

УДК 541(49+64):546.65

СТРУКТУРА КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ДИФТАЛОЦИАНИНОМ САМАРИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 1999 г. В. Т. Лебедев*, Г. А. Евмененко*, В. Л. Алексеев*, Д. Н. Орлова*,
Д. Торок**, Л. Чер**, В. В. Клюбин***, А. А. Поляков****, В. П. Будтов****,
П. Н. Москалёв*, М. А. Сибилёва****, А. И. Сибилёв*

* Петербургский институт ядерной физики Российской академии наук
188350, Гатчина Ленинградской обл.

** Research Institute for Solid State Physics Budapest, P.O.B49, H-1525, Hungary

*** Санкт-Петербургский государственный морской технический университет
190008 Санкт-Петербург, Лоцманская ул., 3

**** Центр научной экспертизы
193029 Санкт-Петербург, пр. Елизарова, 14, оф. 45

***** Санкт-Петербургский государственный университет
198904 Санкт-Петербург, Ульяновская ул., 1

Поступила в редакцию 29.05.98 г.
Принята в печать 24.12.98 г.

Методами вискозиметрии, электронной спектроскопии, динамического рассеяния света и дифракции нейтронов в водных растворах изучены комплексы поли-Н-винилпирролидона с “сандвичевым” соединением дифталоцианина самария. Обнаружена ассоциация молекул комплекса, устойчивая при комнатной температуре. Размер ассоциатов зависит от концентрации полимера: в разбавленном растворе ($c \sim 0.1$ мас. %) преобладают крупные ассоциаты с гидродинамическим диаметром $d_a \sim 200$ нм, а при $c = 3$ мас. %, близкой к порогу перекрывания клубков в D_2O , радиус инерции ассоциата $R_{GA} \sim 5$ нм, т.е. порядка размера радиуса отдельной цепи поли-Н-винилпирролидона.

ВВЕДЕНИЕ

Порфирины – соединения, широко распространенные в природе, наиболее известные среди них – хлорофилл и гем крови [1]. Структурными аналогами природных порфиринов являются фталоцианин и его металлокомплексы [1, 2]. Дифталоцианины редкоземельных элементов РсМРс* имеют структуру молекулы типа “сандвич”, в которой М – редкоземельный элемент (РЗЭ) в степени окисления 3⁺ находится между Рс – дianионом фталоцианина ($C_{32}H_{16}N_8$)²⁻ и Рс⁺ – моноанион-радикалом фталоцианина ($C_{32}H_{16}N_8$)¹⁻ [3]. Обладая специфичной атомной и электронной структурой лиганда, родственного хлорофиллу и гему крови, дифталоцианины проявляют разнообразные свойства, имеющие практическое значение (например, для создания электрохромных индикаторов, катализаторов, химических сенсоров и т.д. [3, 4]). Однако данные соединения не рас-

творимы в воде, что сужает сферу их применения, особенно в качестве биологически активных веществ [5]. Поэтому представляется важным поиск способов вовлечения таких соединений в водную среду.

Один из возможных путей в этом направлении – получение комплексов РсМРс с водорастворимыми полимерами. В работе [6] был впервые синтезирован комплекс дифталоцианина РЗЭ с поли-Н-винилпирролидоном (ПВП) и обнаружено, что при мольном соотношении элементарного звена (N-ВП) к РсМРс более 25 : 1 он неограниченно растворим в воде. Далее были получены водорастворимые комплексы ПВП и дифталоцианинов лантаноидов (от празеодима до лютения, кроме прометия), иттрия и скандия. Электронные спектры комплексов позволяют предполагать наличие переноса электрона между ионом дифталоцианина РЗЭ и ПВП. Обнаруженное увеличение

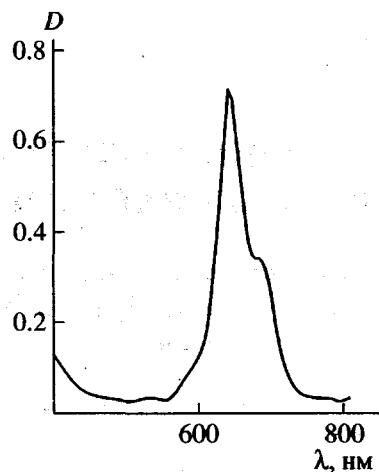


Рис. 1. Спектр поглощения свежеприготовленного водного раствора комплекса в видимой области. Мольное отношение $\text{PcSmPc} : \text{N-ВП}$ составляет 1 : 300.

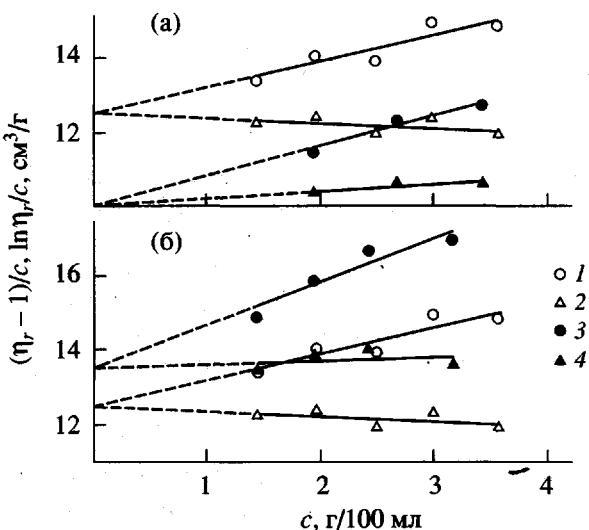


Рис. 2. Экстраполяции данных для относительной вязкости η_r (с) D_2O -растворов на бесконечное разбавление по Хаггинсу (1, 3) и Кремеру (2, 4): а: 1, 2 – ПВП; 3, 4 – модифицированный ПВП; б: 1, 2 – модифицированный ПВП; 3, 4 – комплексы.

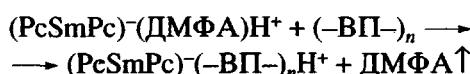
вязкости свидетельствует о росте гидродинамических размеров макромолекул при образовании комплексов.

В настоящей работе мы исследовали структуру комплексов ПВП и дифталоцианина самария с целью определения влияния дифталоцианина на размеры, конформацию и статистическую гибкость цепей ПВП в водных растворах.

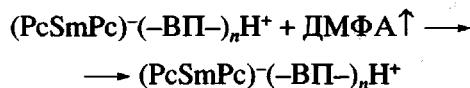
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза комплекса по методу [6] использовали порошок PcSmPc , приготовленный так же, как в работе [7], который растворяли в ДМФА, содержащем гидрат гидразина, при нагревании. ПВП, медицинский, Болоховского химкомбината с $M = 12600 \pm 2700$, марки р.67.554.194 использовали без дополнительной очистки. Раствор моноаниона (PcSmPc^-) выливали в раствор ПВП, затем выпаривали растворитель с последующим прогреванием в вакууме до получения твердой фазы комплекса. Для ПВП проводили также “холостой синтез”, включающий все операции, кроме комплексообразования, для контроля возможных изменений молекулярных характеристик ПВП, не связанных с комплексами. В дальнейшем мы называем такой ПВП модифицированным. Электронные спектры поглощения растворов и другие экспериментальные результаты [6] свидетельствуют о том, что иммобилизация дифталоцианина Sm на ПВП при взаимодействии их растворов происходит по следующей схеме.

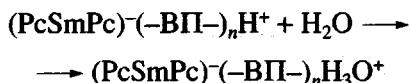
1. Обмен протона с локализацией его на атоме азота ПВП:



2. Удаление ДМФА испарением с образованием твердого комплекса:



3. Растворение комплекса в воде за счет гидратации гидрофильной полимерной молекулы:



Комpleксы с мольным соотношением (N-ВП) : $\text{PcSmPc} = 300 : 1$ исследовали методами спектроскопии в видимой области спектра, вискозиметрии, динамического рассеяния света и дифракции нейтронов.

На рис. 1 приведен электронный спектр поглощения свежеприготовленного комплекса. Характеристические полосы поглощения дифталоцианина на длине волн 644 и 684 нм в свежеприготовленных водных растворах комплексов доказывают устойчивую связь PcSmPc , не растворимого в воде, с водорастворимым ПВП, имеющим слабое поглощение на этих длинах волн.

Комплексы видоизменяют гидродинамические свойства полимера, увеличивая его характеристическую вязкость $[\eta]$ (рис. 2). Вязкость и константы Хаггинса k_X и Кремера k_K определяли при

$20 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в капиллярном вискозиметре Оствальда. Для исходного ПВП получили значения $[\eta]$ в хлороформе, H_2O и D_2O (табл. 1). Из уравнений Марка–Куна–Хаувинка [8] оценена его молекулярная масса M_0 :

$$[\eta] = 1.4 \times 10^{-2} M^{0.7}, M_0 = 1.1 \times 10^4 \text{ в } \text{H}_2\text{O}$$

$$[\eta] = 1.94 \times 10^{-2} M^{0.64}, M_0 = 1.3 \times 10^4 \text{ в хлороформе}$$

В дальнейшем мы используем значение $M_0 \approx 1 \times 10^4$. Вискозиметрические константы, связанные соотношением $k_K = 1/2 - k_X$ [9], характеризуют взаимодействие полимер–растворитель. Константа Хаггинса исходного ПВП $k_X > 0.5$, т.е. раствор находится ниже θ -точки, когда коэффициент набухания клубка $\alpha < 1$ [9]. Модификация ПВП приводит к увеличению $[\eta]$, k_K и к уменьшению k_X (табл. 1). Независимо от модели величина $[\eta]$ пропорциональна удельному объему \bar{V} макромолекулы. Так, для сферических частиц диаметром d и массой M_d верно соотношение Эйнштейна [9] $[\eta] = 2.5 \bar{V}$, где $\bar{V} = (\pi/6)d^3/M_d$. Процессы, сопровождающие приготовление комплекса (растворение ПВП в ДМФА, выпаривание ДМФА), увеличивают удельный объем макромолекулы. На это указывает и значение $k_X < 0.5$, характерное для набухших клубков ($\alpha > 1$) [9]. Повышение объема может быть следствием присоединения некоторого количества ДМФА к ПВП, что влияет на растворимость последнего.

С образованием комплекса удельный объем макромолекулы в D_2O возрастает еще на $\sim 10\%$ (табл. 1). Тем не менее, это не означает улучшения растворимости допированного ПВП, поскольку дифталоцианин гидрофобен и константа Хаггинса выросла, $k_X > 0.5$ ($\alpha < 1$, область неустойчивых растворов). Остается предположить возможность ассоциации комплексов.

С целью анализа дисперсного состава растворов ПВП и комплексов мы продолжили изучение их гидродинамических характеристик в D_2O методом динамического рассеяния света (ДРС), используя анализатор “Coulter N4”. Перед измерением образцы фильтровали (размер пор фильтра 0.22 мкм). При температуре $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ в растворах с концентрацией $c \approx 0.1$ мас. % сделаны измерения на исходной длине волн $\lambda_0 = 632.8$ нм для вектора упругого рассеяния $q = (4\pi/\lambda_0)n \sin(\theta/2) \sim 0.019 \text{ нм}^{-1}$ (n – показатель преломления раствора, $\theta = 90^\circ$ – угол рассеяния). Далее вычисляли компоненты интенсивности света, рассеянного различными структурными единицами в растворе (программа KLUB [10]).

Таблица 1. Вискозиметрические параметры образцов

Образец	$[\eta]$, см ³ /г	k_X	$-k_K$
ПВП в хлороформе	9.50 ± 0.20	0.65 ± 0.10	0.02 ± 0.05
ПВП в H_2O	9.39 ± 0.04	0.73 ± 0.02	0.04 ± 0.02
ПВП в D_2O	10.00 ± 0.30	0.80 ± 0.06	0.19 ± 0.03
Модифицированный ПВП в D_2O	12.50 ± 0.30	0.44 ± 0.06	-0.09 ± 0.03
Комплекс в D_2O	13.47 ± 0.10	0.64 ± 0.05	0.06 ± 0.05

На рис. 3 и в табл. 2 приведены парциальные интенсивности рассеянного света $I_L \sim cMf^2(qR_G)$, пропорциональные массовой концентрации рассеивателей c , массе молекулы M , квадрату ее форм-фактора $f^2(q)$ [9, 11], где $R_G \approx (3/2)R_h$ – радиус инерции клубка диаметром d , а $R_h = d/2$ его гидродинамический радиус [11–14]. В расчетах использовали форм-фактор в гауссовом приближении [9]: $f^2(x) = (2/x^2)[\exp(-x) + x - 1]$, где $x = q^2 R_G^2$. Хотя в строгом смысле короткие цепи ПВП (~ 100 звеньев) не гауссовые, приближение удовлетворительно, о чем свидетельствуют приведенные ниже данные нейтронного рассеяния. При определении ММ используют разные моменты функции распределения, которые для полидисперсных

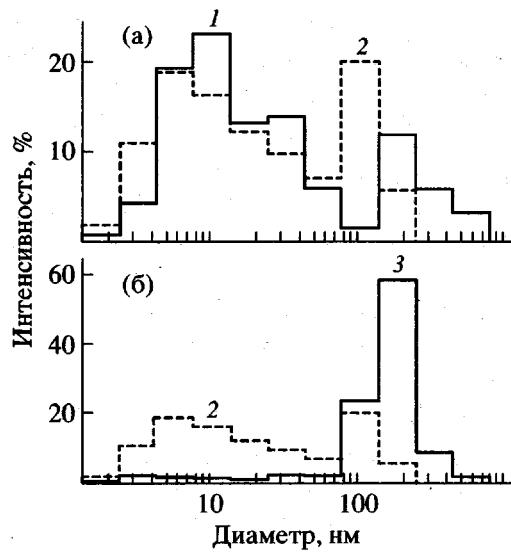


Рис. 3. Распределение интенсивности света, рассеянного в D_2O -растворах ($c \sim 0.1$ мас. %), по величинам гидродинамических диаметров частиц: а: 1 – ПВП, 2 – модифицированный ПВП; б: 2 – модифицированный ПВП, 3 – комплексы.

Таблица 2. Распределение относительных интенсивностей света, рассеянного растворами

Средний диаметр фракции, нм	Диапазон диаметров фракции, нм	Интенсивность, %		
		ПВП	модифицированный ПВП	комплекс
1.8	1.4–2.5	0.8	1.9	0.1
3.2	2.5–4.4	4.2	10.6	1.9
5.6	4.4–7.8	19.0	18.5	1.4
10	7.8–14	22.7	16.0	1.2
18	14–25	12.9	11.9	1.0
32	25–44	13.5	9.4	2.1
56	44–78	5.7	6.8	1.9
100	78–139	1.4	19.6	22.8
178	139–247	11.4	5.3	57.8
316	247–439	5.6	–	8.2
562	439–780	3.0	–	1.5

образцов могут значительно отличаться друг от друга. Мы учитывали влияние полидисперсности образцов на их характеристики. Так, ММ по данным ДРС – среднемассовая характеристика, а размер частицы Z – средняя характеристика [9]. Как видно из рис. 3, в изученных системах обнаруживается полидисперсность растворов (компоненты с диаметрами $d_m \sim 10$ нм и $d_a \sim 100$ –200 нм). Как будет показано ниже, эти фракции отвечают отдельным клубкам и их ассоциатам соответственно. Последние могут возникать как вследствие флуктуационного взаимодействием молекул, так и в результате образования комплексов. Радиусы частиц $R_h = d/2$ найдены из коэффициентов $D_s = kT(6\pi\eta_0 R_h)$ их броуновской диффузии в растворителе с вязкостью η_0 при температуре T [11–13]. Диффузия описывается автокорреляционной функцией $S_A(q, t) \sim \exp[-q^2\Gamma(t)/2]$, зависящей от $\Gamma(t) = 2D_s t$ – среднеквадратичного смещения частицы вдоль \mathbf{q} за время t . Ее наблюдение возможно для объектов с временем жизни $t_L \geq t$. Время t удовлетворяет условию $q^2\Gamma(t)/2 \sim 1$. Частица радиусом $R_h \sim 100$ нм имеет коэффициент диффузии $D_s \sim 2 \times 10^{-8}$ см²/с, а время составляет $t \sim 2 \times 10^{-3}$ с.

В разбавленных растворах ПВП и комплексов обнаружены ассоциаты размером ~ 100 нм с време-

менами жизни $t_L \geq 2 \times 10^{-3}$ с. Специфика взаимодействия макромолекул при ассоциации должна сильнее проявляться с ростом вероятности контакта звеньев при повышении концентрации до порога перекрывания клубков, $c \sim c^* \sim m/h_0^3$, когда содержание полимера приближается к локальной концентрации звеньев в клубке массой m и размером h_0 . Невозмущенное расстояние между концами цепи ПВП [8], $(h_0^2)^{1/2} = BM^{1/2}$, где $B = (0.072 \pm 0.004)$ нм, составляет $h_0 \approx 7.2$ нм при $M_0 \sim 1 \times 10^4$ (длина сегмента цепи $L \approx 2.2$ нм). Отсюда найдена величина $c^* \approx 4.4$ мас. %. Переход к концентрациям $c \leq c^*$ позволяет выявить различия тенденций ассоциации ПВП и комплексов, устойчивость ассоциатов вблизи порога перекрывания клубков. В частности, в этих условиях система может стать более однородной на масштабе $d_a \sim 200$ нм, так как в среднем число частиц в такой области велико ($n_s \sim 10^4$), а его относительная флуктуация мала: $\Delta n_s/n_s \sim 1/\sqrt{n_s} \sim 1\%$. Для исследования “мгновенной” картины флуктуаций мы применили нейтронную дифракцию (нейtron пролетает ~ 100 нм за время $t \sim 10^{-10}$ с). Заметим, что при умеренных концентрациях корректный анализ дисперсного состава методом ДРС уже невозможен из-за взаимодействия частиц при диффузии. Для нейтронных экспериментов была выбрана концентрация $c = 3$ мас. %, при которой в единице объема находится $N_s \sim 2 \times 10^{18}$ см⁻³ молекул с характерным расстоянием между ними $R_{int} \sim \sim 8$ нм $\sim h_0$. По критерию Дебая [9] пороговой является концентрация $c^* = 1/[\eta]$. В данном случае $c^* \sim 10$ мас. % и, согласно критерию, $c < c^*$.

Дифракция нейтронов в растворах на основе D₂O ($c = 3$ мас. %) изучалась при 20°C и переданных импульсах $q = (4\pi/\lambda_n)\sin(\theta/2) = 0.1$ –0.8 нм⁻¹. Здесь $\lambda_n = 0.3$ нм – длина волны нейтрона, θ – угол рассеяния, разрешение $\Delta q \sim 0.05$ нм⁻¹ [15]. Интенсивность рассеяния (рис. 4) пропорциональна дифференциальному сечению образца $d\sigma(\mathbf{q})/d\Omega = N_s K^2 V_s^2 F(\mathbf{q})^2 S(\mathbf{q})$, где N_s – концентрация, K – фактор контраста, V_s – объем, $F(\mathbf{q})$ – форм-фактор рассеивателя, а $S(\mathbf{q})$ – структурный фактор системы [16]. Здесь $K = (A_s/V_s - a_s/V_s)$ – разность когерентной амплитуды молекулы A_s , отнесенной к ее объему V_s , и аналогичной величины для молекулы растворителя с амплитудой a_s и объемом V_s . Мономерное звено ПВП имеет амплитуду $A_s \approx 2.1 \times 10^{-12}$ см, что дает $A_s/V_s \approx 0.9 \times 10^{10}$ см⁻² ниже отношения $a_s/V_s \approx 6.3 \times 10^{10}$ см⁻² для D₂O, обеспечивая контраст $K \approx -5.4 \times 10^{10}$ см⁻². У дифталоцианина

величина $A_{PH}/V_{PH} \approx 2.7 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$ выше A_s/V_s , а контраст в D_2O ниже: $K_{PH} \approx -3.6 \times 10^{10} \text{ см}^{-2}$. В общем ПВП и дифталоцианин хорошо контрастированы в D_2O , что и обеспечивает наблюдение ПВП и комплексов методом малоуглового рассеяния нейtronов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Распределения интенсивности рассеянного света показывают, что в растворе ПВП (рис. 3а) присутствуют две компоненты: "мелкая" d_m , наиболее вероятный диаметр которой $d_m \sim 10 \text{ нм}$, и "крупная" диаметром $d_a \sim 200 \text{ нм}$ (18 и 270 нм – Z-средние размеры частиц фракций). Полидисперсность составляет: $\langle d^2 \rangle / \langle d \rangle^2 \approx 4.98$ (усреднение по диапазону d , табл. 2). Из приведенного выше размера молекулы ($h_0 \sim 7 \text{ нм}$) ясно, что первая компонента – невозмущенные молекулярные клубки, вторую составляют ассоциаты. Причиной ассоциации может быть флуктуационное взаимодействие молекул в растворе. При данной концентрации молекул $N_{DS} \sim 6 \times 10^{16} \text{ см}^{-3}$ характерное расстояние между ними $R_{DS} \sim 30 \text{ нм}$, т.е. в области $d_a \sim 10^2 \text{ нм}$ в среднем находится $n_{DS} \sim 60$ молекул. Относительная флуктуация их числа довольно велика $\Delta n_{DS}/n_{DS} \sim 1/\sqrt{n_{DS}} \sim 10\%$.

Оценим концентрацию ассоциатов c_a из распределений интенсивности

$$c_a/c_m = (I_a/I_m)(M_m/M_a)(f_m^2/f_a^2) \quad (1)$$

Из табл. 2 видно, что отношение интенсивности света I_a , рассеянного ассоциатами, к интенсивности I_m , создаваемой клубками, $I_a/I_m \approx 0.26$. Для определения форм-фактора необходимо знать произведение qR_G . Для неассоциированных молекул $qR_G \approx 0.14$, для агрегатов $qR_G \approx 2.85$. Это дает для неассоциированных молекул $f_m^2 \approx 1$, а для агрегатов $f_a^2(qR_G) \approx 0.22$ при использовании форм-фактора гауссова клубка. При этом масса молекул ПВП и ассоциатов пропорциональна квадратам их размеров (Z-средних), $M_m \sim \langle d_m^2 \rangle$ и $M_a \sim \langle d_a^2 \rangle$, отсюда $M_a/M_m \approx 160$. Тогда из выражения (1) получим $c_a/c_m \approx 1/130$, т.е. в ассоциатах сосредоточено $\sim 0.8\%$ массы: на один ассоциат приходится ~ 20000 молекул ПВП.

При модификации (рис. 3а) уменьшились и наиболее вероятный размер клубка ПВП до $\sim 6 \text{ нм}$, и размер ассоциатов до $\sim 100 \text{ нм}$. Отношение $I_a/I_m \approx 0.4$ изменилось в пользу ассоциатов. В итоге отношение массовых концентраций стало рав-

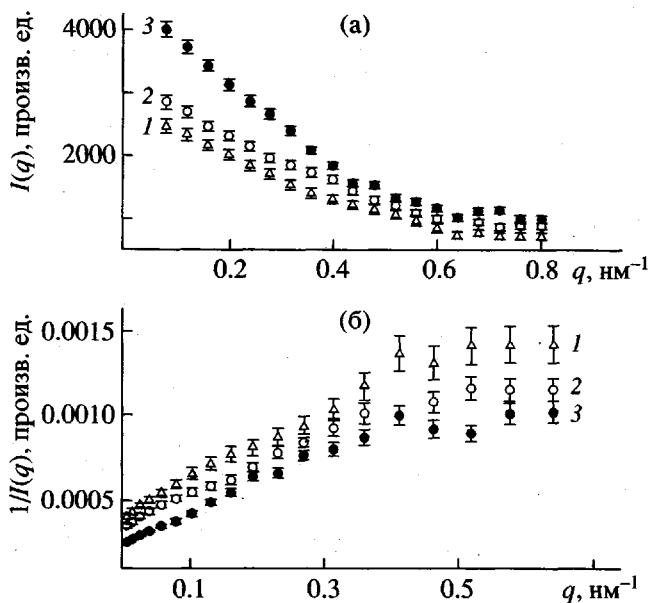


Рис. 4. Рассеяние нейтронов в D_2O -растворах ПВП и комплексов: а – зависимость интенсивности рассеяния $I(q)$ от переданного импульса q для ПВП (1), модифицированного ПВП (2) и комплексов (3); б – обратные интенсивности (обозначения те же) в зависимости от q^2 ; показана линейная аппроксимация данных.

ным $c_a/c_m \approx 2.7\%$, т.е. на один ассоциат приходится ~ 1300 молекул модифицированного ПВП. Уменьшилась дисперсность образца в целом: $\langle d^2 \rangle / \langle d \rangle^2 \approx 2.39$.

Введение дифталоцианина ухудшило растворимость модифицированного ПВП (рис. 3б). Наиболее вероятный размер неассоциированных молекул стал меньше: $d_{mPH} \sim 3 \text{ нм}$. Напротив, размер ассоциатов достиг значения $d_{aPH} \sim 200 \text{ нм}$. Отношение I_a/I_m увеличилось в ~ 44 раз до значения ~ 17.6 . Этот факт свидетельствует о значительном росте числа ассоциатов в растворе. Отношение в нем массовых концентраций ассоциатов и молекулярных клубков $c_a/c_m \approx 0.20$. Содержание ассоциатов выросло в ~ 7 раз, а дисперсность уменьшилась до величины $\langle d^2 \rangle / \langle d \rangle^2 \approx 1.28$. Сравним далее результаты для разбавленных растворов ПВП и комплексов с данными нейтронного рассеяния при содержании полимера $c = 3 \text{ мас. \%}$, близком к порогу перекрывания клубков.

Из нейтронных данных для ПВП и модифицированного ПВП (рис. 4а) видно, что модификация дает малый прирост интенсивности ($\leq 10\%$) равномерно по диапазону q . В то же время комплексы (рис. 4а) рассеивают значительно сильнее на малых углах ($q \leq 0.4 \text{ nm}^{-1}$) относительно модифицированного ПВП, что указывает на их ассоциацию в растворе ($c = 3 \text{ мас. \%}$). В растворах наблюдается

Таблица 3. Параметры функций нейтронного рассеяния

Образец	$I_0 \times 10^{-3}$, произв. ед.	r_c , нм	χ^2
ПВП в D ₂ O	2.45 ± 0.06	2.28 ± 0.07	0.4
Модифицированный ПВП в D ₂ O	2.81 ± 0.06	2.22 ± 0.06	0.5
Комплекс в D ₂ O	4.13 ± 0.07	2.75 ± 0.06	0.5

один и тот же закон рассеяния (рис. 4б) – рост $I(q)^{-1} \sim q^2$ во всем диапазоне q за исключением $q \geq 0.7 \text{ нм}^{-1}$, что подтверждает гауссовский характер цепей [9, 17]. Поведение интенсивности следует закону

$$I(q) = I_0(1 + r_c^2 q^2)^{-1}, \quad (2)$$

где $r_c = r_g/\sqrt{3}$ – длина корреляции для звеньев цепи с радиусом инерции r_g , $I_0 = I(q \rightarrow 0)$ – интенсивность в пределе малых q (подгоночные параметры даны в табл. 3, там же – значения χ^2). Рассеиватели других масштабов, кроме r_c , не обнаружены. Для ПВП это не противоречит данным рассеяния света (табл. 2, рис. 3), согласно которым при малом $q \sim 0.019 \text{ нм}^{-1}$ интегральные интенсивности рассеяния от отдельных клубков и ассоциатов сопоставимы ($I_a/I_m \sim 0.3\text{--}0.4$). Однако при $q \geq 0.1 \text{ нм}^{-1}$ отношение $I_a/I_m \sim (d_a/d_m)^2 \sim 10^2$ увеличивается, и рассеяние от клубков будет на два порядка выше, чем от ассоциатов.

Клубки ПВП в растворе имеют радиус инерции $R_G = r_c \cdot \sqrt{3} \approx 4.0 \text{ нм}$. Размер цепи модифицированного ПВП фактически тот же – $R_{GM} \approx 3.8 \text{ нм}$. Эти величины согласуются с диаметрами клубков, найденными по рассеянию света.

В разбавленном растворе комплексов ($c \sim 0.1 \text{ мас. \%}$) существуют крупномасштабные ассоциаты молекул (рис. 3). Однако при $c = 3 \text{ мас. \%} \sim c^*$, как видно из нейтронных данных, кластеры диаметром $d_a \sim 200 \text{ нм}$ отсутствуют. В результате образования комплексов радиус рассеивателей увеличился до значения $R_{GPH} \approx 4.8 \text{ нм}$. Рост радиуса $\Delta R_{GPH}/R_{GM} \approx 24\%$ и интенсивности $\Delta I_{0PH}/I_{0M} \approx 47\%$ свидетельствует о формировании небольших ассоциатов. Изменения параметров согласуются с гауссовой моделью цепи, фрактальная размерность которой $D_F = 2$ [18]. Мы оценили размерность из соотношения: $D_F \approx [\ln(I_{0PH}/I_{0M})]/[\ln(R_{GPH}/R_{GM})] \approx 1.8$. Образование комплексов практически не скажется на конформации цепи. Сравним изменение радиуса инерции гауссова клубка $R_G^2 = sL/6$ (контурная длина s , размер сегмента L) при постоянной концентрации полимера с изменением интенсивности I_0 (пропорциональной s), чтобы найти отношение сегментальных длин: $L_{PH}/L_0 \approx [R_{GPH}^2/R_{GM}^2]/[I_{GM}/I_{GPH}] \approx 0.96$. Отсюда следует, что дифталоцианин, образуя комплексы, практически не меняет статистическую гибкость ПВП.

При концентрации, близкой к порогу перекрывания клубков, молекулярные флуктуации оказываются слабее, чем в разбавленном растворе, а неоднородности распределения полимерной компоненты имеют масштаб клубка. Поэтому вискозиметрия не обнаруживает сильного увеличения вязкости за счет образования комплексов: при $c \sim 1\text{--}3 \text{ мас. \%}$ различие величин $[\eta]$ для модифицированного ПВП и комплексов $\sim 10\%$ (табл. 1). Образование комплексов при содержании дифталоцианина $\sim 0.3 \text{ мол. \%}$ приводит лишь к локальной ассоциации молекул ПВП. В среднем молекула дифталоцианина приходится на три цепи ПВП. Образуя комплекс с полимерной цепью, она может присоединить в среднем еще две макромолекулы. Реально наблюдается увеличение интенсивности I_0 , пропорциональной эффективной массе цепи, всего в ~ 1.5 раза; вероятность связывания еще одной цепи составляет $\sim 1/4$. Крупные флуктуации пространственного распределения макромолекул оказываются маловероятными. Поэтому наблюдаемый диаметр клубка $2R_{GPH} \sim 10 \text{ нм}$ – порядка расстояния между молекулами дифталоцианина $R_{iph} \sim N_{PH}^{1/3} \sim 12 \text{ нм}$, концентрация которых в растворе составляет $N_{PH} \sim 5 \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$. В целом структура раствора определяется конкуренцией процессов взаимного проникновения клубков и ассоциации молекул при образовании комплексов.

Подробный анализ данных (рис. 5) обнаруживает пространственные корреляции полимерных клубков и комплексов. На рис. 4 они маскируются сильной q -зависимостью форм-фактора цепей. Нормировка интенсивностей на соответствующие подгоночные функции позволяет увидеть тонкие детали картины рассеяния. Приведенные интенсивности $I_M(q) = I(q)[1 + (r_c q)^2]/I_0$ дают представление об изменениях структурного фактора системы макромолекул в результате комплексообразования. В растворе ПВП виден интерференционный максимум при $q^* \sim 0.5 \text{ нм}^{-1}$, отвечающий расстоянию между рассеивателями $D_1 \sim 2\pi/q^* \sim 12 \text{ нм}$ порядка их диаметра. Для модифицированного

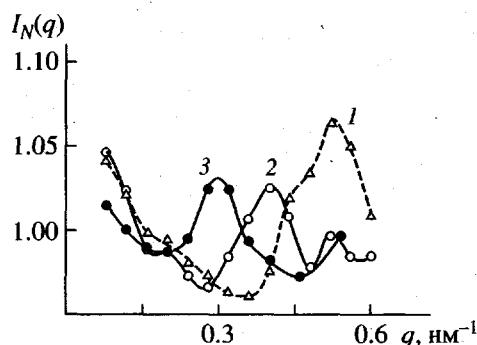


Рис. 5. Интерференционные эффекты в рассеянии. Приведены интенсивности, нормированные на соответствующие аппроксимирующие функции: 1 – ПВП, 2 – модифицированный ПВП, 3 – комплексы.

ПВП максимум сдвинут в сторону меньших q , а соответствующий масштаб выше, $D_2 \sim 16$ нм. За счет комплексообразования он возрастает до $D_3 \sim 21$ нм. Эти изменения качественно согласуются с явлениями ассоциации в разбавленных растворах полимеров, хотя здесь мы наблюдаем меньшие размеры ассоциатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование комплексов дифталоцианина самария и поли-*N*-винилпирролидона различными методами свидетельствует о том, что при низкой мольной концентрации PcSmPc (1 : 300) по отношению к ПВП в водном растворе происходит ассоциация макромолекул. Ее масштаб зависит от содержания полимера. В разбавленной системе с концентрацией $c \sim 0.1$ мас. % динамическое рассеяние света обнаруживает крупные кластеры диаметром $d_a \sim 200$ нм. Вместе с тем, вблизи порога перекрывания клубков при содержании полимера $c \sim 3$ мас. % диаметр кластера $2R_{GPH} \sim 10$ нм – порядка невозмущенного размера цепи, что является следствием конкуренции взаимного проникновения клубков и процесса агрегации макромолекул за счет комплексообразования с гидрофобными молекулами дифталоцианина. В среднем масса ассоциата в ~1.5 раза выше массы молекулы ПВП, а размер превышает исходный на ~20%. Цепи в комплексах сохраняют исходную гауссову конформацию и длину статистического сегмента.

Авторы благодарны Б.Г. Пескову, И.Н. Ивановой, С.М. Богдановичу, В.П. Крыкову, С.В. Кашевич, В.А. Тюкавину, М.Ю. Субботе за помощь на разных этапах работы.

Работа по государственной научно-технической программе "Нейтронные исследования конденси-

рованных сред" поддержана государственным комитетом России по науке и технологиям (пр. "Упорядочение"), РФФИ (пр. Л-ЕН 96-15-96775), Hungarian research Found (OTKA, Grant T-017016).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука, 1978.
- Moser F.H., Thomas A.L. Phthalocyanine Compounds. New York: Reinhold Publ., 1963.
- Москалев П.Н. // Координац. химия. 1990. Т. 16. № 2. С. 147.
- Москалев П.Н., Сибилев А.И., Клюбин В.В. // Журн. неорган. химии. 1997. Т. 42. № 11. С. 1812.
- Москалев П.Н., Комаров М.А., Шнейдер М.А., Рачковская А.А., Штильбанц Е.В. // А.с. 153536 СССР // Б. И. 1985. Т. 37. С. 257.
- Москалев П.Н., Сибилев А.И., Сибилева М.А. // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. Т. 47. № 7. С. 1458.
- Москалев П.Н., Шапкин Г.Н., Даровских А.Н. // Журн. неорган. химии. 1979. Т. 24. С. 340.
- Нестеров А.Е. Справочник по физической химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1984. Т. 1. С. 91, 126.
- Будтов В.П. Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992. С. 384.
- Клюбин В.В., Туманова С.А. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 3. С. 354.
- Каминс Г.З. // Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов / Пер. с англ. под ред. Бункина Ф.В. М.: Мир, 1978. С. 292.
- Эскин В.Е. Рассеяние света разбавленными растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986.
- Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
- Arcasu A.Z., Hau C.C. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 276.
- Agamalyan M.M., Drabkin G.M., Sbitnev V.I. // Phys. Rep. 1988. V. 168. P. 265.
- Свергун Д.И., Фейгин Л.А. Рентгеновское и нейтронное малоугловое рассеяние. М.: Наука, 1986.
- Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров / Пер. с англ. под ред. Лифшица И.М. М.: Мир, 1982.
- Тр. 6-го Междунар. симп. "Фракталы в физике" (Триест, Италия). М.: Мир, 1988, Ч. II.

Structure of Poly-(N-vinylpyrrolidone) Complexes with Samarium Diphthalocyanine in Aqueous Solutions

V. T. Lebedev*, G. A. Evmenenko*, V. L. Alekseev*, D. N. Orlova*, Gy. Torok**,
 L. Cser**, V. V. Klyubin***, A. A. Polyakov****, V. P. Budtov****, P. N. Moskalev*,
 M. A. Sibileva*****, and A. I. Sibilev*

*St. Petersburg Institute of Nuclear Physics, Russian Academy of Sciences,
 Leningrad oblast, Gatchina, 188350 Russia

**Research Institute for Solid State Physics,
 Budapest POB49, H-1525 Hungary

***St. Petersburg State Marine Technical University,
 Lotsmanskaya ul. 3, St. Petersburg, 190008 Russia

****Center for Scientific Expertise,
 pr. Elizarova 14, office 45, St. Petersburg, 193029 Russia

*****St. Petersburg State University,
 Ul'yanovskaya ul. 1, St. Petersburg, 198904 Russia

Abstract—Complexes of poly-N-vinylpyrrolidone with the “sandwich” compound of samarium diphthalocyanine were studied in aqueous solutions using viscometry, electronic absorption spectroscopy, dynamic light scattering, and neutron diffraction methods. The association of molecules of the complex into a structure stable at room temperature was found. The size of associates depends on the polymer concentration: large associates with a hydrodynamic diameter of $d_a \sim 200$ nm prevail in dilute solutions ($c \sim 0.1$ wt %), while at $c = 3$ wt %, which is close to the threshold of coil overlapping in D_2O , the radius of inertia of the associate $R_{GA} \sim 5$ nm) is of the same order as the radius of poly-N-vinylpyrrolidone macromolecules.