

Стабильность и подвижность эндометаллофуллерена La@C_{82} в полимерной пленке поликарбоната

© В.К. Кольтовер, Т.А. Парнюк*, В.П. Бубнов, Е.Э. Лаухина, Я.И. Эстрин, Э.Б. Ягубский

Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

* Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,
03022 Киев, Украина

E-mail: koltover@icp.ac.ru

Впервые получен полимер (поликарбонат на основе бисфенола А), легированный La@C_{82} . Исследованы спектры ЭПР La@C_{82} в твердой полимерной пленке и растворе поликарбоната в о-дихлорбензоле. Показано, что форма спектра ЭПР La@C_{82} чувствительна к фазовому состоянию полимера. Обнаружена высокая химическая стабильность La@C_{82} в пленке ниже температуры стеклования, что позволяет использовать полимер для хранения и исследований эндометаллофуллеренов.

Работа поддержана программой "Фуллерены и атомные кластеры" (задание № 4-1-98) и Российским фондом фундаментальных исследований (№ 01-03-32945, 00-03-33200).

Эндометаллофуллерены (M@C_{2n}) — углеродные соединения, содержащие внутри фуллеренового каркаса C_{2n} один (иногда два или три) атома металла [1]. Предполагается применение M@C_{2n} в будущем для создания новых материалов, в том числе полимерных композитов, а также их применение в ЯМР-томографии и ядерной медицине [2–5]. Однако до недавнего времени M@C_{2n} были труднодоступны. Кроме того, исследования M@C_{2n} затруднены их нестабильностью в присутствии кислорода, что вынуждает хранить эти соединения в вакууме или в аргоне [2–7]. Нами был ранее разработан метод ступенчатой экстракции M@C_{2n} , позволивший повысить выход этих соединений до 5% от массы первичной сажи [3].

В настоящей работе методом ЭПР исследованы химическая стабильность и вращательная подвижность La@C_{82} в твердых пленках и растворах поликарбоната (ПК).

1. Экспериментальные методики

Синтез La@C_{82} -содержащей сажи в электродуговом реакторе и экстракция La@C_{82} из нее описаны в работе [3]. Согласно данным масс-спектрометрии и жидкостной хроматографии, образцы La@C_{82} не содержали C_{60} или C_{70} [3]. Для получения полимера, легированного La@C_{82} , 1 г ПК (на основе бисфенола А, "Aldrich") растворяли в 50 ml о-дихлорбензола (ДХБ), добавляли 20 mg La@C_{82} и нагревали смесь в атмосфере аргона при 120°C до образования однородного раствора. Затем раствор помещался на плоское стекло и растворитель удалялся в токе аргона до получения сухой пленки.

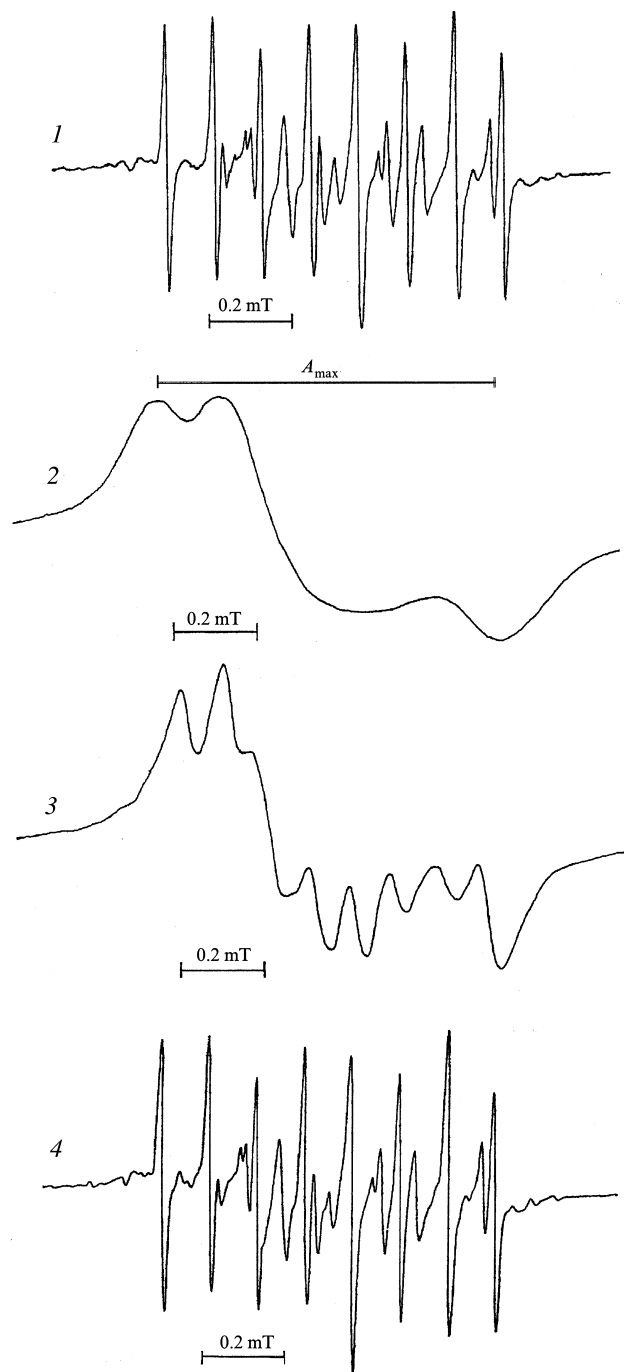
Спектры ЭПР регистрировались на ЭПР-спектрометре "Е-104А" в X-диапазоне в условиях, обеспечивающих отсутствие искажений формы линии. Кислород из раствора удалялся вакуумированием при давлении $\sim 10^{-3}$ mm Hg.

2. Обсуждение полученных результатов

В спектре La@C_{82} в растворе ПК в ДХБ при комнатной температуре видны два октетных сигнала, линии которых частично перекрываются (спектр 1 на рисунке). Октетная сверхтонкая структура (СТС) возникает при взаимодействии неспаренного 5d-электрона лантана с магнитным моментом ^{139}La ($I = 7/2$). Более интенсивный октет характеризуется константой СТС $a_{\text{La}} = 0.115$ mT, а менее интенсивный — $a_{\text{La}} = 0.081$ mT. Оба октета аналогичны сигналам двух различных изомеров La@C_{82} в чистом ДХБ (без добавок полимера) [2–7]. Несмотря на то что раствор полимера при комнатной температуре представляет собой гель, ширина линий СТС в нем оказалась практически такой же, как в чистом ДХБ. Следовательно, вязкость раствора полимера мало влияет на вращательную подвижность La@C_{82} [8], что указывает на его локализацию в объемной фазе растворителя. На воздухе сигнал ЭПР La@C_{82} в геле, как и в чистом растворителе, исчезал необратимо в течение нескольких суток.

Спектры La@C_{82} в пленке ПК (спектры 2, 3 на рисунке) существенно отличаются от его спектров в жидком растворе, что обусловлено низкой вращательной подвижностью La@C_{82} в твердом полимере. Октетная СТС появляется выше температуры стеклования ПК (~ 400 K), когда существенно размораживаются сегментальные движения в полимере. Переход ПК из стеклообразного состояния в высокоэластическое и обратно хорошо прослеживается на температурных графиках спектральных параметров La@C_{82} .

Пленка ПК, легированная La@C_{82} , хранилась в течение года в обычных лабораторных условиях на воздухе. Затем она была растворена в ДХБ. Сигнал ЭПР в образовавшемся геле (спектр 4 на рисунке) оказался практически идентичным сигналу геля исходного образ-



Спектры ЭПР образцов ПК- La@C_{82} : 1 — исходный раствор полимера (гель) в ДХБ, 293 К; 2, 3 — полимерная пленка, 293 и 425 К соответственно; 4 — раствор в ДХБ после года хранения пленки на воздухе, 293 К. Спектры регистрировались в отсутствие кислорода при микроволновой мощности $P = 0.5 \text{ mW}$ и амплитуде ВЧ-модуляции $H_m = 0.01 \text{ mT}$.

ца (растворенного в ДХБ сразу же после его приготовления, спектр 1).

Известно, что M@C_{2n} на воздухе необратимо окисляются в течение нескольких суток, и поэтому, как указывалось ранее, порошки и растворы этих соединений необходимо хранить в вакууме или в аргоне [2]. Пора-

зительная стабильность La@C_{82} в пленках ПК объясняется, по-видимому, тем, что диффузия кислорода в этом полимере при значениях температуры ниже температуры стеклования существенно затруднена.

Таким образом, обнаружена высокая стабильность La@C_{82} в пленках ПК, что позволяет использовать эти пленки для хранения M@C_{2n} и дальнейшей работы с ними. Чувствительность спектра ЭПР La@C_{82} к фазовому состоянию полимера позволяет использовать это соединение наряду с нитроксильными радикалами [8] в качестве спин-зонда для изучения полимеров и биополимеров.

Список литературы

- [1] Y. Chai, T. Guo, C. Jin, R.E. Haufler, L.P.F. Chibante, J. Fure, L. Wang, J.M. Alford, R.E. Smalley. *J. Phys. Chem.* **95**, 7564 (1991).
- [2] H. Shinohara. *Rep. Prog. Phys.* **63**, 843 (2000).
- [3] E.E. Laukhina, V.P. Bubnov, Ya.I. Estrin, Yu.A. Golub, M.A. Khodorkovskii, V.K. Koltover, E.B. Yagubskii. *J. Mater. Chem.* **8**, 893 (1998).
- [4] V.K. Koltover, Ya.I. Estrin, L.T. Kasumova, V.P. Bubnov, E.E. Laukhina. *J. Biosci. Suppl.* **1**, 188 (1999).
- [5] D.W. Cagle, S.J. Kennel, S. Mirzadeh, J.M. Alford, L.J. Wilson. *Proc. Nat. Acad. Sci. US* **96**, 5182 (1999).
- [6] V.K. Koltover, V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, Ya.I. Estrin. *Mol. Mater.* **13**, 239 (2000).
- [7] V.K. Koltover, Ya.I. Estrin, V.P. Bubnov, E.E. Laukhina. *Изв. РАН. Сер. хим.* **10**, 1765 (2000).
- [8] J.A. Freed. In: *Spin Labeling. Theory and Applications* / Ed. L.J. Berliner. Acad. Press, N. Y. (1976). P. 53.