

УДК 541(64+49):577.979

СВОЙСТВА ВОДОРАСТВОРИМОГО КОМПЛЕКСА ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА С ФУЛЛЕРЕНОМ C₆₀ И ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОМ¹

© 2003 г. Н. П. Евлампиева*, Е. Ю. Меленевская**, О. В. Ратникова**,
П. Н. Лавренко**, И. И. Зайцева*, В. Н. Згонник**, Е. И. Рюмцев*

* Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока
Санкт-Петербургского государственного университета
198504 Санкт-Петербург, Петродворец, Ульяновская ул., 1

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

Поступила в редакцию 04.02.2003 г.
Принята в печать 18.06.2003 г.

Исследованы гидродинамические и электрооптические свойства трехкомпонентного комплекса поли-N-винилпирролидон–C₆₀–тетрафенилпорфирин, содержащего 1.3 мас. % фуллерена и 1.6 мас. % тетрафенилпорфирина, в водных растворах и хлороформе в сравнении с исходным полимером и его бинарными комплексами с C₆₀ и тетрафенилпорфирином. Показано, что характеристики размеров, подвижности и полидисперсности поли-N-винилпирролидона изменяются незначительно при указанном составе комплекса. В то же время установлено существенное влияние фуллерена и тетрафенилпорфирина на электрооптические свойства исходного полимера и зависимость этих свойств от состава полимерного комплекса.

Водорастворимые производные C₆₀ вошли в разряд объектов научного интереса в последнее десятилетие XX века, когда была установлена биологическая активность этого представителя семейства фуллеренов [1–3]. В настоящее время известен уже целый ряд соединений как ковалентного, так и комплексного типов, способных переводить фуллерен в водорастворимое состояние [3–5]. В числе наиболее привлекательных в практическом отношении производных фуллерена C₆₀, пригодных для тестирования его влияния на биологические процессы, может быть назван комплекс донорно-акцепторного типа между C₆₀ и поли-N-винилпирролидоном (ПВП) [2, 6, 7]. Предпочтительность координационного связывания C₆₀ в составе комплексных соединений для указанной цели не вызывает сомнения, поскольку связывание такого рода в наибольшей степени сохраняет основные физические свойства фуллерена, позволяя в то же время количественно кон-

тролировать массовую долю C₆₀ в составе комплекса. Однако для комплекса ПВП–C₆₀ оказалось довольно трудно подобрать условия для варьирования доли фуллерена, входящего в его состав [7]. В недавно опубликованной работе [8] была предложена новая методика синтеза комплекса ПВП–C₆₀ с участием тетрафенилпорфирина (ТФП), которая позволила получать соединения, массовая доля фуллерена в которых была повышена до 5% в сравнении с ранее известными методиками синтеза этого комплекса, где доля фуллерена составляла не более 1% [6, 7].

В настоящей работе мы исследовали гидродинамические и электрооптические свойства в растворах комплекса ПВП–C₆₀–ТФП, синтезированного по методике [8], с целью выяснения роли ТФП в процессе комплексообразования, а также для определения степени влияния фуллерена на молекулярные свойства полимерной составляющей этого комплекса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез комплекса ПВП–C₆₀–ТФП осуществляли в две стадии с использованием промежуточ-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной программы “Интеграция” (проект 326.38) и Российской исследовательской программы “Фуллерены и атомные кластеры” (проект 98076).

E-mail: yevlam@paloma.spbu.ru (Евлампиева Наталья Петровна).

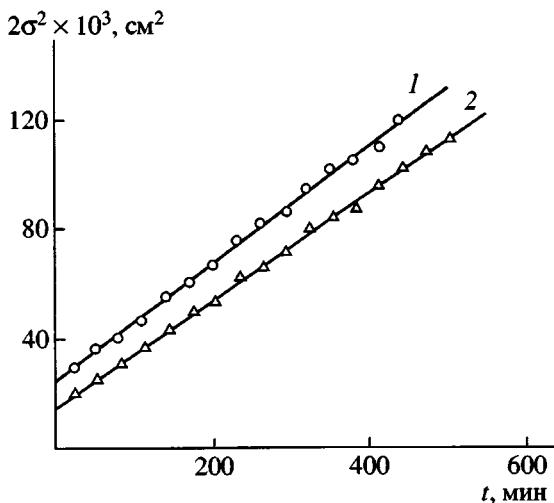


Рис. 1. Зависимость дисперсии диффузионной границы $2\sigma^2$ от времени опыта t для исходного образца ПВП (1) и комплекса ПВП- C_60 -ТФП (2) при концентрации растворов в воде 8×10^{-4} г/см³.

ного этапа получения двухкомпонентной системы C_60 -ТФП и последующим приготовлением комплекса ПВП- C_60 -ТФП из смеси раствора полимера в хлороформе и растворенного в бензоле бинарного комплекса C_60 -ТФП после его выделения и вакуумной сушки. Содержание фуллерена и порфирина в составе полученного комплекса ПВП- C_60 -ТФП определяли по коэффициентам экстинкции растворов образца в хлороформе. Использовали коэффициенты экстинкции, соответствующие длине волн $\lambda = 258$ нм для фуллерена и 419 нм для ТФП. Данные методов ЯМР ^{13}C и малоуглового нейтронного рассеяния, подтверждающие комплексообразование в системах C_60 -ТФП и ПВП- C_60 -ТФП, приведены в работе [8].

Исследованный в данной работе комплекс ПВП- C_60 -ТФП готовили при мольном соотношении 1:1 в промежуточном бинарном комплексе C_60 -ТФП. Для приготовления трехкомпонентного комплекса использовали ПВП с $M = 1.2 \times 10^4$. Массовая доля фуллерена в полученном образце ПВП- C_60 -ТФП составляла 1.3%, что соответствует соотношению 2 : 1 между числом молекул ПВП и C_60 в составе комплекса.

Для изучения свойств комплекса ПВП- C_60 -ТФП в растворах использовали методы поступательной диффузии, вискозиметрии и эффекта Керра. Выбор экспериментальных методов был

обусловлен задачей сравнения характеристик исходного полимера и его комплекса с фуллереном, поскольку гидродинамические методы позволяют делать заключения о размерах, подвижности и неоднородности по составу исследуемых объектов, а электрооптический эффект Керра чувствителен к изменению внутримолекулярного взаимодействия в полимерах [9].

Поступательную диффузию изучали методом образования границы между раствором и растворителем в диффузометре Цветкова при 25°C [10]. Применили обычный алгоритм расчета коэффициента диффузии D по трансформации во времени диффузионной границы [10]. Коэффициенты диффузии вычисляли по изменению со временем дисперсии σ^2 диффузионной кривой, $D = (1/2)(d\sigma^2/dt)$. Полученные значения D экстраполировали к нулевой концентрации раствора c , определяя значение $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$. Все диффузионные измерения проводили в водных растворах при 25°C. Рисунок 1 демонстрирует зависимости $2\sigma^2$ от времени t для исходного образца ПВП и комплекса ПВП- C_60 -ТФП, полученные при одинаковых условиях эксперимента. Концентрационные зависимости коэффициентов диффузии молекул ПВП и комплекса ПВП- C_60 -ТФП приведены на рис. 2а.

Характеристические вязкости $[\eta]$ образцов в водных растворах измеряли в вискозиметре типа Оствальда со временем течения растворителя при 25°C (100.1 ± 0.1) с. На рис. 2б представлены концентрационные зависимости величины удельной вязкости $\eta_{уд}/c$ для исследованных в работе образцов. Используя соотношение (1), описывающее концентрационную зависимость $\eta_{уд}/c$, определяли значение $[\eta]$ при концентрации раствора $c \rightarrow 0$ [10]

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (1)$$

Здесь $\eta_{уд} = (\eta - \eta_0)/\eta_0$, η и η_0 – вязкости раствора и растворителя, k' – постоянная Хаггинаса.

Электрооптический эффект Керра в растворах образцов в хлороформе исследовали в прямоугольно-импульсном поле при длительности импульса 1 мс и интервале между импульсами 200 мс. В качестве характеристики равновесных

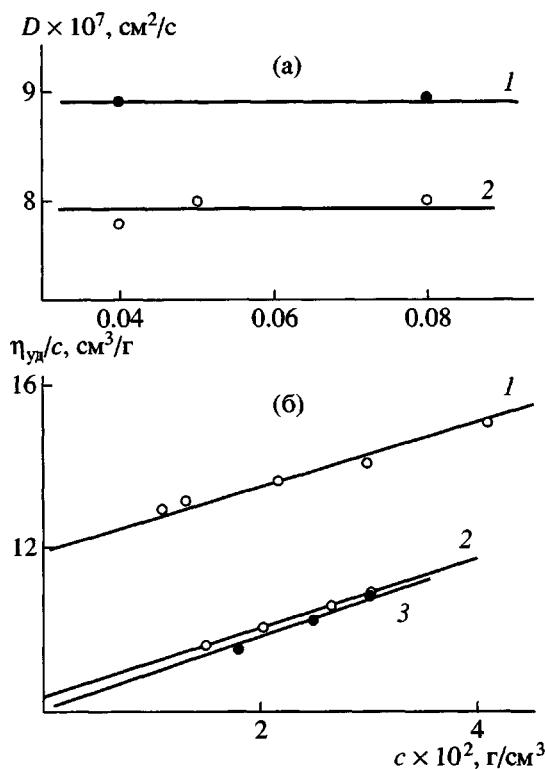


Рис. 2. Концентрационные зависимости коэффициента диффузии D (а) и вязкости η_{ud}/c (б) для образцов ПВП (1), ПВП- C_{60} -TFP (2) и ПВП-TFP (3) в растворах в воде.

электрооптических свойств объектов использовали величину удельной постоянной Керра K

$$K = \lim_{E \rightarrow 0, c \rightarrow 0} [(\Delta n + \Delta n_0)/E^2 c], \quad (2)$$

где $(\Delta n - \Delta n_0)$ – разность между величиной двойного лучепреломления, возникающего под действием электрического поля в растворе и растворителе соответственно, E – величина напряженности электрического поля, c – концентрация растворенного вещества. Поскольку удельная постоянная Керра определяется анизотропией оптической (и диэлектрической) поляризуемости и полярностью химических связей молекулярного объекта, ее величина чувствительна к любым изменениям конформации молекул в растворе [9]. На рис. 3 приведены зависимости величины двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля для растворов ПВП-TFP и ПВП- C_{60} -TFP в хлороформе, из наклона которых определяли значения постоянной Керра K при конкретной концентрации раствора. Из концентрационных зависимостей, согласно соот-

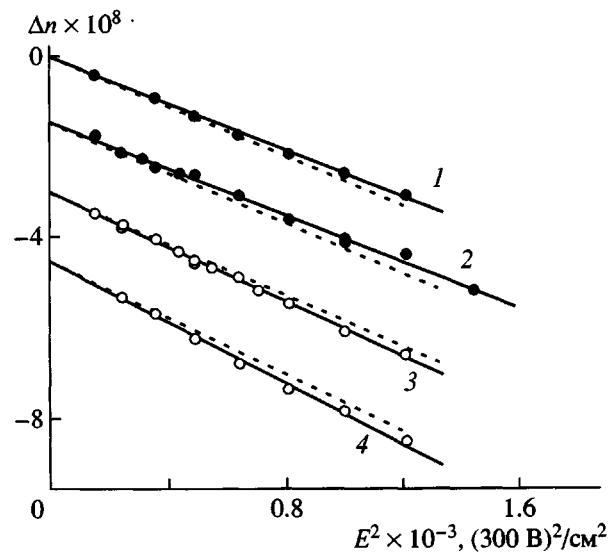


Рис. 3. Зависимости величины двойного лучепреломления Δn от квадрата напряженности электрического поля E^2 растворов в хлороформе образцов ПВП-ТФП при концентрации 0.744 (1), $1.491 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ (2) и ПВП- C_{60} -ТФП при концентрации 0.985 (3) и $1.764 \times 10^{-2} \text{ г}/\text{см}^3$ (4). Экспериментальные зависимости 2–4 приведены со смещением на -1.5×10^{-8} по оси ординат. Пунктирные прямые соответствуют растворителю.

ношению (2), получали величину удельной постоянной Керра при $c \rightarrow 0$ (рис. 4).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства бинарного комплекса C_{60} -TFP состава 1 : 1 изучены в трех растворителях (бензole, толуоле и хлороформе) в нашей предыдущей работе [8]. Было показано, что этот комплекс представляет собой устойчивое соединение, не разрушающееся при смене растворителя. Данные по рентгеновскому рассеянию в кристаллах C_{60} -TFP указывают на то, что фуллерен расположен непосредственно над порфириновым кольцом на расстоянии $(2.7-2.9) \times 10^{-8} \text{ см}$ над его плоскостью; это меньше, чем для типичных комплексных соединений, образованных за счет электронных π - π -взаимодействий [11], и, что, очевидно, обеспечивает высокую химическую устойчивость этого комплекса. В работе [11] также показано, что в растворах C_{60} -TFP в толуоле спектры ЯМР ^{13}C и ЯМР ^1H регистрируют для C_{60} и N-H-протонов порфира сдвиги, характерные для образования комплекса донорно-акцепторного типа.

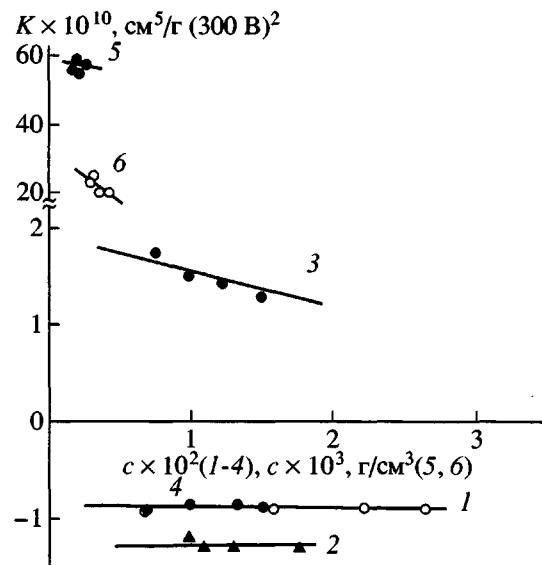


Рис. 4. Концентрационные зависимости величины удельной постоянной Керра K для растворов в хлороформе образцов ПВП (1), ПВП- C_{60} -ТФП (2), ПВП-ТФП (3), ПВП- C_{60} (4), ТФП (5) и C_{60} -ТФП (6).

Поскольку хорошо известно о склонности C_{60} к агрегированию в бензole [12], можно утверждать, что первый этап приготовления комплекса ПВП- C_{60} -ТФП, а именно, первоначальное переведение фуллерена в состав бинарного комплекса C_{60} -ТФП, способствует получению молекулярно дисперсного фуллерена в бензольных растворах C_{60} -ТФП. Раствор в бензole бинарного комплекса C_{60} -ТФП при соотношении компонентов 1 : 1 использовали в качестве реагента для синтеза трехкомпонентного комплекса по методике [8].

В настоящей работе были исследованы гидродинамические и электрооптические характеристи-

стики исходного образца ПВП, комплекса ПВП- C_{60} с содержанием фуллерена 1%, полученного по методике [7], комплекса ПВП- C_{60} -ТФП и соединения ПВП-ТФП. Последний был выделен вакууммированием из совместного раствора (аналогично комплексу ПВП- C_{60} -ТФП), с массовой долей ТФП 1.6%, что соответствует его доле в составе трехкомпонентного комплекса ПВП- C_{60} -ТФП. В таблице приведены экспериментально полученные коэффициенты поступательной диффузии D_0 , инкременты показателя преломления растворов полимеров dn/dc , характеристические вязкости $[\eta]$, величины постоянных Хаггинаса k' и диаметра a гидродинамически эквивалентной сферы указанных выше образцов, рассчитанного по формуле Эйнштейна $a = kT/3\pi\eta_0 D_0$, где k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура.

Представленные в таблице гидродинамические данные показывают, что образцы комплексов характеризуются меньшими значениями $[\eta]$ в сравнении с исходным ПВП. При этом заметно возрастает значение постоянной Хаггинаса k' в зависимости $\eta_{\text{уд}}/c = f(c)$ для комплексов ПВП-ТФП и ПВП- C_{60} -ТФП по отношению к соответствующей зависимости для исходного ПВП в водных растворах. Гидродинамические размеры полимерного клубка ПВП-ТФП минимальны в ряду образцов, представленных в таблице. Отмеченные особенности гидродинамического поведения ПВП в составе комплексов, в которые входит ТФП, могут быть объяснены ухудшением термодинамических условий для ПВП в водном растворе в присутствии ТФП; эти особенности поведения аналогичны тем, которые полимеры проявляют вблизи условий осаждения из раствора [10]. В случае справедливости этого предположения

Гидродинамические характеристики образцов в водных растворах

Образец	Содержание в образце, мас. %		$[\eta]$, $\text{cm}^3/\text{г}$	k'	dn/dc , $\text{cm}^3/\text{г}$	$D \times 10^7$, $\text{см}^2/\text{с}$	$a \times 10^8$, см
	C_{60}	ТПФ					
ПВП	0	0	11.9	0.52	0.165	8.9	49.1
ПВП- C_{60}	1	0	9.5	0.51	0.156	8.1	53.9
ПВП-ТФП	0	1	8.1	1.25	0.145	10.2	42.8
ПВП- C_{60} -ТФП	1.3	1.6	8.3	1.22	0.140	8.0	54.6
ПВП- C_{60} -ТФП	5.3	2.1	8.0	1.20	0.12	6.4	68.2

ТФП, обладающий свойствами осадителя по отношению к ПВП, очевидно, будет способствовать вовлечению большего числа молекул фуллерена, координационно связанных с ним, в состояние комплекса с полимером.

Близость экспериментальных вискозиметрических характеристик комплексов ПВП- C_{60} -ТФП и ПВП-ТФП при заметном различии их средних гидродинамических размеров (см. последний столбец таблицы) свидетельствует о сходном характере изменения конформации ПВП при включении как ТФП, так и координационного соединения C_{60} -ТФП в полимерный клубок в процессе комплексообразования. Как нами уже было показано ранее [13], увеличение размеров полимерных клубков при вступлении их в комплекс с фуллереном C_{60} происходит одновременно с изменением (повышением) симметрии их формы.

Анализ полученных диффузионных данных в водных растворах с целью оценки полидисперсности образца комплекса ПВП- C_{60} -ТФП (с содержанием фуллерена 1.3%) показал, что для него M_w/M_n соответствует величине ~1.5 в предположении типа распределения ММ по Кремеру-Лансингу [14]. Учитывая, что исходный ПВП в предположении того же типа распределения ММ характеризуется параметром полидисперсности $M_w/M_n \leq 1.4$, можно констатировать, что при вступлении в комплекс с соединением C_{60} -ТФП не происходит существенного уширения молекулярно-массового распределения ПВП. Последний вывод позволяет заключить, что в водных растворах исследованного образца комплекса ПВП- C_{60} -ТФП отсутствуют большие агрегаты, появление которых можно было бы ожидать при выделении комплекса ПВП с фуллереном в присутствии ТФП, также обладающего склонностью к комплексообразованию с ПВП.

Как результат включения координационно связанных дополнительных компонентов в полимерный клубок ПВП и изменения в связи с этим его конформационных характеристик мы наблюдали изменения электрооптических свойств исследованных комплексных соединений в сравнении с исходным ПВП в растворах в хлороформе. На рис. 4 представлены концентрационные зависимости величины удельной постоянной Керра для образцов ПВП, ПВП- C_{60} , ПВП- C_{60} -ТФП,

ПВП-ТФП, а также ТФП и комплекса C_{60} -ТФП в том же растворителе.

Полярное и оптически анизотропное химическое соединение ТФП характеризуется в растворах в хлороформе большой по величине и положительной по знаку удельной постоянной Керра $K = (60 \pm 5) \times 10^{-10} \text{ см}^5/\text{г}$ (300 В)². В составе комплекса 1 : 1 между ТФП и фуллереном C_{60} наблюдается снижение величины K в хлороформе практически вдвое по сравнению с ТФП, что указывает на определяющую роль ТФП в электрооптических свойствах этого комплексного соединения. Но в составе комплексов с ПВП электрооптические свойства координационных соединений сильно различаются в зависимости от состава и способа приготовления комплекса. Так, включение 1.6 мас. % ТФП в состав ПВП приводит к изменению знака удельной постоянной Керра образца ПВП-ТФП по сравнению с исходным образцом ПВП, который характеризуется в растворах в хлороформе малой по величине и отрицательной по знаку величиной постоянной Керра $K = -(0.8 \pm 0.1) \times 10^{-10} \text{ см}^5/\text{г}$ (300 В)². При включении 1.6% ТФП, связанного координационно с C_{60} , в комплекс с ПВП мы получаем соединение ПВП- C_{60} -ТФП, электрооптические свойства которого близки к тем же свойствам исходного ПВП.

Полученные электрооптические данные свидетельствуют об ином характере взаимодействия ТФП с ПВП в составе тройного комплекса ПВП- C_{60} -ТФП, чем в составе комплекса ПВП-ТФП. Это, по-видимому, связано с различием в структуре и характере взаимодействия с полимером составляющих этих комплексов в соответствии с тем, что C_{60} является акцептором, а ТФП – в основном донором электронов при комплексообразовании [15], следовательно, в составе бинарного комплекса C_{60} -ТФП электронное состояние ТФП отлично от его свободного состояния.

Таким образом, электрооптические характеристики пар комплексов ПВП-ТФП/ПВП- C_{60} и ПВП-ТФП/ПВП- C_{60} -ТФП различаются как по знаку, так и по величине, проявляя высокую чувствительность электрооптических свойств ПВП к присутствию относительно небольшого (порядка 1.5 мас. %) количества ТФП и C_{60} , включенного в состав комплекса с ПВП. Более того, значения удельных постоянных Керра K для комплекс-

сов ПВП–C₆₀ (при содержании фуллерена 1%) и ПВП–C₆₀–ТФП (1.3% фуллерена и 1.6% ТФП) хотя и совпадают по знаку, но различаются по абсолютной величине почти в 2 раза, также демонстрируя реакцию электрооптических свойств на различия в составе этих комплексов.

В последней строке таблицы приведены гидродинамические характеристики в водных растворах образца комплекса ПВП–C₆₀–ТФП со средним массовым содержанием фуллерена 5.3%, приготовленного на основе того же ПВП и комплекса C₆₀–ТФП в соотношении 2 : 1. Как видно, все тенденции (снижение величин [η] и D, увеличение k'), отмеченные выше при обсуждении гидродинамических свойств исходного ПВП и комплекса ПВП–C₆₀–ТФП с содержанием фуллерена 1.3 %, сохраняются и для образца комплекса с еще более высоким содержанием фуллерена. К сожалению, провести измерения электрооптических характеристик образца комплекса ПВП–C₆₀–ТФП с повышенным до 5.3% содержанием фуллерена оказалось невозможным, поскольку в хлороформе он не растворялся.

В заключение отметим, что методика повышения содержания фуллерена в комплексах C₆₀ с ПВП при посредстве ТФП, предложенная в работе [8], перспективна для практического применения, так как наблюдающиеся в растворах изменения свойств исходного полимера за счет возрастания гидродинамических размеров ПВП при вступлении его в комплекс ПВП–C₆₀–ТФП относительно невелики. Также важно отметить, что в смешанном растворителе хлороформ–бензол при образовании комплекса между ПВП и C₆₀–ТФП не происходит необратимой агрегации макромолекул ПВП. Установленные в настоящей работе изменения электрооптических характеристик комплекса ПВП–C₆₀–ТФП в сравнении с исходным ПВП свидетельствуют о значительном возмущающем влиянии фуллерена и тетрафенилпорфирина как компонентов комплекса на свойства полимерного клубка ПВП в целом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Friedman S.H., DeCamp D.L., Sijbesma R.P., Srđanov G., Wudl F., Kenyon G.L. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 15. P. 6506.
2. Киселев О.И., Козелецкая К.Н., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Кевер Е.Е., Кленин С.И., Згонник В.Н., Думпес М.А., Пиотровский Л.Б. // Докл. РАН. 1998. Т. 361. № 4. С. 547.
3. Da Ros T., Spalluto G., Prato M. // Croat Chem. Acta 2001. V. 74. № 4. P. 747.
4. Sun Y.P., Liu B., Morton D.K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1996. № 11. P. 2699.
5. Li F.M. // Macromol. Symp. 1996. V. 101. P. 227.
6. Yamakoshi Y.N., Yagami T., Fukuhara K. // J. Chem. Soc., Chem Commun. 1994. № 4. P. 517.
7. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Хачатуров А.С., Кевер Е.Е., Литвинова Л.С., Новокрецьнова А.В., Сушко М.А., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.
8. Меленевская Е.Ю., Ратникова О.В., Евлампиева Н.П., Зайцева И.И., Лебедев В.Т., Орлова Д.Н., Мокеев М.В., Хачатуров А.С., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2003. Т. 45. № 7. С. 1091.
9. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
10. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
11. Boyd P.D.W., Hodgson M.S., Rickard C.E.F., Oliver A.G., Chaker L., Brother P.J., Bolksar R.D., Tham F.S., Reed C.A. // J. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 45. P. 10487.
12. Ying Q., Marecek J., Chu B. // Chem. Phys. Lett. 1994. V. 219. P. 214.
13. Евлампиева Н.П., Лавренко П.Н., Зайцева И.И., Меленевская Е.Ю., Бирюлин Ю.Ф., Виноградова Л.В., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1564.
14. Lavrenko P., Lavrenko V., Tsvetkov V. // Progr. Coll. Polym. Sci. 1999. V. 113. P. 14.
15. Xiao J., Savina M.R., Martin G. B., Francis A.H., Meyerhoff M.E. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. P. 9341.

Properties of a Water-Soluble Poly(N-vinylpyrrolidone)-Fullerene C₆₀-Tetraphenylporphyrin Complex

N. P. Yevlampieva*, E. Yu. Melenevskaya**, O. V. Ratnikova**, P. N. Lavrenko**, I. I. Zaitseva*, V. N. Zgonnik**, and E. I. Ryumtsev*

* Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University,
ul. Ul'yanovskaya 1, Petrodvorets, 198504 Russia

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

Abstract—A comparative study of the hydrodynamic and electrooptical properties of the poly(N-vinylpyrrolidone)-C₆₀-tetraphenylporphyrin three-component complex containing 1.3 wt % fullerene and 1.6 wt % tetraphenylporphyrin in aqueous solutions and chloroform with those of the individual polymer and its binary complexes with C₆₀ and tetraphenylporphyrin was performed. It was shown that for the complex with a given composition, the size, mobility, and polydispersity of poly(N-vinylpyrrolidone) change insignificantly upon complex formation. However, fullerene and tetraphenylporphyrin were found to significantly affect the electrooptical properties of the original polymer and the interplay between these properties and the composition of the polymer complex.