерены, или фуллеренолы, занимают особое место в относительно небольшой группе водорастворимых производных фуллеренов. Они принадлежат к классу аллотропных модификаций атомов углерода, прочный, гидрофильный, супрамолекулярный комплекс, состоящий из молекулы фуллерена, в нашем случае  $C_{60}$ , и гидратной оболочки, окружающей эту молекулу [2].



**Рисунок 1.** Молекулярная структура фуллеренола [2].

На рисунке 1 представлена молекулярная структура фуллеренола. Благодаря высокой связывающей способности, агрегации, фуллеренол часто используется в качестве переносчика

медицинских препаратов, а ещё фуллерены являются мощнейшими антиоксидантами. Поэтому на данный момент изучение физических параметров частиц фуллеренола, таких как размер, электрофоретическая подвижность и дзета-потенциал [4], является одной из приоритетных задач.

Для измерения физических параметров молекул в растворах наиболее широко применяются методы, основанные на регистрации рассеянии света. В данной работе для изучения параметров частиц фуллеренола был выбран метод динамического рассеяния света. Данный метод позволяет составить достоверную картину распределения исследуемых частиц по размерам, электрофоретической подвижности и дзета-потенциалам с такими преимуществами, как быстрдействие, малое требуемое количество образца и малые управляющие напряжения [4].

## 2. Методика эксперимента

В данной работе была использована экспериментальная установка комбинированной методики на основе динамического рассеяния света. Схема измерительного устройства представлена в работе [4]. Основными элементами конструкции являются источник лазерного излучения, кювета с частицами, к которой подключаются электроды, фотоэлектронный умножитель и аналого-цифровой преобразователь (АЦП), который подключается к фотоприемнику [5, 6]. Сигнал с АЦП передаётся на компьютер для дальнейшей обработки. Также в схему установки входит диафрагма, светоделительный куб и зеркало для направления преломленного луча.

Комбинированный метод измерения параметров коллоидов основан на измерении корреляционной функции флуктуаций интенсивности рассеянного света, которая может быть аппроксимирована формулой [4]

$$|g^{(1)}(\tau)| = Ae^{-Dq^2\tau}e^{-iq\mu E \cos\frac{\varphi}{2}}, \quad (1)$$

где  $\Gamma$  – диффузное уширение спектра,  $E$  – значение приложенного поля,  $\mu$  – электрофоретическая подвижность,  $q$  – волновой вектор рассеяния,  $\varphi$  – угол регистрации рассеяния. Анализ корреляционной функции позволяет получить распределение по размерам, коэффициент трансляционной диффузии и молекулярный вес частиц в растворах, а при приложении электрического поля и электрофоретическую подвижность, дзета-потенциал и склонность к коагуляции коллоидных частиц непосредственно в жидкости [4].

Воспользовавшись формулой Стокса-Эйнштейна, можно вычислить размер частиц [7]

$$D = \frac{k_b T}{6\pi\eta R}, \quad (2)$$

$\eta$  – вязкость среды,  $k_b$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура,  $R$  – радиус. В электрическом поле корреляционная функция будет промодулирована косинусоидальной функцией, на частоте определяемой электрофоретической подвижностью. Скорость затухания корреляционной функции по-прежнему будет определяться коэффициентом диффузии, т.е. радиусом рассеивателей. Электрофоретическую подвижность частиц  $\mu$  можно вычислить, используя выражение [4]

$$\mu = \frac{2\pi}{E\Delta t q \cos \varphi/2}, \quad (3)$$

где  $\Delta t$  – период колебания автокорреляционной функции, значение которого можно найти из полученных экспериментальных зависимостей. Электрофоретическая подвижность частиц пересчитывается в дзета-потенциал на основе теории Смолуховского с применением поправок для различной толщины двойного электрического слоя [8]

$$\zeta = \frac{(3\mu\eta)}{2\varepsilon\varepsilon_0}, \quad (4)$$

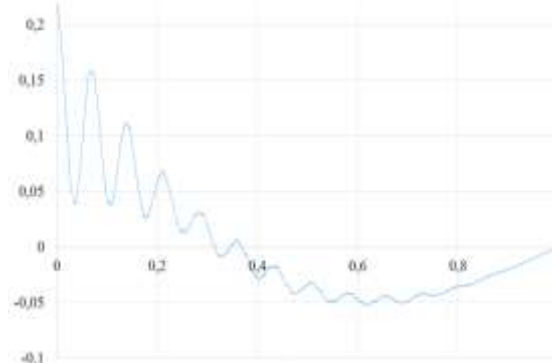
здесь  $\zeta$  – дзета-потенциал,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная.

Проведение измерений для вычисления параметров фуллеренола производится согласно следующей методике:

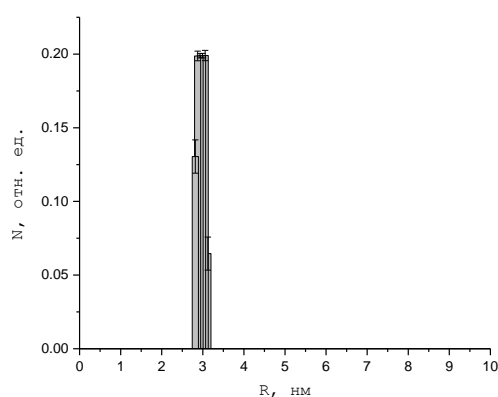
1. перед проведением измерения подготавливается раствор с концентрацией необходимой для соблюдения условий гауссовой статистики рассеяния и условия однократного рассеяния;
2. лазерный пучок направляется на светоделительный куб, для создания гетеродинной схемы наблюдения;
3. далее полученная интерференционная картина регистрируется фотоприемником под малыми углами;
4. лабораторный стенд подключается к компьютеру и запускается программа для записи и обработки сигналов рассеяния света;
5. в компьютерную программу вводятся данные, необходимые для проведения измерений (длительность измерения, параметры установки, напряженность электрического поля);
6. запускается запись сигнала и последующее вычисление временной автокорреляционной функции рассеяния света;
7. обрабатываются полученные данные.

### 3. Полученные результаты

С помощью специальной программы обработки сигналов, которая была разработана в нашей лаборатории [9], были вычислены такие параметры, как: коэффициент диффузии, гидродинамический радиус, электрофоретическая подвижность частиц и дзета-потенциал. На рисунке 2 представлена полученная автокорреляционная функция при наложении поля напряженностью 5 В/см и на рисунке 3 вычисленный размер частиц с помощью специальной программы обработки сигналов.



**Рисунок 2.** Автокорреляционная функция фуллеренола при воздействии электрического поля напряженностью 5 В/см.



**Рисунок 3.** Полученный размер частиц фуллеренола в исследуемом растворе.

Полученные параметры представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Вычисленные параметры раствора фуллеренола.

Параметры	Вычисленные значения
Коэффициент диффузии	$1,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с} \cdot \text{В}$
Гидродинамический радиус	3 нм
Электрофоретическая подвижность	$1,7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с} \cdot \text{В}$
Дзета-потенциал	6,3 мВ

#### 4. Заключение и выводы

Для получения экспериментальных данных была разработана методика проведения эксперимента, включающая регистрацию рассеянного сигнала на частицах фуллеренола в растворе, его обработки и вычисления соответствующих параметров. Полученные результаты свидетельствуют о применимости данной методики для исследования физических и динамических параметров раствора фуллеренола. По величине дзета-потенциала можно сделать вывод о том, что раствор фуллеренола не устойчив во времени и склонен к коагуляции, что подтверждается работой [8,9]. Полученные результаты могут быть основой, для экспериментов по связыванию фуллеренолов с различными органическими и неорганическими веществами для дальнейших целей медицины, например, при исследовании адресной доставки лекарственных веществ, при изучении связывающих свойств альбумина, где наночастицы фуллеренола играют роль активатора процесса [10].

#### 5. Благодарности

Данная статья подготовлена при финансовой поддержке Фонда РФФИ, грант № 19-32-90130.

#### 6. Литература

- [1] Noskov B.A. Dynamic Surface Properties of Fullerenol Solutions / B.A. Noskov, K.A. Timoshen, A.V. Akentiev, N.S. Chirkov, I.M. Dubovsky, V.T. Lebedev, A. Borisenkova // *Langmuir*. – 2019. – Vol. 35(10). – P. 3773-3779.
- [2] Дмитриева, И.Б. Взаимодействие фуллеренола с биологически активными веществами в водных растворах / И.Б. Дмитриева, А.Р. Назипова, С.Э. Эрдни-Гаряев, А.С. Чухно, В.И. Герасимов, М.Ю. Мезютин, Е.А. Климкина, А.А. Высоцкая // *Бутлеровские сообщения*. – 2015. – Т. 43, № 8. – С. 52-59.
- [3] Myazin, N.S. A new method of determining the state of water and agricultural areas in real time / N.S. Myazin, V.V. Davydov, V.V. Yushkova, V.Yu. Rud' // *Environmental Research, Engineering and Management*. – 2019. – Vol. 75(2). – P. 28-35.
- [4] Савченко, Е.А. Комбинированная методика рассеяния света для исследования параметров коллоидов / Е.А. Савченко, Э.К. Непомнящая, Е.Н. Величко // *Сборник трудов международной конференции и молодежной школы «Информационные технологии и нанотехнологии» (ИТНТ)*, 2019. – С. 428-432.
- [5] Liokumovich, L. Signal detection algorithms for interferometric sensors with harmonic phase modulation: distortion analysis and suppression / L. Liokumovich, K. Muravyov, P. Skliarov, N. Ushakov // *Appl. Opt.* – 2018. – Vol. 57. – P. 7127-7134.
- [6] Kotov, O.I. Simulation of a multimode fiber interferometer using averaged characteristics approach / O.I. Kotov, M.A. Bisyarin, I.E. Chapalo, A.V. Petrov // *J. Opt. Soc. Am. B Opt. Phys.* – 2018. – Vol. 35. – P. 1990-1999.
- [7] Nepomnyashchaya, E. Interaction of fullerenol with metals: the research by laser correlation spectroscopy / E. Nepomnyashchaya, E. Savchenko, E. Velichko, E. Aksenov // *SFM: Opt. Tech. in Biop. and Med. XVIII*. – Int. Soc. for Opt. and Phot. – 2017. – Vol. 10336. – P. 103360H.
- [8] Tereshchenko, S. Electrokinetic Potential of Nanorods and Cells in Liquid Dispersions / S. Tereshchenko, P. Shalaev, Y. Masloboev, S. Dolgushin, V. Deshabo, I. Yudin // *Biomed. Eng.* – 2017. – Vol. 50(5). – P. 333-338.

- [9] Nepomnyashchaya, E.K. Investigation of albumin-fullerenol interaction by laser correlation spectroscopy: the algorithm / E.K. Nepomnyashchaya, E.A. Savchenko, E.N. Velichko, E.T. Aksenov // J. of biomed. phot. and Engin . – 2016. – Vol. 2(4). – P.04030.
- [10] Думпис, М.А. Биологическая активность фуллеренов-реалии и перспективы / М.А. Думпис, Д.Н. Николаев, Е.В. Литасова, В.В. Ильин, М.А. Брусина, Л.Б. Пиотровский // Обзоры по клинической фармакологии и лекарственной терапии. – 2018. – Т. 16, № 1.

## Investigation of the fullereneol solution parameters by combined technique based on light scattering

E.A. Savchenko<sup>1</sup>, E.O. Vachugova<sup>1</sup>, E.K. Nepomnyashchaya<sup>1</sup>, E.N. Velichko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Polytechnicheskaya street 29, St. Petersburg, Russia, 195251

**Abstract.** Water-soluble fullerenols are widely used in medicine and pharmacology, since they are well compatible with water, physiological solutions, blood, lymphoma. It is also possible to use them in cosmetology, for example, in working with water and alcohol bases, which will allow creating new medicinal forms. The study of parameters of water-soluble fullerenes such as size, electrophoretic mobility and zeta potential is especially relevant for studying the binding ability, the stability of the solution and the propensity to coagulation. Investigation of fullereneol solutions parameters by dynamic light scattering method is presented. The results of the experimental study by investigation of parameters of fullereneol solutions are discussed.