

УДК 541(64+49).532.73

АССОЦИАТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИ-Н-ВИНИЛПИРРОЛИДОН-ФУЛЛЕРЕН C₇₀

© 2004 г. С. И. Кленин, Э. В. Тарасова*, В. О. Асеев**, Х. Тенху***,
И. А. Барановская**, А. А. Трусов*, А. П. Филиппов**

*Санкт-Петербургский государственный университет
198504 Санкт-Петербург, Ульяновская ул., 1

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

***Laboratory of Polymer Chemistry,
PB 55, FIN-00014 HY, University of Helsinki, Finland

Поступила в редакцию 23.07.2003 г.

Принята в печать 17.12.2003 г.

Водные растворы комплексов поливинилпирролидона с фуллереном C₇₀ изучены методами статического и динамического рассеяния света. Обнаружено протекание двух диффузионных процессов. Медленная диффузия, вероятно, связана с трансляционным движением крупных межмолекулярных комплексов (кластеров). Быстрая диффузия вызвана присутствием в растворах свободных, не связанных в кластер, молекул полимера. ММ и размеры образующихся кластеров увеличиваются с концентрацией фуллерена и ММ полимера-носителя. Проведен сравнительный анализ свойств комплексов поливинилпирролидон–C₇₀ и поливинилпирролидон–C₆₀.

ВВЕДЕНИЕ

Уникальные форма и электронная структура фуллерена делают эту молекулу интересным объектом для потенциального применения в различных отраслях технологий, медицинской химии, биологии и других областях науки. Например, фуллерены проявляют широкий спектр биологических свойств, включающих ингибиторование различных ферментов, в том числе и протеазы ВИЧ-инфекции [1, 2], генерирование синглетного кислорода (что делает возможным их применение в фотодинамической терапии) [3, 4], они также выступают в качестве антиоксидантов [3]. Однако гидрофобность молекулы фуллерена создает некоторые препятствия для его широкого применения.

Решением данной проблемы является создание комплексов фуллерена с водорастворимыми полимерами, к которым, в частности, относится поли-Н-винилпирролидон (ПВП). В этих комплексах сохраняются уникальные электронные свойства фуллерена. Такая система (ПВП–C₆₀) проявляет антивирусную активность [5] и может быть использована в медицине.

E-mail: tarasova_elvira@mail.ru (Тарасова Эльвира Владимировна).

Но биологическую активность комплексов нельзя объяснить только их химическим составом. Известно, что в биологических процессах, как и в растворах полимеров, широко распространены ассоциативные явления с образованием наноструктур. В частности, подобные структуры обнаружены в растворах полиэлектролитов, в том числе и биологического происхождения [6, 7]. Однако в последнем случае структуры оказываются более лабильными, и их свойства сильно зависят от окружения и внешнего воздействия.

Ранее [8, 9] методами динамического и статического рассеяния света было обнаружено, что в водных растворах комплексов ПВП–C₆₀ существуют пространственно-упорядоченные области, названные доменами, с размерами более 100–200 нм. Вопрос о структуре этих доменов остается открытым, но все экспериментальные данные свидетельствуют об определяющем влиянии фуллерена на структурирование водных растворов.

Чтобы понять механизм самоорганизации, необходимо выяснить влияние π-электронной структуры фуллерена на характеристики самоорганизующихся структур. Для этого следует изучить комплексы ПВП с фуллеренами, обладаю-

щими отличными от C_{60} распределениями электронной плотности у поверхности, в частности с C_{70} . Настоящая работа посвящена исследованию водных растворов комплексов ПВП с фуллереном C_{70} . Насколько нам известно, это одна из первых экспериментальных попыток изучить свойства комплексов ПВП– C_{70} .

Детальное исследование ассоциативных процессов в растворах фуллеренсодержащих полимеров позволит понять физические механизмы, ответственные за биологическую функциональность комплексов полимер–фуллерен, а также поможет в поиске оптимальных характеристик используемых макромолекул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Комплексы ПВП– C_{70} были приготовлены в Институте экспериментальной медицины РАМН (Санкт-Петербург) по методу, описанному в работе [10]. Использовали фуллерен C_{70} производства фирмы “Фуллереновые технологии” (Россия) с содержанием основного вещества 98%. Полимером-носителем служили образцы ПВП (фирма “Merck”) с $M = 10 \times 10^3, 24.5 \times 10^3, 40 \times 10^3, 46.3 \times 10^3$. Для контроля ММ полимера были определены методом рассеяния света. Они оказались равными соответственно $10 \times 10^3, 26 \times 10^3, 42 \times 10^3, 46.5 \times 10^3$ с обычной для данного метода погрешностью 10%. Содержание фуллерена в комплексах, определенное спектрофотометрически, варьировалось от 0.2 ± 0.03 до $0.6 \pm 0.03\%$ по отношению к массе полимера.

Все растворы готовили в деионизованной бидистиллированной воде и очищали, используя фильтры Millex (PVDF filter) с размерами пор 0.45 мкм.

Методы

С целью получения данных о средневесовых ММ образцов в разбавленных растворах применяли фотогониодиффузометр “Sofica”. Измерения проводили по стандартной методике [11] при длине волны света 546 нм, калибровка прибора по

бензолу $R_V = 2.32 \times 10^{-5}$ см $^{-1}$. Масса образцов получали по формуле

$$\frac{cH}{I_{90}} = \frac{1}{P(90^\circ)M_w} + 2A_2c, \quad (1)$$

где H – оптическая постоянная, равная

$$H = \frac{4\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \lambda_0^4} \quad (2)$$

В уравнениях (1) и (2) c – концентрация раствора; I_{90} – избыточная интенсивность света, рассеянного под углом 90°; $P(90^\circ)$ – дебаевский фактор рассеяния для угла 90°; A_2 – второй вириальный коэффициент; n_0 – показатель преломления растворителя; λ_0 – длина волны света в вакууме; N_A – число Авогадро; dn/dc – инкремент показателя преломления, который определяли на интерференционном рефрактометре ИРФ-23. Для всех измеренных образцов dn/dc совпадал в пределах погрешности (5%) со значением dn/dc полимерносителей.

Динамическое рассеяние света исследовали на приборе “Brookhaven BIC-200 SM goniometer”. В качестве источника света применялся аргоновый лазер (LEXEL 85, 1W) с длиной волны $\lambda = 514.5$ нм. В экспериментах по динамическому рассеянию света измеряли автокорреляционную функцию интенсивности рассеянного света $G_2(t) = \langle I(0)I(t) \rangle$. Затем ее конвертировали в корреляционную функцию рассеянного электрического поля $g_1(t)$ по соотношению Зигерта [12]

$$|g_1(t)| = \sqrt{\frac{G_2(t) - G_2(\infty)}{G_2(\infty)}}, \quad (3)$$

где $G_2(\infty)$ – базовая линия.

Функцию временной корреляции анализировали с помощью программы CONTIN (6KDLSW, Beta version 1.30), представляющей корреляционные функции в виде

$$g_1(t) = \int_0^{\infty} A(\tau) e^{-t/\tau} d\tau \quad (4)$$

Здесь $A(\tau)$ – функция распределения времен релаксации τ . Коэффициенты диффузии вычисляли как $D_i = (1/\tau_i)q^{-2}$, где q – волновой вектор рассея-

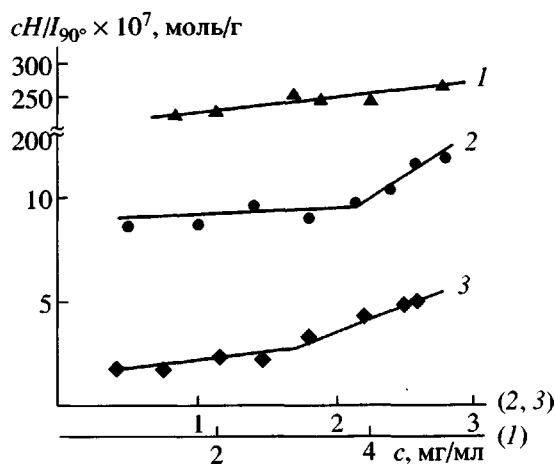


Рис. 1. Концентрационная зависимость величины cH/I_{90° для водных растворов полимера-носителя ПВП (1) и комплексов ПВП– C_{70} с содержанием фуллерена 0.21 (2) и 0.62% (3). $M_{\text{ПВП}} = 46.3 \times 10^3$.

ния $q = \frac{4\pi n_0}{\lambda_0} \sin \frac{\theta}{2}$, θ – угол рассеяния. Гидродинамический радиус R_h получали из коэффициента диффузии по уравнению Стокса–Эйнштейна: $R_h = \frac{kT}{6\pi\eta_0 D_i}$.

Коэффициенты поступательной диффузии D измеряли также с помощью поляризационного диффузометра конструкции Цветкова при 20°C [11]. Расчеты проводили по методу площадей и максимальных ординат. Коэффициенты диффузии $D = 1/2(d\sigma^2/dt)$ вычисляли по изменению со временем дисперсии σ^2 диффузионной кривой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены данные для ПВП с $M = 46.3 \times 10^3$ (прямая 1) и комплексов с различным содержанием C_{70} , приготовленных на этом же образце ПВП (кривые 2, 3). Видно, что для раствора чистого ПВП величина cH/I_{90° монотонно возрастает с повышением концентрации, и экстраполяция к нулевой концентрации дает соответствующее исходным данным фирмы-изготовителя значение ММ. Аналогичные результаты были получены и для образцов ПВП других ММ. В водных растворах комплексов ПВП– C_{70} , как и в случае комплексов с C_{60} [8, 9], наблюдается нестандартный ход концентрационной зависимости об-

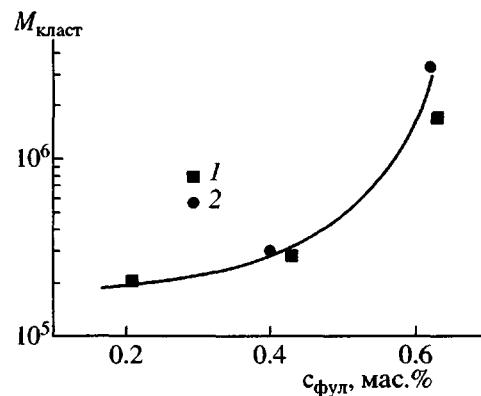


Рис. 2. Зависимость ММ кластера ПВП– C_{70} от содержания фуллерена в комплексе $c_{\text{фул}}$. ММ полимеров-носителей $M_{\text{ПВП}} \times 10^{-3} = 10$ (1) и 24.5 (2).

ратной интенсивности светорассеяния. При концентрации комплекса больше некоторой критической ($c > c_{kp}$) интенсивность рассеяния не изменяется при разбавлении, что может являться следствием образования некоего континуума (экстраполяция к $c = 0$ дает бесконечное значение ММ). При $c < c_{kp}$ происходит разрушение непрерывной структуры на более мелкие фрагменты структуры, кластеры, которые характеризуются конечными значениями ММ.

Однако ММ кластеров ($M_{\text{класт}}$) на 1–2 порядка превышает значение ММ полимера-носителя ($M_{\text{ПВП}}$).

На рис. 2 приведена зависимость ММ кластера ПВП– C_{70} от содержания фуллерена $c_{\text{фул}}$ в комплексе. Видно, что при фиксированной $M_{\text{ПВП}}$ величина ММ кластера возрастает с повышением концентрации фуллерена. Этот результат можно объяснить, если предположить, что увеличение концентрации фуллерена сопровождается ростом числа межмолекулярных зацеплений молекул ПВП между собой с образованием крупных флуктуационно-сетчатых структур, кластеров, узлами которых служат молекулы фуллерена.

Увеличение размеров кластера смещает критическую концентрацию c_{kp} в область меньших значений. Это означает, что при большем содержании фуллерена непрерывность структуры сохраняется вплоть до более низких концентраций комплекса. По физическому смыслу критическая концентрация, вероятно, является концентрацией

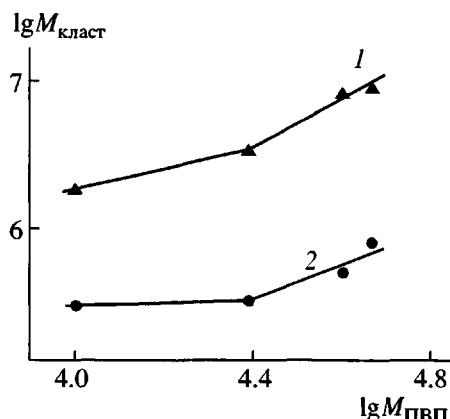


Рис. 3. Зависимость ММ кластера от ММ полимера-носителя в двойном логарифмическом масштабе. Содержание фуллерена в комплексе 0.6 (1) и 0.4 мас.% (2).

перекрывания кластеров, образующихся в растворе.

В рамках данной модели определенное число молекул фуллерена $c_{\text{фул}}$, вероятно, связывает определенное число молекул ПВП в кластер. Следовательно, увеличение $M_{\text{ПВП}}$ должно привести к росту $M_{\text{класт}}$. Данные рис. 3 подтверждают это предположение: $M_{\text{класт}}$ возрастает с $M_{\text{ПВП}}$ при фиксированной концентрации C_{70} .

Важная дополнительная информация о свойствах водных растворов комплексов ПВП– C_{70} получена при исследовании динамического рассеяния света. Для всех изученных этим методом растворов комплексов корреляционные функции были биэкспоненциальными, т.е. наблюдалось два диффузионных процесса, которые характеризуются двумя коэффициентами диффузии, называемыми быстрая (D_f) и медленная (D_s) мода. Моды, как видно из рис. 4, далеко разнесены и были зафиксированы при всех углах рассеяния от 30° до 150°.

Коэффициенты диффузии D_f быстрой моды в растворах комплексов ПВП– C_{70} не изменяются при разбавлении. Для них также не обнаружена угловая зависимость.

Чтобы понять природу быстрой моды, были изучены водные растворы полимеров-носителей ПВП. Корреляционные функции растворов ПВП – одноэкспоненциальные. Полученные коэффициенты диффузии ПВП оказались равными коэф-

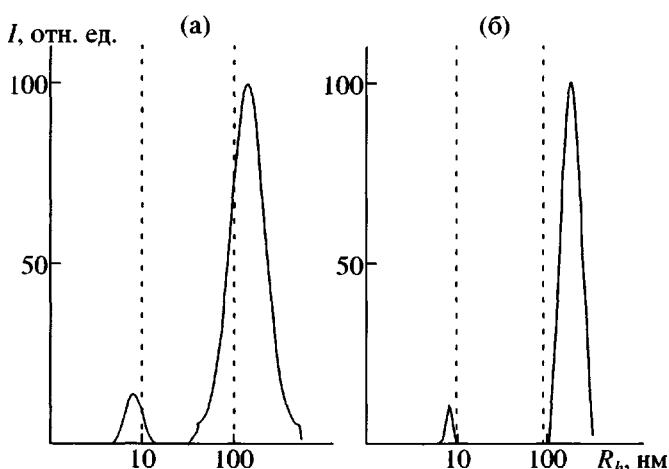


Рис. 4. Гистограммы распределения интенсивности по размерам, полученные из динамического рассеяния света (для угла 90°) растворами комплекса ПВП– C_{70} ($M_{\text{ПВП}} = 10^4$) с содержанием фуллерена 0.21 (а) и 0.63% (б). Концентрации раствора 2.1 (а) и 1.6 мг/мл (б).

фициентам диффузии быстрой моды. Тогда можно заключить, что быстрая мода ($\sim 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) в растворах комплексов – это свободные, не связанные в кластеры, молекулы ПВП. Отклонение корреляционной функции от одноэкспоненциальной может быть обусловлено присутствием двух типов рассеивателей: свободных молекул ПВП и крупных кластеров ПВП– C_{70} .

На рис. 5 приведены концентрационные зависимости коэффициентов диффузии медленной моды D_s ($\sim 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$), характеризующие диффузию кластеров. Для комплексов с $M_{\text{ПВП}} = 10 \times 10^3$

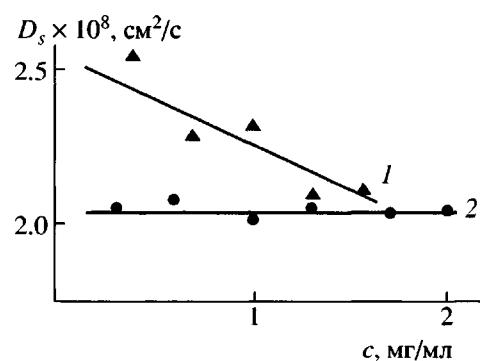


Рис. 5. Зависимость коэффициентов диффузии медленной моды D_s от концентрации раствора комплекса ПВП– C_{70} при $c_{\text{фул}} \geq 0.6\%$ для образцов с $M_{\text{ПВП}} \times 10^3 = 10$ (1) и 46 (2). Угол рассеяния 90°.

значения D_s слабо возрастают при уменьшении концентрации раствора, что может быть связано с некоторой дезинтеграцией кластера при разбавлении, т.е. выхода из него небольшой части молекул полимера. Однако для комплексов, основанных на образцах ПВП большей ММ, не наблюдается концентрационной зависимости коэффициентов диффузии. Это согласуется с данными по статическому рассеянию света. Вероятно, повышение ММ полимера-носителя способствует дополнительной стабилизации кластера.

Все эти эффекты можно объяснить в терминах конкуренции между гидрофобным притяжением фуллеренов и отталкиванием полимерных частей комплексов вследствие энтропийного фактора, так называемого исключенного объема.

Существование двух диффузионных процессов было также подтверждено при исследовании поступательной диффузии с использованием интерференционного диффузометра конструкции Цветкова. Движущая сила диффузионного процесса в данной методике – градиент осмотического давления, вызванный градиентом концентрации. Известно [11], что низкомолекулярный компонент диффундирует быстро и после своей диффузии не принимает участие в общем диффузионном процессе. Поэтому иногда удается наблюдать диффузию высокомолекулярной компоненты (в случае, когда она диффундирует заметно медленнее), что выражается в отклонении от линейности зависимости дисперсии σ^2 диффузионной кривой от времени t .

Водные растворы комплекса ПВП– C_{70} ($M_{\text{ПВП}} = 10 \times 10^3$ и $c_{\text{фул}} = 0.6$ мас. %) и полимерносителя ПВП были изучены указанным выше методом. Зависимость дисперсии диффузионной кривой ($2\sigma^2$) от времени, приведенная на рис. 6 (кривая 2), вначале линейна. Получаемый из начального наклона коэффициент диффузии совпадает в пределах погрешности (5%) с таковым для ПВП (рис. 6, кривая 1). С течением времени наблюдается отклонение зависимости $2\sigma^2 = f(t)$ от линейности. Это явление при малых градиентах осмотического давления может быть связано с диффузией в растворе кластеров, которые начинают диффундировать как целое.

Ранее методом динамического рассеяния света две диффузионные моды были зафиксированы и в водных растворах комплексов ПВП– C_{60} [9]. Од-

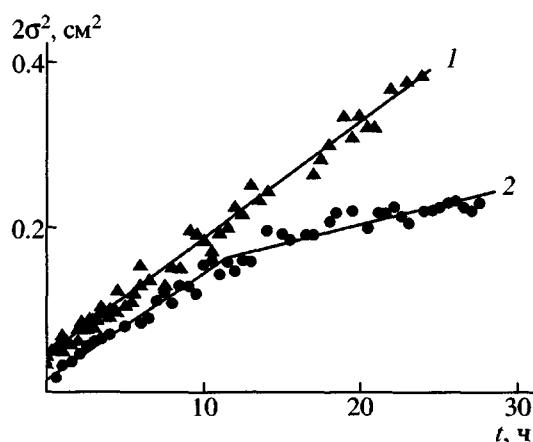


Рис. 6. Зависимость $2\sigma^2 = 4Dt$ от времени t для водных растворов ПВП (1) и комплексов ПВП– C_{70} (2).

на из этих мод совпадает по порядку величины с медленной модой растворов комплексов ПВП– C_{70} и характеризует диффузию кластеров. Другая, более медленная мода, имеющая порядок $10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ и не наблюдаемая в растворах ПВП– C_{70} , была объяснена сильными межмолекулярными взаимодействиями в растворе. Отсутствие аналогичной моды в растворах комплексов с C_{70} , вероятно, обусловлено более слабыми взаимодействиями в кластере ПВП– C_{70} . Для растворов ПВП– C_{60} коэффициентов диффузии порядка $10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$ (соответствующие быстрой моде в растворах ПВП– C_{70}) обнаружено не было.

ВЫВОДЫ

В водных растворах комплексов ПВП– C_{70} , аналогично ПВП– C_{60} , наблюдается образование крупных мультимолекулярных структур – кластеров.

ММ и размеры кластеров зависят от содержания фуллерена, что позволяет предположить существование определенного мольного соотношения фуллерена к полимеру, превышение которого приводит к выпадению фуллерена в осадок, в противоположном же случае – к появлению свободных молекул ПВП в растворах.

Сравнение молекулярных характеристик водных растворов комплексов ПВП– C_{70} и ПВП– C_{60} показывает, что структуры, образующиеся в растворах комплексов с фуллереном C_{70} в 2.5–3 раза меньше, чем в случае ПВП– C_{60} [8, 9]. Следствием

этого является смещение критической концентрации в область больших значений: 0.20 г/дл для C_{70} и 0.14 г/дл для C_{60} . Кроме этого, в водных растворах комплексов ПВП– C_{70} присутствуют свободные молекулы полимера.

Поскольку, все условия приготовления комплексов ПВП с C_{60} и C_{70} были идентичны, единственное различие между ними состоит в геометрической форме используемых фуллеренов (C_{60} или C_{70}), которая, как было установлено в работе [13], определяет характер распределения π -электронной плотности у поверхности. Для сферического фуллерена C_{60} π -электронная плотность равномерно распределена по поверхности, и она выше для внутренней сферы, чем для внешней. Для фуллерена с вытянутой формой (каковым является фуллерен C_{70}) некоторые участки электронной плотности находятся с внешней стороны, другие – с внутренней. Вероятно, вследствие этой неоднородности электронной структуры фуллерен C_{70} образует менее крупные кластеры.

Приносим свою особую благодарность Л.Б. Пиотровскому за предоставление образцов комплексов, а также лаборатории полимерной химии Университета г. Хельсинки за финансовую поддержку работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rio Ya., Nierengarten J.-F. // Tetrahedron Lett. 2002. V. 43. № 11. P. 4321.
2. Friedman S.H., Ganapathi P.S., Rubin Y., Kenyon G.L. // J. Med. Chem. 1998. V. 41. № 13. P. 2424.
3. Da Ros T., Prato M. // Chem. Commun. 1999. № 8. P. 663.
4. Guldi D.M., Prato M. // Acc. Chem. Res. 2000. V. 33. № 10. P. 695.
5. Kisilev 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. Materials. 1998. V. 11. № 309. P. 121.
6. Sedlak M. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 22. P. 10123.
7. Schmitz M. // Macromol. Chem., Rapid Commun. 1989. V. 10. № 2. P. 89.
8. Sushko M.L., Aseyev V.O., Tenhu H., Klenin S.I. // Mol. Materials. 2000. V. 13. № 339. P. 339.
9. Sushko M.L., Tenhu H., Klenin S.I. // Polymer. 2002. V. 43. № 9. P. 2769.
10. Yamakoshi Y.N., Yamagami T., Fukuhara K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994. № 4. P. 517.
11. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. // Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
12. Siegert A.J.F. Massachusetts Institute of Technology. Radical Laboratory Report. 1943. № 4652.
13. Грибов Л.А., Новосадов Б.К. // Журн. структур. химии. 1999. Т. 40. № 3. С. 582.

Associative Phenomena in Aqueous Solutions of Poly(N-vinylpyrrolidone)–Fullerene C_{70} Complexes

S. I. Klenin, E. V. Tarasova*, V. O. Aseev, H. Tenhu***,
I. A. Baranovskaya**, A. A. Trusov*, and A. P. Filippov****

*Faculty 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

***Laboratory of Polymer Chemistry,
PB 55. FIN-00014 HY, University of Helsinki, Finland

Abstract—Aqueous solutions of poly(N-vinylpyrrolidone) complexes with fullerene C_{70} were studied by static and dynamic light scattering techniques. Two diffusion processes were shown to take place. A slow diffusion is apparently related to the translational diffusion of large intermolecular complexes (clusters), while a fast diffusion is associated with the presence of free polymer molecules uninvolved in clusters. The molecular mass and size of the clusters being formed increase with the concentration of fullerene and the molecular mass of the polymeric carrier. The properties of poly(N-vinylpyrrolidone)– C_{70} and poly(N-vinylpyrrolidone)– C_{60} complexes were compared.