

УДК 535.37

Т. А. ПАВИЧ¹, С. М. АРАБЕЙ², Р. Т. КУЗНЕЦОВА³, Е. Г. МАРТЬЯНОВА³,
Ю. В. АКСЕНОВА³, Г. В. МАЙЕР³, М. Б. БЕРЕЗИН⁴, К. Н. СОЛОВЬЕВ¹

**ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА МИЦЕЛЛЯРНОГО РАСТВОРА
НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА И СОЛЮБИЛИЗАЦИЮ ПЛЮРОНИКОМ
ПРОИЗВОДНОГО БОРДИФТОРИД-ДИПИРРОЛИЛМЕТЕНА**

¹Институт физики им. Б. И. Степанова НАН Беларуси

²Белорусский государственный аграрный технический университет

³Томский государственный университет, Томск, Россия

⁴Институт химии растворов им Г. А. Крестова РАН, Иваново, Россия

(Поступила в редакцию 12.04.2015)

Введение. Для создания окрашенных функциональных материалов, как правило, красители либо предварительно растворяют в основе материала, либо осуществляют их сорастворение в специфических растворителях с последующей окраской материала. В случае слаборастворимых красителей часто используют плуроники (дифильные соединения), поскольку они образуют стабильные супрамолекулярные ассоциаты с красителями, которые затем непосредственно вводят в объем материала. Плуроники способны самособираться в мицеллы различной морфологии и, например, в водной среде имеют гидрофобное ядро, которое служит полостью для солюбилизации (инкапсулирования) слаборастворимых гидрофобных компонентов (красителей), и гидрофильную оболочку, обеспечивающую водную стабильность [1]. Такой подход инкапсулирования является перспективной и наукоемкой технологией, служащей основой для разработки принципиально новых материалов и биомедицинских препаратов. Плуроники уже нашли применение при разработке систем оптоэлектроники для преобразования света в различных участках спектрального диапазона, светочувствительных сред оптической памяти, устройств для обработки и передачи информации, новых люминесцентных и фотохромных полимерных материалов, лекарственных препаратов для фотодинамической терапии, косметических компонентов и др. [2–7].

Одним из таких дифильных соединений является плуроник F-127 (Пл F-127), представляющий собой амфифильный тройной блок-сополимер. Его строение выражается формулой $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{100}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{65}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{100}\text{H}$, т. е. он состоит из двух симметрично расположенных по краям гидрофильных блоков по 100 мономерных звеньев оксиэтилена, разделенных гидрофобным блоком из 65 звеньев оксипропилена. Различное сродство к воде гидрофобной и гидрофильных частей молекулы придает Пл F-127 в водном растворе свойства поверхностно-активного вещества, т. е. он может быть использован в качестве детергента. Если в растворе есть слабо или плохо растворимые в воде красители (к примеру, плохо растворяющиеся в алкоксисилановой золь-среде), то гидрофобные ядра мицелл Пл F-127 могут служить полостью для инкапсулирования таких красителей и накапливать их в концентрациях, во много раз превышающих растворимость таких веществ в воде. Литературные данные показывают, что плуроники с содержанием гидрофильного блока 50 мас.% и больше обладают более высокой способностью к солюбилизации красителей, чем полимеры, содержащие менее 50 мас.% гидрофильного блока. Для Пл F-127 содержание полиэтиленоксида достигает 70 мас.%, что обосновывает эффективную солюбилизацию водонерастворимых красителей с его использованием.

В настоящей работе спектральным методом выполнены исследования закономерностей взаимодействия тетраметил-дибензил- BF_2 -дипирролилметена $((\text{CH}_2\text{Ph})_2(\text{CH}_3)_4\text{BODIPY (I)}$; структура изображена на рис. 1, *a*) с Пл F-127, т. е. процесса солюбилизации красителя плуроником, в жидких водно-спиртовых растворах, а также коллоидно-химического состояния стабильных супрамолекулярных аддуктов «краситель–плуроник» и других компонентов в образуемой мицеллярной системе. Интерес к данному красителю обусловлен тем, что в этаноле **I** эффективно генерирует излучение с $\lambda = 551$ нм и КПД 56 % [8], а выполненные спектральные исследования нацелены на создание твердотельных силикатных материалов (объемные матрицы, тонкие пленки), окрашенных **I**, как новых лазерно активных сред.

Методика эксперимента. Существует два способа солюбилизации красителей плурониками: 1) растворение красителя в растворителе, смешивающемся с водой, и дальнейшее введение такого раствора в водный раствор плуроника; 2) соразстворение красителя с плуроником в общем легколетучем растворителе, упаривание растворителя и дальнейшее растворение полученных твердофазных аддуктов «краситель–плуроник» в растворителе, который используется на конечной стадии синтеза требуемого материала. Известно, что способ солюбилизации, включающий в себя промежуточное получение твердых аддуктов «краситель–плуроник», позволяет добиться наибольшей степени мономерной формы красителя, что значительно улучшает функциональные свойства создаваемого материала [9].

Начальная серия экспериментов позволила определить соотношение концентраций Пл F-127/**I**, при котором в растворе образуется такое количество мицелл, которого достаточно для полного инкапсулирования молекул **I**. Исследования реализованы на двух сериях растворов, которые приготовлены следующим образом: 20 г Пл F-127 растворены в водно-этанольной смеси как растворителе (97 об.% этанола + 3 об.% дистиллированной воды) и объем такого раствора доведен до 100 мл. Таким образом, получен ~20 мас.% раствор Пл F-127 в водно-этанольной смеси. Далее, путем разбавления 20 мас.% раствора получены растворы Пл F-127 в водно-этанольной смеси с массовой концентрацией 15, 10, 7,5 и 5 %. Параллельно приготовлен насыщенный этанольный раствор **I**. Первая серия растворов (серия *a*) приготовлена путем добавления к растворам с разными концентрациями Пл F-127 и объемами 1 мл каждого по 50 мкл насыщенного этанольного раствора **I**. Вторая серия растворов (серия *b*) – аналогичные растворы с добавкой по 100 мкл насыщенного этанольного раствора **I**. Спектры поглощения растворов двух приготовленных серий были записаны на спектрофотометре Specord UV VIS M-40 с использованием канала сравнения (водно-этанольные растворы Пл F-127 соответствующих концентраций без добавки красителя). На рис. 1, *a* (кривая 1) в качестве примера представлен спектр поглощения **I** в 5 мас.% водно-этанольном растворе Пл F-127, который имеет длинноволновую полосу поглощения при 527 нм.

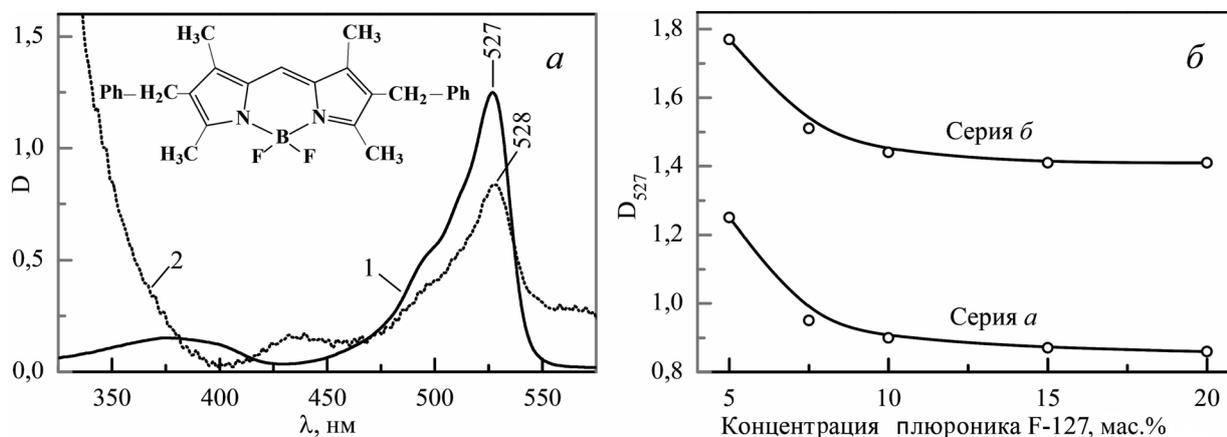


Рис. 1. Спектры поглощения **I** в 5 мас.% водно-этанольном растворе Пл F-127 (кривая 1) и в высушенной твердой фазе (кривая 2) (*a*); зависимость пикового поглощения **I** при 527 нм в водно-этанольных растворах от массовой концентрации Пл F-127 в них (*b*)

Результаты и их обсуждение. Анализ спектров поглощения **I** двух серий показывает, что максимум полосы при 527 нм уменьшается с повышением концентрации Пл F-127. При этом для растворов серии *б* эта полоса незначительно уширена по сравнению с аналогичной полосой для растворов серии *а* (например, для спектра серии *а* с массовой концентрацией 5 % Пл F-127 полуширина полосы составляет $\sim 1100 \text{ см}^{-1}$, а для серии *б* с такой же концентрацией Пл F-127 – $\sim 1400 \text{ см}^{-1}$). Увеличение концентрации Пл F-127 приводит к сужению указанной полосы. Эти данные свидетельствуют об образовании агрегатов молекул **I** при большой концентрации красителя и малой концентрации Пл F-127 в исходных растворах и их разрушении с увеличением концентрации детергента.

Пиковое поглощение **I** при 527 нм в водно-этанольных растворах с ростом в них концентрации Пл F-127 уменьшается (рис. 1, *б*) для обеих изученных серий растворов; начиная с концентрации $\sim 10 \text{ мас.}\%$ Пл F-127 оптическая плотность в максимуме полосы поглощения при 527 нм стабилизируется. Полученные данные свидетельствуют о том, что при концентрациях Пл F-127 10 мас.% (и более) имеет место солиubilизация молекул **I**, введенных в раствор, т. е. при таких условиях для их инкапсулирования образуется достаточное количество мицелл.

Для растворения образованных мицелл (аддукта) «**I** – Пл F-127» в других растворителях исходный водно-этанольный раствор был выпарен (в течение 24 ч при температуре меньше $40 \text{ }^\circ\text{C}$) и получен сухой твердофазный аддукт «**I** – Пл F-127», спектр поглощения которого приведен на рис. 1, *а* (кривая 2). При записи спектра поглощения аддукта канал сравнения не использовался, поскольку твердый образец был практически непрозрачным из-за его аморфной (поликристаллической) структуры, приводящей к сильному рассеянию падающего света. Переход образованных аддуктов в твердую фазу практически не влияет на спектральное положение и форму длинноволновой полосы поглощения **I** – наблюдается лишь ее незначительное батохромное смещение (на $\sim 1 \text{ нм}$). Напротив, слабая полоса поглощения в растворе в области 350–400 нм, соответствующая переходам в высоколежащие синглетные состояния красителя, претерпевает существенное длинноволновое смещение в область 420–440 нм. Такое поведение коротковолновой полосы поглощения подтверждает переход аддукта в твердое состояние.

Далее, высушенные твердофазные аддукты «**I** – Пл F-127», полученные из растворов с разными концентрациями Пл F-127 и разными добавками **I**, были растворены в 1 мл водно-этанольной смеси (50:50 об.%). Намечается использование таких растворов для золь-гель синтеза активированных красителями твердотельных материалов на основе тетраэтоксисилана. Спектры поглощения полученных растворов с использованием канала сравнения (чистая водно-этанольная смесь (50:50 об.%) изображены на рис. 2. Кривые на рис. 2, *а* соответствуют растворам высушенных твердых фаз с исходными объемами жидкой фазы 1 мл, содержащими по 100 мкл насыщенного этанольного раствора **I**, рис. 2, *б* – содержащими по 150 мкл насыщенного этанольного раствора **I**. Серия растворов, содержащих по 150 мкл раствора красителя, была использована с целью изуче-

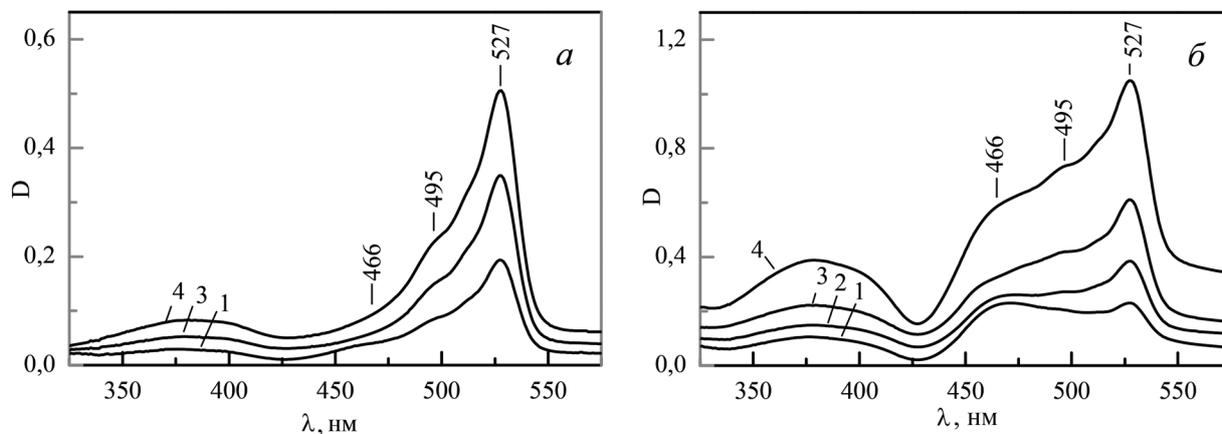


Рис. 2. Спектры поглощения водно-этанольных (50:50 об.%) растворов аддуктов «**I** – Пл F-127», содержащих разные концентрации Пл F-127 (5 (кривые 1), 10 (кривая 2), 15 (кривые 3) и 20 (кривые 4) мас.%) и разные добавки насыщенного этанольного раствора **I** (100 (*а*) и 150 (*б*) мкл)

ния влияния повышения его концентрации на процесс солюбилизации в растворах плуроника. Из спектральных данных следует, что растворы высушенных аддуктов, изначально содержащих по 100 мкл раствора **I** (рис. 2, *a*), имеют спектры мономерной формы **I**. При этом интенсивность длинноволновой полосы поглощения 527 нм возрастает с увеличением концентрации Пл F-127, что антибатно поведению интенсивности аналогичной полосы в спектрах, представленных на рис. 1, *б*. Появление в спектрах поглощения растворов с более высокой концентрацией **I** (рис. 2, *б*) полос при 466 нм и в области 350–400 нм свидетельствует об образовании в растворе ассоциатов молекул красителя. Для этой серии спектров также возрастает интенсивность полосы поглощения при 527 нм с увеличением концентрации Пл F-127. Важно отметить, что относительная доля молекул **I**, соответствующих спектральной форме с полосой поглощения при 466 нм, уменьшается при увеличении концентрации детергента в растворе.

Объяснить наблюдаемые концентрационные эффекты можно влиянием соотношения концентраций красителя и детергента в растворе и изменения компонентного состава растворителя на процесс солюбилизации молекул **I** детергентом Пл F-127, т. е. на формирование мицелл «**I** – Пл F-127». При низкой концентрации Пл F-127 в растворе он существует преимущественно в мономерной форме, не образуя тем самым мицеллы. Поскольку производные бордифторид-дипирролилметена лучше растворяются в этаноле, чем в дистиллированной воде, то для спектров серий *a* и *б*, описанных выше (преобладание этанола в двухкомпонентном растворителе), интенсивность длинноволновой полосы уменьшается с увеличением концентрации Пл F-127 (рис. 1, *б*) вследствие увеличения доли молекул **I**, инкапсулированных детергентом. С увеличением концентрации красителя (серия *б*), часть молекул, находящихся в несолюбилизированном виде (не вошедших в мицеллы), образуют ассоциаты, что является причиной уширения длинноволновой полосы поглощения. Однако, когда соотношение компонент растворителя смещается в сторону увеличения содержания дистиллированной воды (рис. 2), имеет место увеличение интенсивности поглощения при 527 нм водно-спиртового мицеллярного раствора с ростом концентрации Пл F-127 (рис. 2, *a*). Такое поведение можно объяснить преимущественным растворением образованных мицелл Пл F-127 с инкапсулированными молекулами **I** и незначительным растворением «свободных» молекул **I** в этом двухкомпонентном растворителе. Аналогичная ситуация для инкапсулированных молекул **I** имеет место и для серии спектров поглощения более концентрированных растворов (рис. 2, *б*). Появление полосы поглощения ассоциатов **I** в спектрах этой серии при 466 нм обусловлено их лучшей растворимостью в воде, чем мономерных молекул. При этом, как отмечалось выше, доля ассоциированных молекул (по отношению к инкапсулированным) будет уменьшаться с ростом концентрации Пл F-127.

Заключение. Таким образом, в работе с использованием метода солюбилизации получены стабильные водно-спиртовые мицеллярные дисперсные системы «**I** – Пл F-127». Спектральным методом показано, что молекулы **I** в мицеллах Пл F-127 сохраняют спектральные свойства мономерной формы (находятся в наибольшей степени дезагрегации). Полученные системы могут быть использованы при синтезе силикатных материалов оптического назначения, окрашенных красителями, солюбилизированными плуроником.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке БРФФИ (договор № Ф14Р-096) и РФФИ (договор № 14-03-90011-Бел_а).

Литература

1. Hamley I. W. The Physics of Block Copolymers. Oxford University Press, 1998.
2. Schmolka I. R. // J. Biomed. Mater. Res. 1972. Vol. 6, no. 6. P. 571–582.
3. Gombotz W. R., Pettit D. K. // Bioconjugate Chem. 1995. Vol. 6, no. 4. P. 332–351.
4. Das R. K., Kasoju N., Bora U. // Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine. 2010. Vol. 6, P. 153–160.
5. Liu L., Yong K.-T., Roy I. et al. // Theranostics. 2012. Vol. 2, no. 7. P. 705–713.
6. Foster B, Cosgrove T, Hammouda B. // Langmuir. 2009. Vol. 25, no. 12. P. 6760–6766.
7. Demina T., Grozdova I., Krylova O. et al. // Biochemistry. 2005. Vol. 44, no. 10. P. 4042–4054.
8. Кузнецова П. Т., Аксенова Ю. В., Солодова Т. А. и др. // Оптика и спектроскопия. 2013. Т. 115, № 5. С. 797–806.
9. Аксенова Н. А. Особенности функциональных свойств солюбилизированных плуроником фотоактивных соединений, введенных в полимерные матрицы: автореф. дис. канд. хим. наук. М., 2010.

*T. A. PAVICH, S. M. ARABEI, R. T. KUZNETSOVA, E. G. MARTIANOVA, Y. V. AKSENOVA,
G. V. MAYER, M. B. BEREZIN, K. N. SOLOVYOV*

**INFLUENCE OF COMPONENT PROPORTIONS OF MICELLAR SOLUTIONS
ON THE SPECTRAL PROPERTIES AND SOLUBILIZATION BY PLURONIC
OF A BORONDIFLUORIDE DIPYRRROMETHENE DERIVATIVE**

Summary

It has been shown by a spectral method that the efficiency of solubilization of a borondifluoride dipyrromethene derivative by Pluronic F-127 in mixed systems depends on the proportions of mass concentrations of the dye and Pluronic in an initial liquid solution. It has been established that the values of the Pluronic F-127 concentration, at which the micelles solubilizing the dye are efficiently formed, exceed 10 % (mass). The analysis of spectral characteristics of the solution of the "dye – Pluronic" adducts has shown that the dye under study exists in the Pluronic micelles in the highest degree of disaggregation manifesting the spectral characteristics of monomeric form.