

УДК 541(49+64)

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСЫ ФУЛЛЕРЕНА C_{60} С ПОЛИ-*N*-ВИНИЛПИРРОЛИДОНОМ

© 1998 г. Л. В. Виноградова, Е. Ю. Меленевская, А. С. Хачатуров,
Е. Е. Кевер, Л. С. Литвинова, А. В. Новокрещенова, М. А. Сушко,
С. И. Кленин, В. Н. Згонник

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

Поступила в редакцию 05.03.98 г.
Принята в печать 03.06.98 г.

Методами ВЭЖХ, ТСХ, УФ-спектроскопии, а также спектроскопии ЯМР ^1H и ЯМР ^{13}C , вискозиметрии и поступательной диффузии изучено взаимодействие фуллерена C_{60} с поли-*N*-венилпирролидоном в двух системах в смеси из индивидуальных компонентов и фуллеренсодержащем сополимере. Установлено образование между компонентами достаточно прочных комплексов донорно-акцепторного типа. Комплексообразование сопровождается локальным изменением конформации полимерной цепи, в результате которого во взаимодействии с фуллереном принимают участие несколько звеньев цепи. Методом светорассеяния показано, что в разбавленных водных растворах за счет организующего воздействия фуллерена возникают флуктуационные ассоциативные образования с участием растворителя.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно возрос интерес к фуллеренсодержащим полимерам (ФСП). Введение фуллерена C_{60} в состав полимера приводит к изменению его растворимости [1–3], механизма термодеструкции [4–7], закономерностей перехода из одного фазового состояния в другое [8]. Такие полимеры проявляют нелинейные оптические свойства [9], будучи добавленными к смазочным материалам, они снижают коэффициент трения [10], обнаруживают биологическую активность [11]. Эти особенности определяются не только составом и структурой ФСП, но и рядом других факторов, к важнейшим из которых относится характер взаимодействия фуллерена с полимерными цепями. В системах, где C_{60} не связан с полимером ковалентными связями (комpleксы, композиции), взаимодействие C_{60} с полимерными цепями может быть определяющим. Исследование природы этого взаимодействия представляет значительный интерес для понимания особенностей поведения ФСП.

В настоящей работе изучена природа взаимодействия фуллерена C_{60} с полимерными цепями в двух системах: композиции гомо-поли-*N*-венилпирролидон– C_{60} и в специально синтезированном сополимере C_{60} с поли-*N*-венилпирролидоном. Для исследования были использованы хроматографические методы (ВЭЖХ и ТСХ), УФ- и ЯМР-спектроскопия, вискозиметрия, светорассеяние и метод поступательной диффузии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители (бензол, толуол) и мономер *N*-венилпирролидон очищали в соответствии с методиками, описанными в работах [12, 13]. Фуллерен с содержанием C_{60} 98% вакуумировали в цельнопаянных стеклянных системах (10^{-6} мм рт. ст.) при 100°C. Растворы C_{60} в толуоле готовили в соответствии с методикой [13]. Композиции фуллера с гомо-поли-*N*-венилпирролидоном (ПВП, "Serva", $M \sim 10^4$) получали по методике [14]. Синтез фуллеренсодержащих поли-*N*-венилпирролидонов (ФПВП) осуществляли методом свободно-радикальной сополимеризации по методике [3]. Мономер использовали в виде раствора в толуоле. В качестве инициатора применяли ДАК.

Обогащенную фуллереном фракцию выделяли экстракцией толуолом.

ТСХ-анализ ФПВП и комплексов проводили по известным методикам [15, 16]. Элюентами служили специально подобранные смеси растворителей. ВЭЖХ-анализ осуществляли на микроколоночном хроматографе ХЖ-1309 с рефрактометрическим (НТО РАН) [17, 18] и фотометрическим детектором, селективным для фуллерена, используя в качестве сорбента ультрастирогель 1000 и элюента – хлороформ. Молекулярную массу ФПВП оценивали в соответствии с калибровкой по реферным образцам ПВП.

УФ-спектры записывали на приборе "Specord M-40" (Carl Zeiss, Jena) в воде и в хлороформе. Спектры ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C измеряли на ЯМР-спектрометре высокого разрешения "Bruker AM-500" с рабочей частотой 500 и 125 МГц. Растворы образцов в D₂O и CDCl₃ помещали в ампулы диаметром 5 мм. Спектры с числом накоплений до 7 × 10³ снимали при комнатной температуре с задержкой 20 с. Отнесение сигналов проводили в соответствии с каталогами хим. сдвигов ЯМР. Для дополнительного редактирования спектров ЯМР углерода применяли методики DEPT.

Коэффициенты поступательной диффузии D₀ определяли с помощью диффузационной установки с поляризационно-интерферометрической системой. Значения D₀ вычисляли из наклона линейной зависимости дисперсии диффузационной границы от времени [19]. Вязкость растворов полимеров в толуоле определяли в вискозиметре Оствальда. Исследование светорассеяния проводили с помощью фотогониодиффузометра "Софика" (длина волны падающего вертикально поляризованного света с λ = 546 нм) под углом рассеяния θ = 90°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из наиболее ярких примеров проявления взаимодействия фуллерена C₆₀ с полимерными цепями является переход не растворимого в воде фуллерена в водорастворимое состояние путем образования комплексов с некоторыми водорастворимыми соединениями. В литературе уже опубликованы данные об образовании водорастворимых комплексов C₆₀ с ПВП [14] и декстратном [20], однако эти сведения ограничиваются в основном констатацией существования таких комплексов. Принимая во внимание перспективность практического использования водорастворимых композиций (комплексов) фуллерена C₆₀, в настоящей работе мы исследовали природу взаимодействия C₆₀ с ПВП на двух объектах – ком-

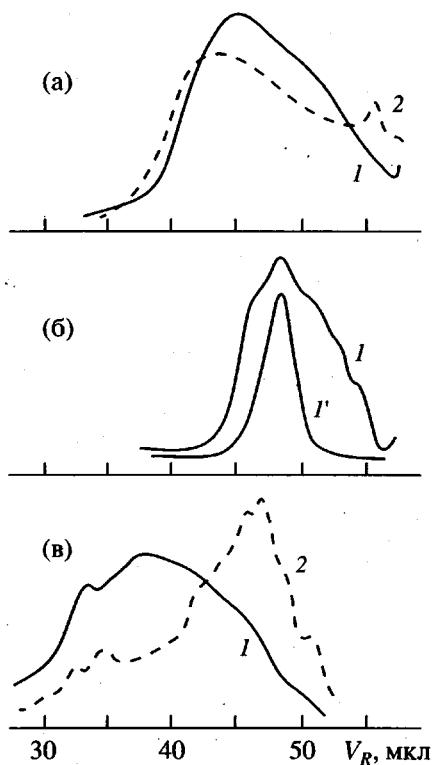


Рис. 1. ВЭЖХ-хроматограммы комплекса гомо-ПВП ("Serva", $M = 10^4$) с C₆₀ (а), низкомолекулярного ФПВП и выделенной из него фракции, обогащенной фуллереном (б), высокомолекулярного ФПВП ($M = 4 \times 10^4$) (в). 1, 1' – рефрактометрическое детектирование, 2 – фотометрическое, $\lambda = 260$ нм.

плексе C₆₀ с гомо-ПВП, приготовленном из индивидуальных компонентов, и сополимере ФПВП. Комплекс C₆₀ с гомо-ПВП представляет собой механическую смесь компонентов. В такой смеси переход C₆₀ в водный раствор может осуществляться только за счет межмолекулярного взаимодействия C₆₀ с водорастворимым полимером. В макромолекуле ФПВП фуллерен C₆₀ соединен с полимерными цепями ковалентными связями, и растворимость в воде таких полимеров обусловлена растворимостью цепей ПВП. Задачи, которые предстояло решить, заключались прежде всего в выяснении закономерностей и особенностей комплексообразования в указанных двух принципиально различных системах и изучении их характеристик в растворах.

Комpleксы фуллерена с гомо-поли-N-винилпирролидоном

На рис. 1 представлены ВЭЖХ-хроматограммы комплекса гомо-ПВП с C₆₀, полученные при

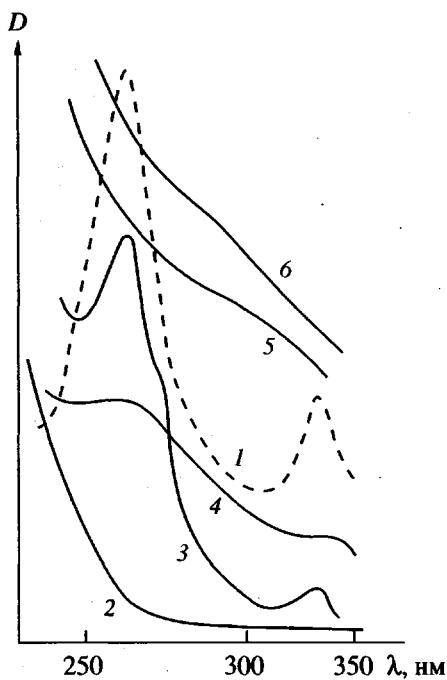


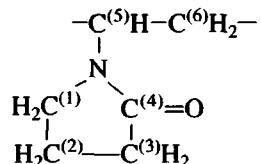
Рис. 2. УФ-спектры фуллерена C_{60} в хлороформе (1), гомо-ПВП в воде (2), комплекса гомо-ПВП с C_{60} в хлороформе (3) и в воде (4), а также ПВП в хлороформе (5) и в воде (6).

использовании двух детекторов – рефрактометрического и фотометрического, селективного для фуллерена ($\lambda = 260$ нм). Из них следует, что все полимерные фракции содержат фуллерен. Это свидетельствует о том, что полимер и C_{60} связаны в единую систему за счет межмолекулярных взаимодействий между компонентами. Поскольку хроматографирование происходит в динамическом режиме с использованием полярного элюента ($CHCl_3$), способного влиять на равновесие комплекс–исходные компоненты, часть фуллерена выбывает из состава комплекса, однако содержание C_{60} в полимере остается достаточно высоким. Поэтому следует полагать, что образующиеся комплексы обладают сравнительно высокой прочностью. О высокой прочности комплекса свидетельствуют также данные ТСХ. Так, комплекс, адсорбированный на силикагеле, полностью разделить на индивидуальные компоненты не удается даже при многократном элюировании гексаном.

Электронная структура фуллерена, входящего в состав комплекса, претерпевает определенные изменения. Это видно из сопоставления УФ-спектров комплекса и свободного фуллерена (рис. 2). Из приведенных данных следует, что положение максимумов поглощения в спектрах комплекса

($\lambda = 258$ и 330 нм) в хлороформе практически совпадает с характеристиками свободного C_{60} в том же растворителе, однако наблюдается значительное снижение коэффициента экстинкции. Такие изменения становятся еще более существенными при замене растворителя. В спектре водного раствора комплекса интенсивность соответствующих максимумов значительно ниже, чем в спектрах комплекса в хлороформе. Наряду с этим происходит заметное смещение максимумов в длинноволновую область ($\lambda = 259$ и 340 нм). Очевидно, молекулы воды также принимают участие в комплексообразовании, и это приводит к дополнительному воздействию на π -электронную систему фуллерена.

Для получения конкретных данных об изменениях, происходящих во фрагментах цепей ПВП, непосредственно участвующих в процессах комплексообразования с C_{60} , были получены спектры ЯМР ^{13}C комплексов в D_2O и сопоставлены со спектрами для гомо-ПВП (рис. 3). Отнесение сигналов атомов углерода в фрагментах цепи ПВП в спектрах гомо-ПВП и комплекса дано в табл. 1. Нумерация атомов углерода в звене цепи ПВП представлена ниже.



Из приведенных данных (рис. 3, табл. 1) видно, что спектр ЯМР ^{13}C поли-N-винилпирролидона в комплексе претерпевает заметные изменения, наиболее сильные – в областях сигналов углеродных атомов $C^{(1)}$, $C^{(4)}$ и $C^{(5)}$, связанных с атомом азота гетероцикла, что свидетельствует о существенном изменении электронного состояния указанных углеродных атомов при взаимодействии звеньев ПВП с C_{60} . В спектрах это отражается в появлении в области слабых полей новых сигналов, относящихся к соответствующим углеродным атомам $C^{(1)}$ и $C^{(4)}$, и существенным изменением соотношения интенсивностей компонентов сигнала атома углерода $C^{(5)}$ (табл. 1). При образовании комплекса происходит изменение электронного состояния атомов углерода, более удаленных от атома азота, но оно существенно слабее. Так, вид группы линий углеродного атома

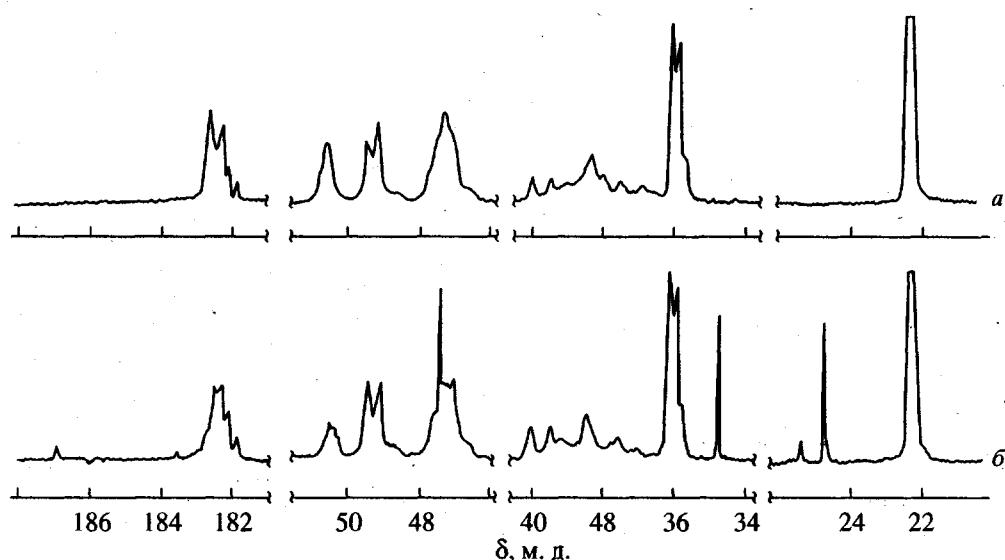


Рис. 3. Спектры ЯМР ¹³C (125 МГц, D₂O) образцов гомо-ПВП (а) и его комплекса с C₆₀ (б).

C⁽⁶⁾ в диапазоне 37.0–40.2 м. д. для гомо-ПВП и комплекса существенно различается, а соотношение интенсивностей двух основных сигналов 40.01 и 39.48 изменяется от 1 : 1 до 1 : 0.6 соответственно. Сигнал углеродного атома C⁽²⁾ лишь незначительно смещается, а в области сигналов атома уг-

лерода C⁽³⁾ возникает новый узкий сигнал при 34.76 д. (табл. 1).

Процесс комплексообразования сопровождается также локальным изменением конформации цепи. Это следует в первую очередь из появления в спектре комплекса нового сигнала при 186.87 м. д.

Таблица 1. Хим. сдвиги сигналов ЯМР ¹³C гомо-ПВП и его комплекса с C₆₀ в D₂O

| Образец | Хим. сдвиги δ(м. д.) различных сигналов | | | | | |
|--------------------------------|---|---------------------------------|---------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------|
| | C ⁽¹⁾ H ₂ | C ⁽²⁾ H ₂ | C ⁽³⁾ H ₂ | C ^{(4)=O} | C ⁽⁵⁾ H | C ⁽⁶⁾ H ₂ |
| Гомо-ПВП | 47.24 | 22.32 | 38.33 | 182.49 | 50.53 | 39.95 |
| | | | 36.08 | 182.21 | 49.37 | 39.49 |
| | | | 35.89 | 182.06 | 49.08 | 39.17 |
| | | | | 181.81 | | 38.33 |
| | | | | | | 37.50 |
| | | | | | | 37.00 |
| Комплекс ПВП с C ₆₀ | 47.23 | 22.35 | 38.48 | 182.49 | 50.53↓ | 40.01↑ |
| | <u>47.44</u> | | 36.08 | 182.20↑ | 49.37↑ | 39.49↑ |
| | <u>47.05</u> | | 35.89 | 182.10↑ | 49.08↓ | 39.17 |
| | | | <u>34.76</u> | 181.87↑ | | 38.48 |
| | | | | <u>182.30</u> | | 37.00 |
| | | | | <u>186.87</u> | | |

Примечание. Подчеркнуты новые сигналы. Стрелками вверх и вниз отмечены сигналы, интенсивность которых повышается или понижается соответственно.

Таблица 2. Химические сдвиги сигналов ЯМР ^1H гомо-ПВП и его комплекса с C_{60} в D_2O

| Образец | Хим. сдвиги δ (м. д.) различных сигналов | | | | |
|----------|---|----------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| | $\text{C}^{(1)}\text{H}_2$ | $\text{C}^{(2)}\text{H}_2$ | $\text{C}^{(3)}\text{H}_2$ | $\text{C}^{(5)}\text{H}$ | $\text{C}^{(6)}\text{H}_2$ |
| Гомо-ПВП | 3.16 | 1.97 | 2.16; 2.26 | 3.49; 3.63 | 1.60; 1.44 |
| Комплекс | 3.13 | 1.95 | 2.14; 2.27 | 3.48; 3.62 | 1.56; 1.41 |

и перераспределения интенсивностей в группе сигналов, отвечающим атомам углерода карбонильной группы $\text{C}^{(4)}$, в пользу срединных компонент (рис. 3). По-видимому, локальное изменение конформации цепи ПВП (образование петли вокруг молекулы C_{60} не приводящее к изменению конформации цепи в целом) является необходимым условием ее наиболее эффективного взаимодействия с C_{60} при образовании комплекса. В результате такой подстройки к C_{60} в процессе комплексообразования могут участвовать одновременно несколько звеньев полимерной цепи. Это подтверждается анализом группы сигналов в спектре ЯМР ^{13}C углеродного атома карбонильной группы $\text{C}^{(4)}$ (рис. 3). Так, появившийся в спектре новый сигнал при 186.87 м. д. смещен относительно центра группы линий $\text{C}^{(4)}$ на ~ 4 м. д. Интенсивность этого сигнала составляет около 2% от общей площади сигналов карбонильного углерода. Учитывая соотношение, связывающее смещение в 100 м. д. с переносом электронной плотности, соответствующей одному электрону, можно оценить по наблюдаемому смещению переноса электронной плотности с одной карбонильной группы. Эта величина составляет $\sim 4\%$ плотности одного электрона. Изменение конформации ПВП-цепи при комплексообразовании предусма-

тряивает участие во взаимодействии с C_{60} нескольких карбонильных групп. Интенсивность сигнала при 186.87 м. д. свидетельствует о том, что в комплексообразовании участвует по крайней мере две карбонильные группы, которые оказывают наиболее сильное воздействие на электронную систему фуллерена. Влияние других групп $\text{C}=\text{O}$, по-видимому, более слабое, но вполне ощутимое. Таким образом, суммарный перенос электронной плотности на молекулу фуллера может составить более 8%. Учитывая, что в комплексообразовании принимает участие также неподеленная электронная пара атома азота в гетероцикле звена ПВП, можно допустить, что доля электронной плотности, перераспределяющаяся на молекулу фуллера, еще больше.

Выводы о локальном изменении конформации цепи полимера в комплексе можно сделать при сопоставлении спектров ЯМР ^1H комплекса и гомо-ПВП в D_2O . Отнесение сигналов протонов в звене ПВП представлено в табл. 2. Как следует из этих данных, спектры протонов в группах $(-\text{C}^{(3)}\text{H}_2-)$, $(-\text{C}^{(5)}\text{H}-)$ и $(-\text{C}^{(6)}\text{H}_2-)$ представлены парами сигналов, положение которых практически совпадает в спектрах гомополимера и комплекса, однако в спектре комплекса соотношение площадей под высокопольным и низкопольным сигналами для второй и третьей из указанных групп существенно изменяется в пользу высокопольного. Так, доля высокопольного сигнала увеличивается примерно одинаково от 0.63 до 0.74 для протонов группы $(-\text{C}^{(5)}\text{H}-)$ и от 0.62 до 0.71 для протонов группы $(-\text{C}^{(6)}\text{H}_2-)$. Это указывает на определенную закономерность, связанную, по нашему мнению, с локальной конформационной перестройкой цепей ПВП при образовании комплексов.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что взаимодействие C_{60} с цепями ПВП имеет донорно-акцепторную природу и достаточно велико для образования прочных комплексов, обеспечивающих удерживание фуллера в воде.

При исследовании комплексов C_{60} с ПВП методом светорассеяния был установлен необычный ход концентрационной зависимости величины, обратной интенсивности светорассеяния cH/J , где c – концентрация, H – константа Дебая. На кривой $cH/J-c$ в области концентрации 0.14 г/дл отмечен излом (рис. 4). Экстраполяция участка кривой к нулевой концентрации для области концентраций выше 0.14 г/дл дает значения $M_w(LS) = \infty$. В области концентраций ниже 0.14 г/дл ход кривой носит нормальный характер, однако оценка $M_w(LS)$ по этому участку зависимости приводит к значению $M_w(LS) = 4.6 \times 10^6$, что на

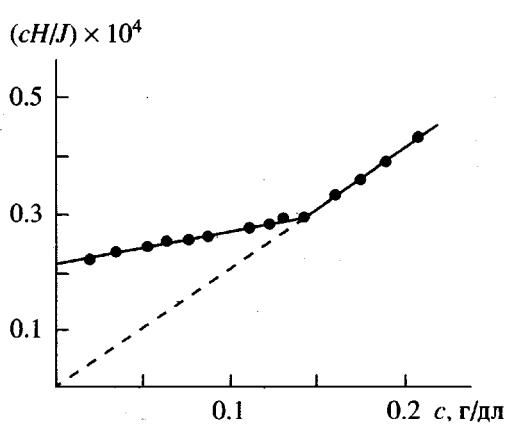


Рис. 4. Зависимость величины обратной интенсивности светорассеяния cH/J от концентрации c комплекса гомо-ПВП с C_{60} в воде.

2 порядка превышает ММ гомо-ПВП ($M \sim 10^4$), использованного для приготовления комплекса. При этом величина ММ для комплекса, оцененная вискозиметрически, составляет $M_\eta = 10140$, что совпадает с ММ гомо-ПВП. Не изменяются молекулярно-массовые характеристики полимера в составе комплекса и при изучении его методом поступательной диффузии. Так, коэффициент диффузии $D_0 = 1.21 \times 10^{-6}$ см²/с, характеризующий гомо-ПВП, весьма близок аналогичной характеристике, полученной для комплекса ($D_0 = 1.10 \times 10^{-6}$ см²/с).

Ранее подобный необычный ход зависимости $cH/J - c$ был установлен нами для растворов фуллеренсодержащего звездообразного ПС, в составе которого C₆₀ ковалентно связан с несколькими цепями полимера [21, 22], однако в последнем случае расхождение в оценке ММ, сделанной методом светорассеяния и динамическими методами (седиментационно-диффузионный анализ, ВЭЖХ), составляло величину менее одного порядка. Такое аномальное поведение было объяснено способностью фуллеренсодержащего ПС организовывать флуктуационные ассоциативные образования за счет организующего воздействия на систему молекул фуллерена, служащих центрами звездообразных макромолекул.

По-видимому, в случае комплексов гомо-ПВП с C₆₀ также имеет место аномально сильное взаимодействие между макромолекулами, фуллереном и растворителем (водой), настолько ограничивающее флуктуационную подвижность макромолекул ПВП, что при концентрации выше 0.14 г/дл происходит структурирование раствора. При разбавлении системы имеет место частичное разрушение элементов структуры раствора. Тогда уже становится возможной оценка $M_w(LS)$, однако полученная величина может характеризовать не агрегаты в обычном понимании этого термина, а фрагменты разрушающегося континуума. В динамических условиях (вискозиметрия, эксклюзационный режим хроматографии и т.п.) такого рода структурирование не обнаруживается.

Фуллеренсодержащие поли-N-винилпирролидоны

При исследовании фуллеренсодержащих полимеров предстояло решить вопрос о возможности существования такого же типа взаимодействия между фуллереном и ковалентно связанными с ним ПВП-цепями, которое обнаружено при изучении комплексов гомо-ПВП с C₆₀. С этой целью были исследованы УФ- и ЯМР-спектры ФПВП.

УФ-спектры ФПВП в воде и хлороформе представлены широкими размытыми максимумами низкой интенсивности при $\lambda = 258$ и 320 нм (рис. 2). Это свидетельствует о существенном искажении π-электронной системы C₆₀ при образовании ковалентных связей.

Анализ ЯМР ¹³C-спектров ФПВП в CDCl₃, подтверждающий образование сополимерного продукта C₆₀ с ПВП, проведен нами в работе [3]. Для этих исследований был синтезирован низкомолекулярный ФПВП, из которого для спектроскопических исследований была выделена обогащенная фуллереном фракция с $M \sim 1.5 \times 10^3$ (рис. 1). Это позволило улучшить возможности регистрации и интерпретации спектра. На основании полученных данных было установлено, что при образовании ФПВП по механизму свободнорадикальной сополимеризации в значительной степени нарушается симметрия молекулы фуллера, о чем свидетельствует появление набора широких сигналов в диапазоне 155–135 м. д. Наиболее интенсивный максимум при 145.22 м. д. соответствует атомам углерода фуллерена, имеющего ковалентные связи с полимерными цепями и фрагментами инициатора. Спектр ФПВП характеризуется также появлением новых сигналов метиленового ($-C^{(1)}H_2-$), карбонильного ($-C^{(4)}=O$) и метинового ($-C^{(5)}H-$) атомов углерода, непосредственно связанных с атомом азота в звене цепи. Необычно сильное уширение сигналов углеродных атомов в группах ($-C^{(1)}H_2-$) и ($-C^{(5)}H-$) также, по-видимому, является следствием электронного взаимодействия C₆₀ с непосредственно связанными с молекулой фуллерена звеньями ПВП-цепей. Дополнительные сведения, подтверждающие донорно-акцепторный характер этого взаимодействия, были получены при сопоставлении спектров ЯМР ¹H фракции ФПВП с $M \sim 1.5 \times 10^3$ и гомо-ПВП в CDCl₃ (рис. 5). Отнесение сигналов протонов представлено в табл. 3. Из полученных данных следует, что сигналы всех протонов в спектре ФПВП значительно уширяются, а линии протонов групп ($-C^{(1)}H_2-$) и ($-C^{(5)}H-$) смещаются в область сильных полей. Для количественной оценки изменений, происходящих в спектрах ФПВП, мы сравнили площади сигналов протонов отдельных групп S₁ ($-C^{(1)}H_2-$), S₂ ($-C^{(2)}H_2-$), S₃ ($-C^{(3)}H_2-$), S₅ ($-C^{(5)}H-$) и S₆ ($-C^{(6)}H_2-$) в спектрах гомо-ПВП и ФПВП с учетом веса каждого сигнала. Отношение суммы площадей сигналов протонов, претерпевающих при комплексообразовании наибольшие изменения (S₁ + S₅), к сумме площадей сигналов остальных протонов (S₂ + S₃ + S₆) для гомо-ПВП составило 0.5, что отвечает исходным долям протонов в звене ПВП. Напротив, для ФПВП данное соотношение оказалось равным

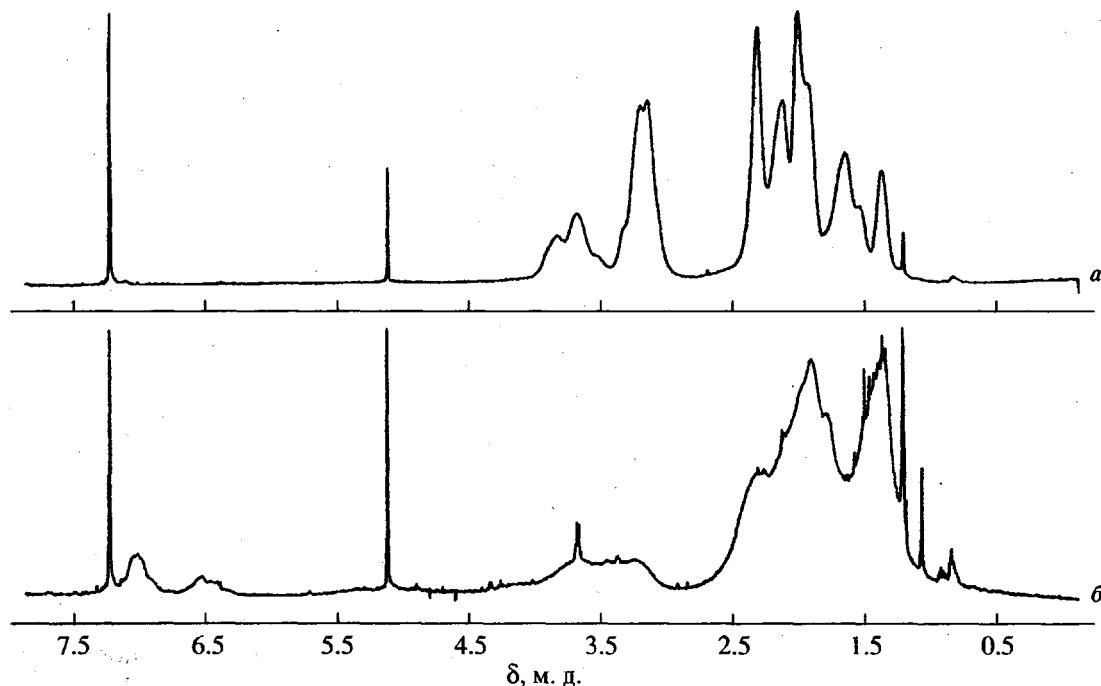


Рис. 5. Спектры ЯМР ^1H (500 МГц, CDCl_3) гомо-ПВП (а) и обогащенной фуллереном фракции ФПВП (б).

0.17. Это свидетельствует о том, что именно протоны в группах $(-\text{C}^{(1)}\text{H}_2-)$ и $(-\text{C}^{(5)}\text{H}-)$ вносят основной вклад во взаимодействие звена ПВП с π -электронной системой фуллерена. По величине 0.17 можно приблизительно оценить число звеньев ПВП-цепи с $M \sim 1.5 \times 10^3$, участвующих во взаимодействии с молекулой C_{60} . Простой расчет приводит к выводу, что по крайней мере половина из пятнадцати звеньев макромолекулы, ковалентно присоединенной к молекуле фуллерена, принимает участие в комплексообразовании. На основании этих результатов можно утверждать, что в исследуемой системе осуществляется комплексообразование, преимущественно внутримолекулярного типа.

С целью выявления способности ФПВП к образованию флуктуационных ассоциативных образований растворы полимеров были изучены методами светорассеяния, вискозиметрии и поступательной диффузии. Исследования выполнены с использованием высокомолекулярного образца ФПВП ($M = 4 \times 10^4$) в двух растворителях – этаноле и воде (ВЭЖХ-хроматограмма представлена на рис. 1). По данным светорассеяния, в этаноле (в интервале концентраций 0.06–0.09 г/дл) была определена средневесовая молекулярная масса $M_w(LS) = 4 \times 10^4$ ФПВП и измерена его характеристическая вязкость $[\eta] = 0.28$ дл/г. В соответствии с зависимостью типа Марка–Куна–Хаувинка $M_w = f[\eta]$ для гомополимеров ПВП [23], полученное значение характеристической вязкости

Таблица 3. Химические сдвиги сигналов ЯМР ^1H гомо-ПВП и ФПВП в CDCl_3

| Образец | Хим. сдвиги δ (м. д.) различных сигналов | | | | |
|----------|---|----------------------------|----------------------------|--------------------------|----------------------------|
| | $\text{C}^{(1)}\text{H}_2$ | $\text{C}^{(2)}\text{H}_2$ | $\text{C}^{(3)}\text{H}_2$ | $\text{C}^{(5)}\text{H}$ | $\text{C}^{(6)}\text{H}_2$ |
| Гомо-ПВП | 2.90, 2.80 | 1.50 | 1.55, 1.80 | 3.50, 3.30 | 1.10, 1.05 |
| | 2.70 | 1.40 | | 3.10 | 0.80 |
| ФПВП | 3.60–3.10 | 1.50 | 2.40, 2.10 | 4.50–3.60 | 1.25 |
| | Широкий | 1.30 | 2.05 | Широкий | |

может быть отнесено к значению $M \sim 4 \times 10^4$. По данным поступательной диффузии, коэффициент диффузии для исследуемого образца ФПВП при 20°C имеет значение $D_0 = 7.4 \times 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$.

Поведение ФПВП существенно изменяется при замене этанола на воду. Оценка $M_w(LS)$ по данным светорассеяния в воде в интервале концентраций (0.05–0.20 г/дл) приводит к значению 4.3×10^5 , что в ~10 раз выше аналогичной характеристики, полученной для раствора этого же образца в этаноле. Приведенные результаты указывают на то, что даже при образовании ковалентной связи между фуллереном и полимерной цепью, в результате чего резко нарушается общая π-электронная система C_{60} , организующее воздействие последнего на систему ФПВП–вода сохраняется. Однако в силу упомянутых нарушений ассоциирующая способность фуллерена, по-видимому, резко снижается по сравнению с таковой у C_{60} , участвующего в образовании комплексов с гомо-ПВП. Кроме того, в этой системе, как было показано выше, определяющим фактором, характеризующим ее свойства, является способность к внутримолекулярному комплексообразованию.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред”, направление “Фуллерены и атомные кластеры”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 203.
2. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1733.
3. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Новокрещенова А.В., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 9. С. 1538.
4. Гинзбург Б.М., Поздняков А.О., Згонник В.Н., Поздняков О.Ф., Редков Б.П., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 4. С. 73.
5. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 19.
6. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 81.
7. Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Виноградова Л.В., Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. № 18. С. 87.
8. Egorov V.M., Berstein V.A., Zgonnik V.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V. // Abstrs 3rd Intern. Workshop IWFAC-97. Fullerene and Atomic Clusters. St.-Petersburg, 1997. P. 261.
9. Ma S., Lu X., Chen J., Han K., Liu L., Huang Z., Cai R., Wang G., Wang W., Li Y. // J. Phys. Chem. 1996. V. 100. № 41. P. 1632.
10. Гинзбург Б.М., Згонник В.Н., Точильников Д.Г., Киреенко О.Ф., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Булатов В.П. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 14. С. 1.
11. Kozeletskaya K.N., Zgonnik V.N., Vinogradova L.V., Melenevskaya E.Yu., Kever J.J., Klenin S.I., Dumnis M.A., Piotrovsky L.B., Kiselev O.I. // Abstrs 3rd Intern. Workshop IWFAC-97. Fullerene and Atomic Clusters. St.-Petersburg, 1997. P. 270.
12. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Калнины К.К. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 11. С. 869.
13. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 1. С. 99.
14. Jamakoshi J.N., Jagami T., Fukuhara K. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1994. P. 517.
15. Беленький Б.Г., Ганкина Э.С., Литвинова Л.С., Ефимова И.И., Васьковский И.Е., Хотимченко С.В., Дикарев В.П. // Биоорган. химия. 1984. Т. 10. № 2. С. 244.
16. Litvinova L.S., Belen'kii B.G., Gankina E.S. // J. Planar Chromatogr. 1991. V. 4. № 4. P. 304.
17. Беленький Б.Г., Готлиб В.А., Кевер Е.Е. // Научное приборостроение. Л.: Наука, 1991. Т. 1. № 1. С. 9.
18. Alexandrov M.L., Belen'kii B.G., Gotlib V.A., Kever J.J. // Macromol. Sep. 1992. V. 4. P. 385.
19. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. Гл. 6–8.
20. Hawker C.J., Wooley K.L. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. P. 925.
21. Zgonnik V.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V., Litvinova L.S., Kever J.J., Bykova E.N., Khachaturov A.S., Klenin S.I. // Molec. Mater. 1996. V. 8. P. 45.

22. Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Шибаев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.
23. Ушакова В.Н., Панарин Е.Ф., Кирюхин Д.П., Мунихес В.М., Лелиух А.И., Ульянова Н.Н., Барановская И.А., Кленин С.И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10. С. 2151.

Water-soluble Complexes of C₆₀ Fullerene with Poly(N-vinylpyrrolidone)

L. V. Vinogradova, E. Yu. Melenetskaya, A. S. Khachaturov, E. E. Kever,
L. S. Litvinova, A. V. Novokreshchenova, M. A. Sushko, S. I. Klenin, and V. N. Zgonnik

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The methods of HPLC, TLC, UV spectroscopy, ¹H and ¹³C NMR spectroscopies, viscometry, and translational diffusion measurements are used to study the interaction of C₆₀ fullerene with poly(N-vinylpyrrolidone) in two systems: a blend of individual components and a fullerene-containing copolymer. It is established that sufficiently strong donor–acceptor complexes are formed between the components. Complex formation is accompanied by a local change in the polymer chain conformation. As a result, several chain units are involved in the interaction with a fullerene molecule. Light-scattering measurements show that in dilute aqueous solutions fluctuation associates are formed with participation of a solvent because of the structuring action of fullerene.