

УДК 541(64+49):547.465.4

## ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИЕ КОМПЛЕКСЫ ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА, СИНТЕЗИРОВАННЫЕ В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНА<sup>1</sup>

© 2003 г. Е. Ю. Меленевская\*, О. В. Ратникова\*, Н. П. Евлампиева\*\*, И. И. Зайцева\*\*,  
В. Т. Лебедев\*\*\*, Д. Н. Орлова\*\*\*, М. В. Мокеев\*, А. С. Хачатуров\*, В. Н. Згонник\*

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

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

\*\*\*Петербургский институт ядерной физики Российской академии наук  
188300 Гатчина Ленинградской обл.

Поступила в редакцию 05.08.2002 г.

Принята в печать 14.03.2003 г.

Получены и охарактеризованы тройные комплексы  $C_{60}$ –тетрафенилпорфирин–поливинилпирролидон, благодаря образованию которых удается перевести в водорастворимое состояние в ~5 раз больше  $C_{60}$ , чем при комплексообразовании  $C_{60}$ –поливинилпирролидон. Методами спектроскопии ЯМР  $^{13}C$  и малоуглового нейтронного рассеяния установлено образование комплекса в бинарной системе  $C_{60}$ –тетрафенилпорфирин, а методом изотермической поступательной диффузии подтверждена его состав, равный 1 : 1. Данные гидродинамических и электрооптических исследований тройных систем  $C_{60}$ –тетрафенилпорфирин–поливинилпирролидон указывают на повышенную симметрию полимерного клубка в составе комплекса по сравнению со свободным поливинилпирролидоном. Установлено, что увеличение содержания  $C_{60}$  в составе тройного комплекса приводит к появлению агрегатов в водных растворах.

### ВВЕДЕНИЕ

Открытие у фуллерена биологической активности, проявляющейся в таких процессах, как ингибирование ферментов, антивирусная активность, расщепление ДНК и т.д. [1–3], дало импульс исследованиям в области получения водорастворимых производных фуллерена или перевода его в водорастворимое состояние путем солюбилизации различными ПАВ или комплексообразования с полимерами. Одним из наиболее широко используемых в медицине водорастворимых нетоксичных полимеров является поливинилпирролидон (ПВП). В системе ПВП– $C_{60}$  удерживается менее 1% фуллерена [4, 5]. Исследование нескольких фуллеренсодержащих полимерных систем методом ЭПР показало, что толь-

ко в системе на основе ПВП обнаружен сигнал ЭПР [6], что согласуется с данными ЯМР [5], свидетельствующими о переносе электронной плотности от полимера к  $C_{60}$ . Фуллерен в этой системе проявляет антивирусные свойства [7], но его содержание слишком низко для реального использования.

Включение фуллерена в состав полимера является сложной задачей, что в первую очередь обусловлено низкой растворимостью  $C_{60}$  в ароматических растворителях и склонностью к образованию агрегатов большого размера в системах растворитель–осадитель [8]. Один из приемов повышения эффективности взаимодействия фуллера с ПВП – использование дополнительных агентов, имеющих средство к фуллерену, например мезо-тетрафенилпорфирина (ТФП), чья способность к комплексообразованию с  $C_{60}$  и с ПВП известна [9–11].

В данной работе исследовали как трехкомпонентные системы, содержащие ПВП,  $C_{60}$  и ТФП,

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Государственной Научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред”, направление “Фуллерены и атомные кластеры”.

E-mail: melen@hq.macro.ru (Меленевская Елена Юрьевна).

так и бинарные комплексы различными спектральными (ЯМР  $^{13}\text{C}$ , УФ-спектроскопия) методами, методом малоуглового нейтронного рассеяния, а также изучали свойства комплексов в растворах методами молекулярной гидродинамики и электрооптики. Ранее эти методы также применялись в наших работах для исследования фуллеренсодержащих бинарных полимерных систем, в том числе включающих ПВП [12–14].

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали фуллерен  $\text{C}_{60}$  производства фирмы “Фуллереновые технологии” (Россия) с содержанием основного вещества 99.5%, ТФП производства фирмы “Sigma” (USA), чистотой 99.5% и промышленный ПВП с  $M = 8 \times 10^3$  и  $12 \times 10^3$ , не содержащий высокомолекулярных фракций.

Комплексы получали в две стадии. На первом этапе готовили двухкомпонентную систему  $\text{C}_{60}$ –ТФП в бензole при мольном соотношении компонентов 2 : 1 и 1 : 1 путем испарения растворителя из совместного раствора с последующим прогреванием осадка при одновременном вакуумировании. На следующей стадии получали тройную комплексную систему  $\text{C}_{60}$ –ТФП–ПВП испарением растворителя из общего смешанного раствора ПВП в хлороформе и  $\text{C}_{60}$ –ТФП в бензole. Осадок растворяли в воде, отфильтровывали через плотный фильтр и высушивали лиофильно. Содержание фуллерена ( $\lambda = 258$  нм) и порфирина ( $\lambda = 419$  нм) в тройной композиции определяли по электронным спектрам растворов, полученных после сушки образцов в хлороформе.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов комплексов при комнатной температуре получали на приборе фирмы “Bruker-500” и спектры в твердой фазе – на спектрометре CXP-100 (“Bruker”) с применением методик вращения образца под “магическим углом” и кросс-поляризации (рабочая частота 25.18 МГц, частота вращения образцов 3–4 кГц). Хим. сдвиги приводятся в м.д. относительно тетраметилсилана.

Агрегацию фуллерена, порфирина, их механической смеси и комплекса исследовали методом малоуглового рассеяния нейтронов при 20°C в дейтерированном бензole. Использовали нейтроны с длиной волны  $\lambda = 0.3$  нм (ширина линии

$\Delta\lambda/\lambda = 0.3$ ), диапазон переданных импульсов  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2) = 0.04\text{--}0.8 \text{ нм}^{-1}$  ( $\theta$  – угол рассеяния). Распределение интенсивностей приведено на рис. 1.

Гидродинамические свойства образцов бинарных комплексов  $\text{C}_{60}$ –ТФП исследовали в нескольких органических растворителях (бензole, толуole, хлороформе) методами изотермической поступательной диффузии, свойства полимерных комплексов – методами диффузии и вискозиметрии в водных растворах.

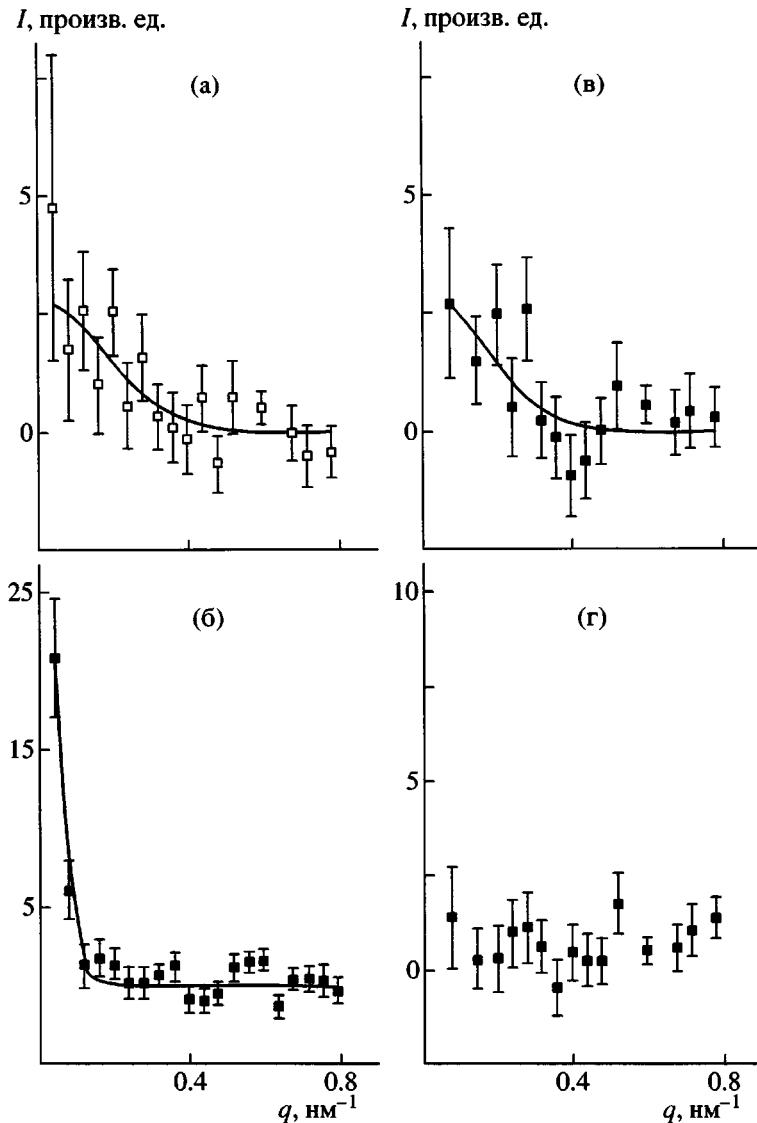
Поступательную диффузию изучали традиционным методом образования границы между раствором и растворителем в диффузометре конструкции Цветкова при 25°C [15]. Использовали алгоритм расчета коэффициентов диффузии  $D$  по расплыванию диффузационной границы [16]. Коэффициенты диффузии  $D = (1/2)(d\sigma^2/dt)$  вычисляли по изменению со временем дисперсии  $\sigma^2$  диффузационной кривой. Полученные значения  $D$  экстраполировали к нулевой концентрации раствора, определяя величину  $D_0 = \lim_{c \rightarrow 0} D$ .

Характеристическую вязкость  $[\eta]$  образцов полимеров и их комплексов с  $\text{C}_{60}$  определяли в капиллярных вискозиметрах типа Оствальда [16].

Электрооптический эффект Керра или проявление двойного лучепреломления растворами под действием электрического поля исследовали в импульсном электрическом поле при длительности прямоугольного импульса 1 мс в растворах образцов в хлороформе. Параметры установки и измерительной ячейки приведены в работе [14]. Равновесные электрооптические свойства объектов исследования характеризовали величиной их удельной постоянной Керра  $K$ , определяемой как

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

Здесь  $\Delta n$  и  $\Delta n_0$  – разность между величиной двойного лучепреломления, возникающего под действием электрического поля в растворе исследуемого вещества и в растворителе соответственно,  $E$  – величина напряженности электрического поля,  $c$  – концентрация растворенного вещества.



**Рис. 1.** Зависимости интенсивностей рассеяния нейтронов  $I$  от диапазона переданных импульсов  $q$  для растворов в D-бензole  $C_{60}$  (а), ТФП (б), механической смеси  $C_{60}$ -ТФП (в) и комплекса  $C_{60}$ -ТФП (г). Концентрация 1 (а), 2 (б, в) и 1.8% (г); мольное соотношение  $C_{60}$  : ТФП = 2 : 1.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Цель данного исследования – получение комплексов ПВП с более высоким содержанием фуллерена, чем удается ввести в бинарную систему, и изучение влияния фуллерена в присутствии ТФП на поведение макромолекул ПВП в растворах. Комплексом между полимером и фуллереном мы называем систему, в которой ковалентной связи между компонентами не образуется.

Ранее нами было показано [9], что использование ТФП при получении тройных систем ПВП– $C_{60}$ –ТФП позволяет повысить содержание фулле-

ренова  $C_{60}$  в водорастворимом полимерном комплексе.

### Комплекс $C_{60}$ -ТФП

Данные ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения системы  $C_{60}$ -ТФП в растворе сероуглерода в присутствии дейтерированного тетрагидрофурана (ТГФ-Д) ( $\sim 1/6$  по объему) для образцов  $C_{60}$ -ТФП, термически обработанных при различной степени прогревания в сравнении с исходными компонентами, представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  растворов  $\text{C}_{60}$ , ТФП и их комплексов в смеси  $\text{CS}_2\text{-TГФ}$ 

Образец	Хим. сдвиги $\delta$ , м.д.					
	$\text{C}_{60}$	Углеродные атомы ТФП				
Исходные вещества	143.35	142.69	135.09	128.10	127.20	120.45
Комплекс I (синтезирован при 100°C)	143.21	142.51	134.89	127.92	127.02	120.29
Комплекс II (синтезирован при 250°C)	143.02	142.52	134.84	127.92	126.99	120.32

В спектрах имеется слабое смещение узкого сигнала  $\text{C}_{60}$  в сторону сильных полей и еще более незначительное смещение некоторых сигналов порфирина также в сильные поля, что указывает на частичное перераспределение электронной плотности за счет контактов между  $\pi$ -системами этих молекул. Ранее [11] наблюдали слабое смещение сигнала  $\text{C}_{60}$  в том же направлении на 0.09 м.д. в толуоле в углеродном спектре и еще более слабое смещение на 0.04 м.д. протонов при атомах N в ТФП в протонном спектре. Эти результаты авторы интерпретировали как образование комплексов за счет сил Ван-дер-Ваальса (85%) с некоторым вкладом электростатических взаимодействий за счет ТФП. Полученные нами данные (табл. 1) не противоречат выводу о природе комплекса  $\text{C}_{60}\text{-TФП}$  и позволяют заключить, что температура его прогревания влияет на степень взаимодействия фуллерена и порфирина. Этот эффект, по-видимому, обусловлен более полным удалением молекул растворителя (бензола), способного к образованию сольватов с каждым из компонентов, при повышении температуры [11, 17, 18].

Данные малоуглового рассеяния нейtronов также свидетельствуют об образовании комплексов между  $\text{C}_{60}$  и ТФП при термообработке. На рис. 1 представлены зависимости интенсивности рассеяния I( $q$ ) растворами  $\text{C}_{60}$ , ТФП, их механической смеси и комплекса в зависимости от диапазона переданных импульсов  $q$  в D-бензоле. Видно, что для трех первых объектов интенсивность рассеяния  $I(q)$  заметно растет в области малых импульсов ( $q < 0.2 \text{ нм}^{-1}$ ). Это показывает, что фуллерен и ТФП в растворе находятся в виде кластеров, так как для истинных растворов наблюдалась бы практическая постоянная интенсивность за счет изотропного рассеяния на отдельных молекулах. Приближение Гинье  $I(q) = I_0 \exp[-(qR_G)^2/3]$  дает значение радиуса инерции агрегатов,  $R_G = 6.9 \pm 1.5 \text{ нм}$  для  $\text{C}_{60}$ . Для ТФП (концентрация 2 мас.%) эта ве-

личина оказалась равной  $27 \pm 4 \text{ нм}$ , но при разбавлении раствора в 3 раза до концентрации, соответствующей концентрации ТФП в растворе смеси с  $\text{C}_{60}$ , она снижается в 4 раза до  $6.7 \pm 2.7 \text{ нм}$ .

Радиус инерции кластеров в смеси компонентов составляет  $7.4 \pm 2.1 \text{ нм}$ . Это значение, как и интенсивность рассеяния, близко к величине аналогичного параметра для растворов исходных компонентов. В данном случае можно говорить об аддитивном рассеянии, т.е. сумме вкладов от рассеяния исходных компонентов.

Для термически обработанного комплекса  $\text{C}_{60}\text{-TФП}$  при той же его концентрации наблюдается отсутствие зависимости рассеяния от импульса. Однако нельзя на основании этого сделать вывод, что в растворе не происходит агрегации комплекса. Данное явление объясняется соединением в одну частицу молекул с разным знаком контраста по амплитуде рассеяния:  $\text{C}_{60}$  (имеет положительный контраст в D-бензоле), и ТФП (отрицательный контраст из-за наличия атомов водорода), что приводит к компенсации парциальных факторов. Такая частица, состоящая из молекул с разным знаком контраста, может быть вообще невидимой в растворе при малых импульсах. В связи с этим вывод об отсутствии агрегации комплекса по исчезновению малоуглового рассеяния не однозначен, но приведенные данные доказывают образование комплексов  $\text{C}_{60}\text{-TФП}$ .

Исследование трансляционной подвижности бинарных комплексов  $\text{C}_{60}\text{-TФП}$ , полученных при соотношениях компонентов 2 : 1 и 1 : 1, в разных растворителях показало, что их коэффициенты диффузии  $D$ , следовательно, и гидродинамические размеры (табл. 2) практически не отличаются, и только в бензоле для комплекса  $\text{C}_{60}\text{-TФП}$  состава 2 : 1 наблюдается некоторое увеличение среднего гидродинамического диаметра диффундирующих частиц.

**Таблица 2.** Гидродинамические параметры комплексов  $C_{60}$ -ТФП в различных растворителях

Состав комплекса	Растворитель	$D \times 10^7$ , см <sup>2</sup> /с	$(D\eta_0/T) \times 10^9$	Гидродинамический диаметр, нм
2 : 1	Бензол	$59.0 \pm 5$	0.12	1.23
	Толуол	80.0	0.15	1.0
	Хлороформ	80.0	0.15	1.0
1 : 1	Бензол	75.0	0.15	0.97
	Толуол	80.0	0.15	1.0

Поперечные размеры плоского макроцикла ТФП и диаметр молекулы  $C_{60}$  практически совпадают, согласно кристаллографическим данным [11], именно поэтому полученная оценка гидродинамического диаметра комплекса  $C_{60}$ -ТФП, равного  $0.1 \pm 0.08$  нм, вполне разумно превосходит средний гидродинамический диаметр молекулы  $C_{60}$ , составляющий  $0.085 \pm 0.08$  нм [19–21].

Результаты, представленные в табл. 2, свидетельствуют о большей стабильности комплекса  $C_{60}$ -ТФП состава 1 : 1, поскольку его поступательная подвижность (коэффициент диффузии) и гидродинамический диаметр близки по величине в разных растворителях. Совпадение коэффициентов диффузии  $D$ , измеренных в растворах комплексов разного состава в толуоле, указывает либо на близость гидродинамических размеров этих комплексов, либо на то, что в данных растворах преобладают комплексы одного, более стабильного состава.

Экспериментальный факт увеличения размеров диффундирующих частиц в бензole для комплекса 2 : 1, вероятнее всего, соответствует наличию в этом растворе более крупных по размеру частиц (агрегатов), которые разрушаются в других растворителях (толуоле и хлороформе). Обнаружение агрегирования в системе  $C_{60}$ -ТФП (2 : 1)-бензол методом поступательной диффузии свидетельствует о более высокой прочности этих образований по сравнению с агрегатами фуллерен-фуллерен в бензole (существование таких агрегатов обнаружено методом нейтронного рассеяния в работе [22]) и в системе  $C_{60}$ -ПВП-вода, где наличие слабых ассоциативных образований фиксируется только статическими методами, например методом светорассеяния [23–25], и не регистрируется при использовании динамических методов.

Из сопоставления данных различных методов, использованных в настоящем исследовании, можно сделать вывод об образовании стабильных комплексов  $C_{60}$ -ТФП на первой стадии получения тройных систем на основе ПВП.

Отметим также, что на второй стадии получения трехкомпонентной системы практически никогда не наблюдается полного превращения комплекса  $C_{60}$ -ТФП при взаимодействии с ПВП. Возможно, двойной комплекс  $C_{60}$ -ТФП используется лишь частично, а его агрегированная часть выпадает в осадок при растворении в воде.

#### Трехкомпонентная система ПВП- $C_{60}$ -ТФП

Изучение тройной системы методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  в растворе  $\text{D}_2\text{O}$  показало полное ее сходство с бинарной системой  $C_{60}$ -ПВП [5], причем, несмотря на относительное увеличение содержания фуллера по отношению к полимеру в 3–5 раз, его сигнал в спектре не наблюдается, так же, как в  $C_{60}$ -ПВП.

В отсутствие растворителя в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$  в твердом теле для водорастворимой системы  $C_{60}$ -ТФП-ПВП при содержании  $C_{60}$  5.3% (комплекс I) наблюдается смещение сигнала  $C_{60}$  в сильные поля (табл. 3), а сигнала, который мы относим к ТФП – в слабые поля, т.е. происходит перераспределение электронной плотности в комплексах за счет взаимодействия компонентов. Это подтверждают результаты ЯМР (табл. 3, комплекс II), полученные для тройной системы с большей степенью прогревания комплекса  $C_{60}$ -ТФП; смещение сигналов в данном случае более заметное. Сигналы углеродных атомов карбонильной и метиленовой (соседней с атомом азота) групп в цикле звена ПВП также смещаются в область сильных полей.

Известно [26], что ПВП содержит наряду с адсорбированной водой (удаляется при нагревании

**Таблица 3.** Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{13}\text{C}$  (в твердом теле, режим PEMAS) комплексов фуллерена  $\text{C}_{60}$  и ТФП с ПВП и в тройных системах  $\text{C}_{60}$ -ТФП-ПВП

Образец	Хим. сдвиги $\delta$ , м.д.			
	$\text{C}_{60}$	ТФП	$\text{C}=\text{O}$ (ПВП)	$\text{H}_2\text{C}-\text{N}$ (ПВП)
Исходный ПВП	—	—	175.47	43.24
Высущенный ПВП	—	—	172.85	42.09
$\text{ПВП}-\text{C}_{60}$	142.87	—	174.90	42.38
ПВП-ТФП	—	145.22	174.31	41.79
ПВП- $\text{C}_{60}$ -ТФП (комплекс I)	142.00	144.64	174.31	40.91
ПВП- $\text{C}_{60}$ -ТФП (комплекс II)	140.23	148.75	173.14	40.91

до 100°C) комплексно связанные молекулы воды, причем такие гидраты являются весьма прочными. Происходит взаимодействие атомов водорода воды с атомом кислорода пирролидонового кольца. Мы предположили, что ПВП, не содержащий связанной таким образом воды, будет более эффективно образовывать комплекс с  $\text{C}_{60}$  (также за счет карбамидной группы). Полимер был предварительно высущен в вакууме ( $10^{-6}$  мм рт.ст.) при нагревании до 200°C, при этом значительная часть воды была удалена.

В табл. 3 приведены сигналы углеродных атомов карбонильной и метиленовой групп исходного ПВП и ПВП после высушивания в вакууме. Из представленных данных следует, что вода, являясь акцептором по отношению к ПВП, за счет образования водородных связей оттягивает электронную плотность от каждого из этих углеродных атомов, вызывая смещение их сигналов в спектре в слабые поля (в исходном ПВП по сравнению с высущенным). Аналогичные изменения в спектре наблюдаются и при введении фуллерена (комплекс ПВП- $\text{C}_{60}$  по сравнению с высущенным ПВП) для карбонильного углеродного атома ПВП. Таким образом, возможна конкуренция между молекулами воды и фуллерена за взаимодействие с карбамидной группой цикла ПВП, причем для тройного комплекса в спектре сигнал углерода группы  $\text{H}_2\text{C}-\text{N}$  смещается в сильные поля. Это может означать, что молекулы воды более эффективно оттягивают электронную плотность от ПВП по сравнению с более сложными многоатомными циклическими молекулами, такими как  $\text{C}_{60}$  и ТФП. В последнем случае наблюдается, очевидно, перераспределение электронной плотности между ПВП и макроциклами.

Установлено, что ПВП, из которого удалена по крайней мере часть прочно связанной воды, хуже растворяется как в воде, так и в хлороформе, и менее склонен к образованию комплексов с  $\text{C}_{60}$ . Исходя из этого, для приготовления тройных комплексов использовали ПВП, дегидратированный от внешней оболочки воды, что достигалось прогреванием в вакууме при температуре не выше 100°C.

Выявленные изменения в спектре ЯМР тройной системы по сравнению со спектрами исходных компонентов свидетельствуют о комплексообразовании между всеми компонентами, а также о том, что повышение температуры прогревания комплекса  $\text{C}_{60}$ -ТФП способствует более существенному перераспределению электронной плотности в тройном комплексе, наблюдаемом в отсутствие растворителя. Хотя и нельзя ожидать строгого соответствия между состоянием компонентов в тройном комплексе в растворе и в отсутствие растворителя, но можно допустить, что выявленные тенденции сохраняются.

Вывод о возможном изменении конформации подтверждается при исследовании гидродинамических характеристик бинарных и тройных комплексов ПВП. Из табл. 4 видно, что при введении

**Таблица 4.** Гидродинамические характеристики ПВП и его комплексов в воде

Образец	$[\eta] \times 10^{-2}$ , см $^3$ /г	$k'$	$D \times 10^7$ , см $^2$ /с
Исходный ПВП ( $M = 8 \times 10^3$ )	0.12	0.5	8.9
ПВП (высущенный)	0.097	0.2	8.9
ПВП ( $M = 12 \times 10^3$ )	0.12	0.52	8.9
ПВП- $\text{C}_{60}$	0.095	0.51	8.1
ПВП- $\text{C}_{60}$ -ТФП	0.08	1.2	7.7

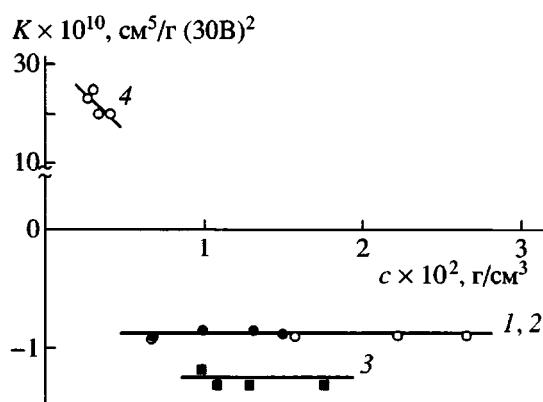


Рис. 2. Концентрационные зависимости удельной постоянной Керра для ПВП (1) и комплексов  $\text{C}_{60}$ -ПВП (2),  $\text{C}_{60}$ -ТФП-ПВП (3) и  $\text{C}_{60}$ -ТФП (4) в хлороформе при 294 К. Размерность абсциссы для прямой 4 –  $c \times 10^3, \text{г}/\text{см}^3$ .

молекул воды и фуллерена происходят изменения вязкости и постоянной Хаггинса  $k'$ . Наблюдаемые изменения  $[\eta]$  и  $k'$  свидетельствуют об ухудшении термодинамических условий в системе ПВП–вода, как при высушивании полимера (удалении прочно связанной воды), так и при введении  $\text{C}_{60}$  в его состав. Это может быть обусловлено изменением конформации ПВП, а, следовательно, формы и размеров полимерного клубка, сопровождающих эти процессы. В случае ПВП– $\text{C}_{60}$ -ТФП изменения величин  $[\eta]$  и  $k'$  более заметны в сравнении и исходным полимером, что, очевидно, связано с повышенным в несколько раз содержанием фуллерена в составе тройной системы по отношению к бинарной.

Из табл. 4 также следует, что одновременно со снижением характеристической вязкости, чувствительной к форме полимерных клубков, происходит рост гидродинамических размеров и снижение их подвижности. Это подтверждает установленную ранее тенденцию [13] к увеличению симметрии полимерного клубка в комплексе с  $\text{C}_{60}$ .

Существенное уменьшение коэффициента поступательной диффузии для тройного комплекса (содержащего 5.3%  $\text{C}_{60}$ ) указывает на наличие агрегатов в растворах этого образца. Ранее для бинарных комплексов ПВП– $\text{C}_{60}$  наблюдали агрегацию только статическими методами, такими как малоугловое нейтронное рассеяние [27, 28], рэлеевское светорассеяние [25]. При увеличении со-

держания  $\text{C}_{60}$  в ПВП (тройной комплекс) динамический метод (поступательная диффузия) свидетельствует о наличии частиц большего размера в растворе. Из предварительных исследований растворов комплексов в  $\text{D}_2\text{O}$  методом нейтронного рассеяния [29] также можно сделать вывод о существовании агрегатов. Такое явление, по-видимому, обусловлено необходимостью для фуллера на иметь в водном растворе оболочку из молекул гидрофильного полимера, что препятствует выпадению его в осадок. Благодаря высокому содержанию  $\text{C}_{60}$  в присутствии ТФП макромолекулы ПВП в составе водорастворимого агрегатадерживаются более прочно.

Электрооптические свойства тройной системы, содержащей 2%  $\text{C}_{60}$  и столько же ТФП, были изучены в хлороформе. Сравнительные данные представлены на рис. 2. Видно, что присутствие комплекса  $\text{C}_{60}$ -ТФП, т.е. более высокое содержание фуллерена в системе, усиливает отрицательный электрооптический эффект, характерный для ПВП в этом растворителе. Отметим, что комплекс  $\text{C}_{60}$ -ТФП в хлороформе характеризуется довольно большой положительной постоянной Керра, т.е. обладает совершенно иными электрооптическими свойствами. Поскольку массовая доля полимера в изученной тройной системе много больше, чем фуллереновой составляющей, увеличение отрицательного эффекта обусловлено изменениями, происходящими в ПВП под влиянием фуллерена. Можно допустить, что такое изменение постоянной Керра происходит за счет снижения подвижности циклов в звеньях ПВП в составе комплекса, так как именно полярные боковые группы гибкоцепного ПВП ответственны за отрицательный по знаку электрооптический эффект в растворах. Это предположение подтверждается данными ЯМР: наиболее заметное воздействие фуллерен оказывает на углеродные атомы карбонильной группы и соседней с атомом азота метиленовой группы в пирролидоновом цикле ПВП, что должно повлиять и на уменьшение их подвижности.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Двустадийный метод получения тройных полимерных комплексов позволяет повысить относительное содержание фуллерена в его водорастворимой части. Наличие комплекса между фуллереном  $\text{C}_{60}$  и ТФП зафиксировано методами

ЯМР  $^{13}\text{C}$  и малоуглового нейтронного рассеяния в растворах. Образование комплексов донорно-акцепторного типа в тройной системе  $\text{C}_{60}$ -ТФП-ПВП показано методом ЯМР в твердом теле и в растворе на основании изменения спектра ПВП в присутствии  $\text{C}_{60}$ -ТФП. Несмотря на повышение содержания фуллерена относительно ПВП, растворимость тройного комплекса в воде более низкая из-за изменения конформации ПВП: полярные группы в цикле звена ПВП, обеспечивающие растворимость ПВП в воде, взаимодействуют с фуллереном и порфирином и ориентированы внутрь полимерного клубка. Фуллерен абсолютно не растворим в воде, как и порфирин. Стремясь сохранить способность растворяться в воде, макромолекулы ПВП в составе тройного комплекса образуют агрегаты, более прочные по сравнению с системой ПВП- $\text{C}_{60}$ . Нельзя исключить и образование комплексов состава  $\text{C}_{60}$ -ТФП-(ПВП)<sub>n</sub>, являющихся водорастворимыми, что также должно вызывать повышение коэффициента диффузии.

Эти выводы сделаны на основании изучения системы ПВП-вода [26]. В данной работе установлено, что высушивание ПВП, обеспечивающее удаление комплексно связанный воды, снижает его растворимость и изменяет форму полимерного клубка, что следует из гидродинамических характеристик. Вероятно, введение фуллерена может также привести к вытеснению прочно связанной воды и в конечном итоге к снижению растворимости.

Отметим, что при проведении второй стадии образуется не только водорастворимый продукт. Появление осадка, по-видимому, обусловлено наличием агрегатов  $\text{C}_{60}$ -ТФП в бензоле, доля и размер которых может возрастать при введении ПВП в хлороформе. Однако этому процессу препятствует ТФП, так как в его отсутствие доля фуллерена в водорастворимой части ПВП заметно ниже.

Образование не растворимого в воде продукта может быть связано также с необратимой агрегацией трехкомпонентных комплексов, но исследование этого вопроса выходит за рамки данной работы.

В то же время следует отметить, что в составе тройной системы фуллерен находится в неагрегированном состоянии, как и в двойном комплексе. Это можно утверждать на основании данных о на-

личии нелинейных оптических свойств в водных растворах указанных систем [30], поскольку такие же свойства могут быть обусловлены и наличием изолированных молекул  $\text{C}_{60}$  в растворе [31].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Friedman S.H., DeCamp D.L., Sijbesma R.P., Srdanov G., Wudl F., Kenyon G.L. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 15. P. 6506.
2. Sijbesma R.P., Srdanov G., Wudl F., Castoro J.A., Wilkins C., Friedman S.H., DeCamp D.L., Kenyon G.L. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 15. P. 6510.
3. Friedman S.H., Ganapathi P.S., Rubin Y., Kenyon G.L. // J. Med. Chem. 1998. V. 41. P. 2424.
4. Yamakoshi Y. N., Yagami T., Fukuhara K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 4. P. 517.
5. Виноградова Л. В., Меленевская Е. Ю., Хачатуров А. С., Кевер Е. Е., Литвинова Л. С., Новокрещенова А. В., Сушки М. Л., Кленин С. И., Згонник В. Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 11. С. 1854.
6. Chen Y.-H., Khairullin I.I., Suen M.-P., Hwang L.-P. // Fullerene Sci. Technol. 1999. V. 7. № 5. P. 807.
7. Kiselev O. I., Kozeletskaya K. N., Melenevskaya E. Yu., Vinogradova L. V., Kever E. E., Klenin S. I., Zgonnik V. N., Dumpis M. A., Piotrovsky L. B. // Mol. Mater. 1998. V. 11. P. 121.
8. Rudalevige T., Francis A.H., Zand R. // J. Phys. Chem. A. 1998. V. 102. P. 9797.
9. Меленевская Е.Ю., Резников В.А., Литвинова Л.С., Виноградова Л.В., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 5. С. 864.
10. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Амшаров К.Ю., Ратникова О.В., Бирюлин Ю.Ф., Новоселова А.В., Лавренко П.Н. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 4. С. 592.
11. Boyd P.D.W., Hodgson M.S., Rickard C.E.F., Oliver A.G., Chaker L., Brothers P.J., Bolksar R.D., Tham F.S., Reed C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. № 45. P. 10487.
12. Лавренко П.Н., Евлампиева Н.П., Волохова Д.М., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 2. С. 289.
13. Евлампиева Н.П., Лавренко П.Н., Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н. // Физика твердого тела. 2002. Т. 44. № 3. С. 537.
14. Евлампиева Н.П., Лавренко П.Н., Зайцева И.И., Меленевская Е.Ю., Бирюлин Ю.Ф., Виноградо-

- ва Л.В., Рюмцев Е.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 2002. Т. 44. № 9. С. 1564.
15. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука, 1986.
16. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
17. Мекалова Н.В. // Фуллерены в растворах. Уфа: Изд-во Уральского гос. науч.-техн. ун-та, 2001.
18. Evans D.R., Fackler N.L.P., Xie Z., Rickard C.E.F., Boyd P.D.W., Reed C.A. // J. Am. Chem. Soc. 1999. V. 121. P. 8466.
19. Castillo R., Garza C., Ramos S. // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 4188.
20. Kato T., Kikuchi K., Achiba Y.J. // Phys. Chem. 1993. V. 97. № 7. P. 10251.
21. Евлампиева Н.П., Лавренко П.Н., Згонник В.Н., Рюмцев Е.И. // Журн. физ. химии. 2000. Т. 74. № 3. С. 560.
22. Lebedev V.T., Torok Gy., Orlova D.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V., Zgonnik V.N. // Book of Abstrs. 4 Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St-Petersburg, 2002. P.161.
23. Сушко М.Л., Кленин С.И., Думпис М.А., Позднякова Л.И., Пиотровский Л.Б. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. № 19. С. 45.
24. Кленин С.И., Сушко М.Л., Думпис М.А., Позднякова Л.И., Пиотровский Л.Б. // Журн. техн. физики. 2000. Т. 70. № 3. С. 27.
25. Sushko M.L., Tenhu H., Klenin S.I. // Polymer. 2002. V. 43. P. 2769.
26. Лебедева Т.Л., Фельдштейн М.М., Купцов С.А., Платэ Н.А. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 9. С. 1504.
27. Лебедев В.Т., Евмененко Г.А., Алексеев В.Л., Торок Д., Чер Л., Орлова Д.Н., Кевер Е.Е., Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Будтов В.П., Поляков А.А., Клюбин В.В., Сибilev A.I., Сибileva M.A. // Структура фуллеренсодержащего поливинилпирролидона в водных растворах. Гатчина: Изд-во ПИЯФ РАН, 1998.
28. Torok Gy., Lebedev V.T., Cser I., Orlova D.N., Sibilev A.I., Zgonnik V.N., Melenevskaya E.Yu., Vinogradova L.V., Sibileva M.A. // Appl. Phys. (in press).
29. Lebedev V.T., Torok Gy., Cser I., Orlova D.N., Zgonnik V.N., Melenevskaya E.Yu., Ratnikova O.V., Vinogradova L.V. // Book of Abstrs. 4 Int. Symp. "Molecular Order and Mobility in Polymer Systems". St-Petersburg, 2002. P.162.
30. Belousov V.P., Belousova I.M., Grigor'ev V.N., Melenevskaya E.Yu., Zgonnik V.N. // Abstrs. 5 Int. Workshop "Fullerenes and Atomic Clusters" IWFAC-2001, St-Petersburg, 2001. P. 191.
31. Galdi D.M., Prato M. // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. № 10. P. 695.

## Fullerene-Containing Poly(N-vinylpyrrolidone) Complexes Synthesized in the Presence of Tetraphenylporphyrin

E. Yu. Melenevskaya\*, O. V. Ratnikova\*, N. P. Yevlampieva\*\*, I. I. Zaitseva\*\*, V. T. Lebedev\*\*\*,  
D. N. Orlova\*\*\*, M. V. Mokeev\*, A. S. Khachaturov\*, and V. N. Zgonnik\*

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

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

\*\*\*St. Petersburg Institute of Nuclear Physics, Russian Academy of Sciences,  
Gatchina, Leningradskaya oblast, 188300 Russia

**Abstract**—Ternary complexes  $C_{60}$ -tetraphenylporphyrin-poly(vinylpyrrolidone) were synthesized and characterized. The synthesis of these complexes allows the amount of a water-soluble  $C_{60}$  to be increased by ~5 times compared to complexation of  $C_{60}$  with poly(vinylpyrrolidone). Using the methods of  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy and small-angle neutron scattering, it was shown that complexation occurs in a  $C_{60}$ -tetraphenylporphyrin binary system; the composition of a  $C_{60}$ -tetraphenylporphyrin (1 : 1) complex was established from isothermal translation diffusion measurements. According to hydrodynamic and electro-optical studies of ternary  $C_{60}$ -tetraphenylporphyrin-poly(vinylpyrrolidone) systems, the polymer coil involved in the complexes of interest exhibits a higher symmetry compared to the free poly(vinylpyrrolidone). It was found that an increase in the content of  $C_{60}$  in the ternary complex leads to the appearance of aggregates in its aqueous solutions.