

Введение Поли-N-винилпирролидон (PVP) – биосовместимый полимер, широко используемый для биофизических целей [1] и в медицинской практике [2]. Ранее в экспериментах по изучению устойчивости к действию света хлорофилла и синтетических тетрапирролов, находящихся в комплексах с PVP (~10-5 моль/л тетрапиррола в 10%-ном водном растворе PVP), мы обнаружили, что добавление к реакционным растворам пероксида водорода приводило не к ускорению фотодеструкции пигментов, как можно было ожидать, а к ее замедлению приблизительно вдвое [3]. Для объяснения аномального эффекта стабилизации тетрапирролов в комплексах с PVP и пероксидом водорода мы высказали предположение, что молекулы H₂O₂ или цепочки этих молекул, связываясь посредством водородных связей с макромолекулами PVP, «сшивают» полимерную цепь, повышая жесткость ее конформации, так, что тетрапиррольные металлокомплексы оказываются стерически недоступными для взаимодействия с окислителем (кислородом или пероксидом водорода). Об уникальной способности PVP связывать пероксид водорода до 50-60% по массе хорошо известно [4], хотя механизм связывания H₂O₂ с PVP не вполне ясен. Предполагается, что в комплексах с PVP молекулы H₂O₂ образуют ассоциаты типа цепей, в которых каждая последующая молекула связана с предыдущей двумя эквивалентными водородными связями, причем присоединение второй и последующих молекул энергетически более выгодно, чем первой [4]. В настоящей работе рассмотрено связывание PVP и H₂O₂ методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии с привлечением квантово-химических расчетов. Экспериментальная часть и квантово-химические расчеты в работе использовали поперечно-сшитый поли-N-винилпирролидон (Sigma), пероксид водорода (Реахим), дистиллированную воду. К образцам PVP массой 0,2 г добавляли 1 мл водного раствора H₂O₂ (4-40% масс.) или 1 мл воды и оставляли на воздухе в течение 20 сут при температуре 22-24 0С. Полученные сухие образцы анализировали методами дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии на приборе NETZSCH STA 409 с использованием тигля из Al₂O₃ и гелия. Квантово-химические расчеты были выполнены в программе Gaussian 03 [5] в базисе 6-31 G** методом функционала плотности с использованием обменно-корреляционного потенциала PBE1PBE. Результаты и обсуждение Образцы поперечно-сшитого PVP после пропитки водными растворами H₂O₂ от 4 до 40% масс. и длительного выдерживания на воздухе не содержали связанной воды, но продолжали удерживать H₂O₂. В зависимости от количества введенного H₂O₂ его десорбция происходила при температуре от 94,7 до 110,0 0С (рис. 1). По данным хроматомасс-спектрометрии отрыв H₂O₂ сопровождается разложением на кислород и воду. Таким образом, H₂O₂ образует с PVP устойчивые комплексы, структура которых зависит от соотношения компонентов. Для выяснение деталей взаимодействия PVP и H₂O₂ мы выполнили серию квантово-химических

расчетов. В качестве модели мы использовали системы N-винилпирролидон – пероксид водорода и N-винилпирролидон – вода. Результаты расчетов выявили ряд интересных особенностей взаимодействия. Рис. 1 - Интегральные кривые потери веса образцов поперечно-сшитого PVP, содержащих 40% (верх) и 4% (низ) H₂O₂, при нагревании. Вокруг молекулы N-винилпирролидона (VP) существует несколько локальных минимумов энергии системы VP-H₂O₂: Энергии связи ΔE этих систем составляют 12,5, 3,0, 11,5, 3,1, 11,7, 12,0, 11,2, 10,9 ккал/моль соответственно. Также вокруг молекулы VP существует несколько локальных минимумов энергии системы VP-H₂O: Значения ΔE для этих систем соответственно составляют 10,2, 9,7, 2,8, 5,6 ккал/моль. Таким образом, наиболее глубокий минимум энергии системы VP-H₂O₂ расположен в окрестности атома кислорода молекулы VP (ΔE = 12,5 ккал/моль), там же расположен и самый глубокий минимум энергии системы VP-H₂O (ΔE = 10,2 ккал/моль). Кроме того, расчеты показали, что для системы VP-H₂O имеется локальный минимум вблизи атома азота (энергия связи 5,6 ккал/моль), в то время как для VP-H₂O₂ такого минимума нет. Как молекулы воды, так и молекулы H₂O₂ стремятся образовать вокруг молекулы VP кластер, то есть окружить ее со всех сторон. Однако пространственное распределение молекул в этом ассоциате весьма неоднородно. Плотность молекул как пероксида, так и воды наиболее велика в окрестности атома кислорода. Молекулы воды с повышенной плотностью располагаются также и около атома азота.

Зависимости $E_{св}$, где N – количество молекул H₂O или H₂O₂, для пероксида и воды показаны на рис. 2. Рис. 2 - Зависимость энергии связи от количества молекул H₂O₂ (кружки) и воды (квадраты). Сплошная и штриховая линии соответствуют линейным аппроксимациям полученных зависимостей. Линейная цепочка молекул H₂O₂, присоединенная к молекуле VP в месте расположения глобального минимума энергии системы VP-1×H₂O₂, рассмотренная в работе [1], соответствует локальному минимуму энергии системы VP-N×H₂O₂, причем энергия связи линейной системы меньше, чем каплеобразной (для системы VP-8×H₂O₂ – 108,0 против 124,7 ккал/моль). Молекулы H₂O₂ можно выстроить в цепочку несколькими разными способами. Мы рассмотрели два из них.

Схематично комплексы VP с цепочкой первого типа (слева и справа показаны конфигурации до и после оптимизации геометрии соответственно) из 8 молекул H₂O₂ выглядят следующим образом: Иначе устроены комплексы VP с цепочкой второго типа из 8 молекул H₂O₂: Как видно, обе цепочки в процессе оптимизации несколько изменили свою ориентацию, но остались линейными. На рис. 3 в зависимости от N показана разность энергий связи для двух рассмотренных типов цепочек, где $E_{св}$. Рис. 3 - Изменение энергии связи при увеличении размера кластера: ○ - комплекс VP и цепочка H₂O₂ первого типа, □ - комплекс VP и цепочка H₂O₂ второго типа, Δ - комплекс H₂O₂ и цепочка H₂O₂ первого типа. Для сравнения приведена такая же зависимость для первого типа

цепочки в случае, когда молекула VP заменена молекулой H₂O₂. Из вида графика на рис. 3 можно сделать вывод, что только 2-3 молекулы H₂O₂ непосредственно ощущают влияние молекулы VP и могут быть ею связаны. Можно оценить массовый коэффициент K связывания перекиси водорода в случаях присоединения к каждой молекуле VP двух или трех молекул H₂O₂: . Имеем , . Отсюда , . Эти оценки хорошо согласуются с имеющейся информацией, в соответствии с которой PVP способен связывать пероксид водорода до 50-60% по массе [3]. Дальнейший интерес будет представлять рассмотрение взаимодействия олигомерной цепи, образованной N-винилпирролидоном, с пероксидом водорода, а также расчеты параметров тройных систем олигомерный N-винилпирролидон - тетрапиррол - пероксид водорода. Полученные результаты согласуются с тем, что PVP образует прочные комплексы с H₂O₂, причем связанные молекулы H₂O₂ могут быть выстроены в цепочки из 2-3 звеньев и, вероятно, служить своеобразными сшивками полимерной цепи. Предварительно координированные с PVP молекулы тетрапирролов, таким образом, действительно могут испытывать стерические затруднения для химических взаимодействий. Благодарим д.х.н. А.Н. Стрелецкого за помощь в проведении хроматомасс-спектрометрических измерений