

УДК 541(64+49):532.73

ВОДОРАСТВОРИМЫЙ КОМПЛЕКС ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОН-ФУЛЛЕРЕН C_{60} – ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИН

© 1999 г. Е. Ю. Меленевская, В. А. Резников, Л. С. Литвинова,
Л. В. Виноградова, В. Н. Згонник

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

Поступила в редакцию 10.06.98 г.

Принята в печать 07.07.98 г.

Получены водорастворимые комплексы поли-Н-венилпирролидона с мезо-тетрафенилпорфирином и поли-Н-венилпирролидона с мезо-тетрафенилпорфирином и фуллереном C_{60} . Методом сравнительного спектрального анализа этих систем с системой поли-Н-венилпирролидон–фуллерен C_{60} показано, что в системах с использованием порфирина взаимодействие компонентов с полимером можно рассматривать в рамках молекулярной адсорбции. Из анализа данных сделано предположение, что увеличение относительной концентрации C_{60} в составе тройного комплекса в воде обусловлено относительно низкой локальной поляризуемостью молекул полимера, образующих оболочку вокруг этого центра, по сравнению с бинарной системой полимер–фуллерен, где вокруг C_{60} ассоциируется существенно большее число макромолекул полимера.

ВВЕДЕНИЕ

В работах, посвященных изучению свойств фуллеренов и их производных, выделилось направление, связанное с получением и исследованием водорастворимых комплексов фуллеренов. Большинство способов перевода фуллерена (прежимущественно C_{60}) в воду основано на образовании химических связей с лигандом, т.е. получении нового соединения с отличным от нулевого дипольным моментом. В этом случае существенно модифицирована π -электронная подсистема C_{60} [1] и, как следствие, свойства фуллерена в составе такого соединения отличаются от свойств квазиводородной молекулы, что ограничивает область использования подобных композиций, в частности, как объекта для исследования C_{60} .

В последнее время получены водорастворимые фуллеренсодержащие полимерные комплексы индивидуальных молекул C_{60} и макромолекул поли-Н-венилпирролидона (ПВП) или декстрана [2, 3]. Предельная относительная концентрация C_{60} , переводимого в воду, около 1%. В указанных работах не рассмотрена природа взаимодействия между компонентами системы, а также причина относительно низкой концентрации C_{60} в сравнении с водорастворимыми соединениями C_{60} . По нашему мнению,

эти вопросы целесообразно изучить путем сравнительного анализа свойств водорастворимых композиций фуллерена и порфиринов как ароматических гетероциклических соединений, являющихся близкайшими аналогами фуллеренов C_{60} и C_{70} по симметрии π -электронной подсистемы. В настоящей работе использовали тетрафенилпорфирин (ТФП), энергия ионизации и средство к электрону для которого сопоставимы с соответствующими характеристиками для C_{60} [4]. ТФП, как и C_{60} , проявляет электроноакцепторные свойства и способен генерировать синглетный кислород [5]. С практической точки зрения такой выбор определен широким использованием порфиринов, в частности ТФП, в медицинской практике. Известно получение водорастворимого фуллеренсодержащего полимера посредством образования пары фуллерен–порфирин ковалентно связанной полиэтиленоксидной олигомерной цепью [6]. В сравнении с водорастворимой композицией ПВП– C_{60} в тройной системе порфирин–олигомер–фуллерен [6] концентрация последнего не менее чем на порядок больше, однако свойства обоих ароматических соединений искажены.

Повышение относительной концентрации C_{60} в воде мы попытались осуществить сочетанием

энергетических характеристик ТФП и C_{60} при их слабом взаимодействии в условиях уменьшения влияния растворителя за счет взаимодействия с полимером. Предполагается, что в таких условиях роль полимера по отношению к бинарной системе будет ограничена рамками молекулярной адсорбции, а взаимодействие с водой будет осуществляться преимущественно через полярные группы ПВП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все комплексы готовили по ранее описанной методике для системы C_{60} -ПВП [2]. ТСХ-анализ комплексов проводили на силикагелевых пластинах "Sorbfil" (г. Краснодар) [7, 8], используя прием двукратного ступенчатого элюирования последовательно гексаном и толуолом. Электронные спектры водорастворимых комплексов, а также бензольных растворов отдельных компонентов записывали на двухлучевом спектрофотометре "Specord M-40" ("Karl Zeiss", Jena) при 290 К. В канал сравнения устанавливали кювету той же толщины с аналогичным растворителем или с раствором полимера аналогичной концентрации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Водорастворимый комплекс поли-N-винилпирролидон-порфирина

При получении водорастворимого комплекса ТФП-ПВП отмечается не менее, чем четырехкратное увеличение относительной концентрации ТФП (в пересчете на мас. %) в сравнении с соответствующей концентрацией C_{60} в водорастворимом комплексе, что позволяет предположить иной характер взаимодействия компонентов. При хроматографировании в эксклюзионном режиме (ВЭЖХ) в CHCl_3 комплекс ПВП-ТФП разделяется на индивидуальные компоненты. Аналогичный результат получен методом ТСХ-анализа. Эти данные указывают на низкоэнергетическое взаимодействие в рассматриваемой системе.

На рис. 1 представлены спектры поглощения водного раствора ТФП-ПВП в наиболее информативной спектральной области 400–700 нм. Для сравнения приведен спектр ТФП в CHCl_3 , в котором за счет кислотных свойств растворителя наблюдаются спектральные особенности, соответствующие протонированной форме порфирина. В сравнении со спектром исходного ТФП в спектре ТФП-ПВП наблюдается смещение максимума полосы Соре 417.8 → 424.9 нм (~50 мэВ), а также уменьшение ее относительной интенсивности и уширение преимущественно за счет аналогичного смещения длинноволнового плеча до энергетического уровня, отвечающего протонирован-

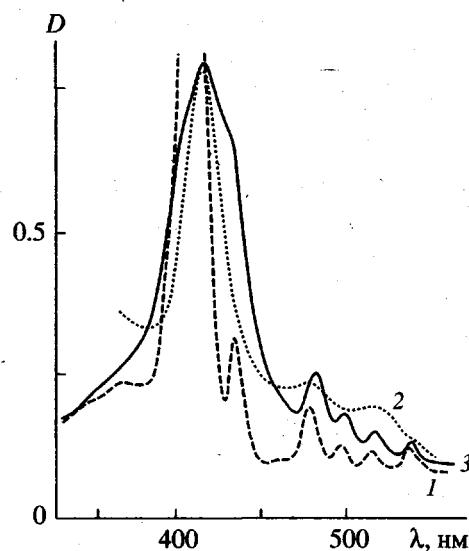


Рис. 1. Электронные спектры: 1 – порфирин в хлороформе; 2 – порфирин, адсорбированный в микропористом стекле; 3 – бинарная система тетрафенилпорфирин-ПВП в воде.

ной форме. Структура длинноволновых полос в целом сохраняется; наблюдается незначительное смещение максимумов трех эквидистантных ($\Delta E = 153$ мэВ) полос 515, 550.2, 590.5 нм, а также повышение их фонового уровня.

Батохромное смещение максимума полосы Соре и уменьшение ее относительной интенсивности характерно для спектров порфиринов в адсорбированном состоянии, например, на силикагеле. Однако в этом случае полуширина полосы не претерпевает существенных изменений. Относительно большая полуширина полосы Соре и энергетическое положение ее максимума в спектре ПВП-ТФП не отвечает равнокомпонентной смеси ТФП и его протонированной формы, поскольку в растворе эти формы существуют раздельно и детектируются как две полосы с максимумами 418.0 и 443 нм, а в спектрах адсорбатов в микропористом стекле – в виде полосы с максимумом около 433 нм и полушириной в 1.5 раза меньшей, чем для спектра порфирина в CHCl_3 . Отсюда следует, что спектральные особенности полосы Соре в спектре системы ПВП-ТФП отражают взаимодействие этих компонентов в воде, а, учитывая, что они практически не меняются при испарении растворителя, – взаимодействие полимер-порфирин. Суммарное энергетическое смещение максимумов длинноволновых полос совпадает с энергетическим смещением максимума полосы Соре. Следовательно, структура ТФП не претерпевает существенных изменений при

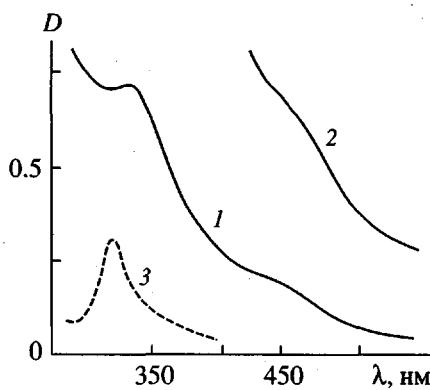


Рис. 2. Электронные спектры: 1, 2 – бинарная система фуллерен C_{60} –ПВП в воде (2 – при десятикратном увеличении шкалы экстинкции в области 400–600 нм); 3 – фуллерен C_{60} в гексане.

взаимодействии с ПВП, а энергетика взаимодействия может оцениваться как 50 мэВ, что характерно для физической адсорбции и согласуется с данными ВЭЖХ и ТСХ-анализа. Повышение фонового уровня в низкоэнергетической области спектра также может быть связано с адсорбированным состоянием порфиринов [4, 9].

Батохромное уширение полос Соре до энергетического положения, отвечающего протонированной форме, сохранение структуры длинноволновых полос и относительно низкая энергетика взаимодействия ТФП с ПВП позволяют предположить симметрию дипольного взаимодействия π -электронной подсистемы ТФП с полимером за счет смещения протонов полимерной цепи в сторону π -составляющей макроцикла порфиринового кольца.

Зависимость энергетического положения максимумов длинноволновых полос от используемого растворителя [4], а также адсорбционный тип взаимодействия ТФП и ПВП позволяют ответить на вопрос: связано ли сохранение структуры ТФП с возможным захватом неполярного растворителя или оно является следствием изменения структуры воды в ближайшем координационном окружении ТФП? В спектре ТФП, адсорбированного в объеме насыщенного водой микропористого стекла, максимумы длинноволновых полос находятся при 520–520.5, 551, 594 и 650 нм. По мере высыхания образца уменьшается относительная интенсивность полосы 520 нм, и ее максимум совместно с максимумом полосы 551 нм смещается на 1–1.5 нм. В спектре аналогичного образца с иммерсией CCl_4 или $CHCl_3$ присутствуют максимумы тех же полос – 520, 558, 593 и 657 нм, но их интенсивность перераспределяется в пользу двух последних по мере высыхания образца. Тем са-

мым соотношение интенсивностей и положение максимумов длинноволновых полос в спектре (рис. 1) в наибольшей степени отвечают системе ПВП–ТФП– H_2O , где структура последней отличается от структуры воды, не участвующей во взаимодействии.

Комплексы поли-*N*-винилпирролидона с фуллереном

В сравнении с известными спектрами поглощения C_{60} в бензole или в толуоле в спектрах водорастворимого комплекса ПВП– C_{60} наблюдается понижение интенсивности полос с максимумами 258 и 335 нм, а также батохромное неоднородное уширение последней на 250–260 мэВ, в то время как энергетическое положение максимума существенно не меняется (рис. 2). Кроме того, в спектре имеется малоинтенсивная полоса 430–500 нм. Характерные для C_{60} полосы в видимой области спектра отсутствуют. Подобные изменения наблюдаются в спектрах производных фуллерена [10–12]. Энергетическое положение максимума полосы 430–500 нм коррелирует с величиной энергии сродства $E_a(C_{60}) = 2.65$ эВ. Рассматривая ПВП– C_{60} как единую молекулярную систему, можно предположить, что при взаимодействии с C_{60} электронные состояния полимера формируют на поверхности C_{60} энергетический уровень, отвечающий E_a (внутрицентровые переходы). Полуширина длинноволновой полосы на 60–65 мэВ превосходит полуширину полосы с максимумом около 337 нм (рис. 2). Энергетическая величина уширения указанной полосы совпадает с энергетическим смещением (120–130 мэВ) длинноволновой границы полосы Соре (рис. 1). Правомерно допустить, что в обоих случаях величина 120–130 мэВ является энергетической характеристикой поляризации π -электронных состояний C_{60} , с одной стороны, и электронных состояний ПВП, с другой. В случае C_{60} –ПВП асимметрия полосы 337 нм указывает на неоднородный характер поляризации в результате сильного локального взаимодействия с молекулами ПВП, когда дипольный момент обусловлен преимущественно боковыми группами полимерной цепи. В то же время в системе ТФП–ПВП поляризация электронных состояний однородно искажает эквипотенциальную поверхность π -электронного облака порфирина. Неоднородность поляризации в системе ПВП– C_{60} должна привести к изменению конформации и поляризации полимерных молекул и к их последующему взаимодействию в рамках фрактальной кластер-кластерной агрегации [13]. В случае системы ТФП–ПВП можно говорить о возбужденном

состоянии молекулы порфирина на поверхности молекулы ПВП.

Комплексы поли-*N*-винилпирролидон–порфирин–фуллерен

В процессе получения водорастворимого комплекса ПВП–ТФП–C₆₀ обнаружено, что в воду переходит не менее, чем десятикратное количество C₆₀ в сравнении с системой ПВП–C₆₀.

На рис. 3 представлены спектры поглощения водорастворимого комплекса ПВП–ТФП–C₆₀, высущенной пленки указанной системы на поверхности кварцевого стекла и бензольного раствора ТФП–C₆₀. В УФ-области спектра наблюдаются спектральные особенности, присущие C₆₀, тогда как в видимой области – спектральные особенности ТФП, что позволяет провести раздельный анализ спектральных данных.

В спектре водного раствора ПВП–ТФП–C₆₀ наблюдается полоса с максимумом 260.2 нм, имеющая перегиб в области 275–280 нм, а также полосы с максимумами 317.7 и 335 нм. УФ-спектр бензольного раствора содержит полосу с максимумом около 280 нм, а также полосы с максимумами ≈322 и 335 нм при относительном увеличении полосы 335 нм в сравнении со спектром водного раствора тройной системы. В УФ-спектре пленки присутствует полоса с максимумом 315 нм, на длинноволновом плече которой имеется полоса 350–370 нм. В спектрах растворов C₆₀ с примесью C₇₀ в слабополярных растворителях наблюдается гипсохромное смещение максимума полосы 335 нм. Кроме того, предполагая, что полосы 315 и 350–370 нм относятся к разным π-электронным состояниям C₆₀, их энергетическое смещение (≈500 мэВ) совпадает с суммарным энергетическим смещением полосы 260 нм и уширением полосы 350–370 нм при условии ее естественной полуширины около 15 мэВ. Тем самым полосы с максимумами 315, 317.7 и ≈322 нм могут быть отнесены к π-электронным состояниям C₆₀, взаимодействующего с ТФП.

Правомерно допустить, что энергетическое положение и интенсивность этих полос, как и полосы 350–370 нм, определяется взаимодействием с молекулами ПВП и растворителя; в частности, коротковолновое смещение полосы π-состояний (317.7 нм) в тройной системе относительно положения той же полосы в бинарной (322 нм) системе характеризует преимущественно влияние ПВП.

Энергетическое положение максимумов интенсивных полос в видимой области спектра отвечает адсорбированному состоянию ТФП в бинарной и

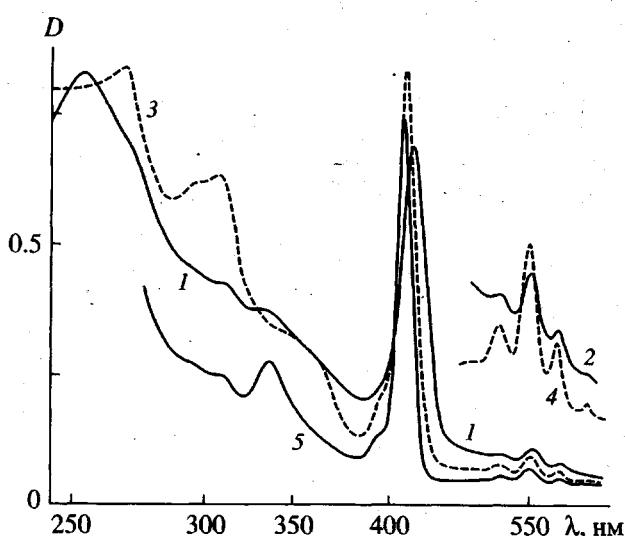


Рис. 3. Электронные спектры тройного водорастворимого комплекса фуллерен C₆₀–порфирин–ПВП (1, 2), высущенной пленки указанной системы на поверхности кварцевого стекла (3, 4) и бинарного комплекса фуллерен C₆₀–порфирин в бензole (5), 2, 4 – при пяти- (2) и десятикратном (4) увеличении шкалы экстинкции в области длинноволновых полос порфирина.

тройной системах. В сравнении со спектром рис. 1 наблюдается незначительное уменьшение относительной интенсивности длинноволновых полос. Из сравнительного анализа спектров можно предположить, что во всех трех системах ТФП взаимодействует с C₆₀ в рамках механизма молекулярной адсорбции. Однако разное положение максимумов полос Соре и относительно большой фон в спектре системы ПВП–ТФП–C₆₀ указывает на различную энергию такого взаимодействия (наименьшую для тройной системы и наибольшую для двойной системы без растворителя). Величина E_a ≈ 57 мэВ между энергетическими положениями максимумов полос Соре для растворов тройной и двойной систем, а также максимумов высокозергетических составляющих полос π-электронной подсистемы C₆₀ (317.7 и 322.5 нм) может рассматриваться как энергетическая характеристика взаимодействия комплекса ТФП–C₆₀ с полимером. Эта оценка предполагает, что вода как растворитель не оказывает непосредственного влияния на систему ТФП–C₆₀, вследствие опосредованного взаимодействия через полимер, что согласуется с низкой растворимостью этой системы в воде. Симметрия структуры длинноволновых полос ($\Delta E \approx 210$ мэВ) и полосы Соре относительно энергетического положения ее максимума указывают на симметрию комплекса порфирин–фуллерен, наиболее высокую для бинарной системы без

растворителя, спектр которой отличается сужением и увеличением интенсивности полосы Соре.

Подобная ситуация наиболее вероятна при расположении ТФП между двумя молекулами C_{60} ; при этом отсутствие расщепления максимума полосы Соре свидетельствует о том, что между парой C_{60} расположена одна молекула порфирина [14]. Действительно, варьирование относительной концентрации ТФП и C_{60} подтверждает оптимальность подобного соотношения в рамках поставленной задачи и используемой методики синтеза.

Увеличение расщепления длинноволновых полос на $\Delta E = 57$ мэВ в сравнении с системой порфирин–полимер (рис. 1) и перераспределение их интенсивности означает, что в результате перераспределения π -электронной плотности C_{60} и связанного с этим эквивалентного перераспределения π -электронной плотности порфирина понижена степень экранирования зарядов и возросла симметрия в распределении носителей зарядов в структуре ТФП. В высокосимметричной системе C_{60} –ТФП– C_{60} подобные изменения наиболее вероятны за счет перераспределения π -электронной плотности в области делокализованных центральных протонов порфиринового макроцикла.

В спектре пленки C_{60} –ТФП– C_{60} –ПВП коротковолновый участок полосы 350–370 нм можно рассматривать как характеристику взаимодействия ПВП– C_{60} при относительно слабом экранировании π -электронной плотности C_{60} и ТФП полимером, а длинноволновый – как взаимодействие тех же молекул в случае наибольшего экранирования электронной плотности C_{60} . Учитывая близкие величины энергии взаимодействия в системах ПВП–ТФП– H_2O и C_{60} –ТФП– C_{60} –ПВП– H_2O , можно допустить, что величина $\Delta E \approx 160$ мэВ характеризует энергетический вклад поляризации состояний полимера и бинарной системы в пленочном состоянии, когда уменьшено влияние растворителя. Из имеющихся данных следует, что суммарный энергетический вклад поляризации в растворе не превышает 57 мэВ.

Слабое взаимодействие полимера с симметричной системой C_{60} –ТФП– C_{60} , а также отнесение полосы 350–370 нм к взаимодействию ПВП– C_{60} не позволяют связывать полосу 335 нм с π -состояниями неассоциированного C_{60} . По предлагаемой модели комплекса C_{60} –ТФП– C_{60} полоса 335 нм может быть отнесена к взаимодействию C_{60} – C_{60} , возможному вследствие относительно малой толщины макроцикла порфирина, не превышающей характерного расстояния C_{60} – C_{60} в конденсированной фазе [15], а также меньшего линейного раз-

мера тетрапиррольного макроцикла (около 6 Å) в сравнении с ван-дер-ваальсовым диаметром C_{60} (~10 Å) [16]. Отсутствие указанной полосы в спектре пленки тройного комплекса отвечает экранированию частично поляризованным полимером кулоновского взаимодействия между молекулами C_{60} [15], что возможно при расположении фрагментов полимера в области β -положений порфиринового макроцикла на расстоянии от последнего 2–3 Å, например, за счет прослойки захваченных молекул растворителя. Напротив, наличие полосы 335 нм в спектре водного раствора тройной системы в рамках предполагаемой модели взаимодействия полимер–порфирин–фуллерен означает, что расстояние между полимером и порфирином в области мезоположений макроцикла не менее линейных размеров фенильных колец. Подобная модель согласуется с агрегацией C_{60} в растворах [17, 18], где димер C_{60} – C_{60} можно рассматривать как элемент самоподобия. Кроме того, величина $\Delta E \approx 260$ мэВ между энергиями максимумов полос 335 и 350–370 нм совпадает с характерной энергией активации в конденсированной фазе [14, 15]. Таким образом, энергия взаимодействия ТФП с C_{60} меняется в пределах 153–240 мэВ, где последняя величина в пределах экспериментальных погрешностей совпадает с энергетическим смещением между полосами 335 и 315 нм. В этом контексте полоса с максимумом 337 нм в спектре C_{60} –ПВП (рис. 3) характеризует взаимодействие молекулы C_{60} с полимером, где величину смещения 244 мэВ относительно максимума аналогичной полосы в спектре пленки (рис. 3) можно рассматривать как характеристику взаимодействия C_{60} и полимера.

Вещественный состав и концентрационные соотношения выбранной системы, относительно низкие энергии связи между компонентами водорастворимой композиции, а также совокупность известных физико-химических свойств компонентов допускают использование композиции как основы для получения бактерицидных и биоактивных препаратов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Горельский С.И., Магдесиева Т.В., Бутин К.П. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 6. С. 1453.
- Hawker C.J., Wooley K.L. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. P. 925.

3. Andersson T., Nilsson K., Sundal M., Westman G., Wennerstrom O. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1992. P. 1232.
4. Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. // Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника, 1968.
5. Сагун Е.И., Ганжа В.А., Джарагов Б.М., Шульга А.М. // Журн. физ. химии. 1991. Т. 10. № 3. С. 477.
6. Safonov I., Baran P.S., Schuster D. // Tetrahedron Lett. 1997. V. 38. № 47. P. 8133.
7. Беленъкий Б.Г., Ганкина Э.С., Литвинова Л.С., Ефимова И.И., Васильковский И.Е., Хотимченко С.В., Дикарев В.П. // Биоорган. химия. 1984. Т. 10. № 2. С. 244.
8. Litvinova L.S., Belenkii B.G., Gankina E.S. // J. Planar Chromatogr. 1991. V. 4. № 4. P. 304.
9. Стужин П.А., Хелевина О.Г. // Успехи химии полифиринов. СПб.: НИИ химии СПбГУ, 1997. Т. 1. С. 150.
10. Гольдицлер Н.Ф., Денисов Н.Н., Лобач А.С., Надточенко В.А., Шульга Ю.М., Василец В.Н. // Докл. РАН. 1995. Т. 340. № 5. С. 630.
11. Турнов А.Н., Кременская И.Н. // Изв. РАН. Сер. хим. 1995. № 3. С. 481.
12. Чурилов Г.Н., Баюков О.А., Петраковская Э.А., Корец Ф.Я., Исакова В.Г., Титаренко Я.Н. // Журн. техн. физ. 1997. Т. 67. № 9. С. 142.
13. Федер Е. Фракталы. М.: Мир, 1991.
14. Гуринович Г.П., Зенькович Э.И., Сагун Е.И., Шульга А.М. // Журн. прикл. спектроскопии. 1995. Т. 62. № 3. С. 7.
15. Козырев С.В., Роткин В.В. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 27. № 9. С. 1409.
16. Tomiyama T., Uchiyama S., Shinohara H. // Chem. Phys. Lett. 1997. V. 264. P. 143.
17. Тимофеева Г.И., Романова В.С., Логанова Л.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 9. С. 879.
18. Елецкий А.В., Окунь М.В., Степанов Е.В. // Журн. техн. физики. 1996. Т. 66. № 10. С. 26.

Water-soluble Poly(N-vinylpyrrolidone)-Fullerene C₆₀-Tetraphenylporphyrin Complex

E. Yu. Melenevskaya, V. A. Reznikov, L. S. Litvinova, L. V. Vinogradova, and V. N. Zgonnik

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 119004 Russia*

Abstract—Water-soluble complexes of poly(N-vinylpyrrolidone) with *meso*-tetraphenylporphyrin and poly(N-vinylpyrrolidone) with *meso*-tetraphenylporphyrin and fullerene C₆₀ were prepared. The comparative spectral analysis of these systems with the poly(N-vinylpyrrolidone)-fullerene C₆₀ system showed that, in the porphyrin-containing systems, the interaction between the system components and the polymer can be interpreted in terms of molecular adsorption. On the basis of the analytical data, it is suggested that an increase in the relative C₆₀ concentration in the ternary complex in water is associated with a rather low local polarizability of the polymer molecules which form a shell around this center, compared to the polymer–fullerene binary system, where a significantly greater number of polymer macromolecules are associated around C₆₀.