

Влияние структуры молекул фуллерена на их кластеризацию в кристаллической матрице

© Е.Ф. Шека, Б.С. Разбирин*, А.Н. Старухин*, Д.К. Нельсон*, М.Ю. Дегунов*,
Г.М. Фазлеева**, В.П. Губская**, И.А. Нуретдинов**

Российский университет дружбы народов,
Москва, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
Санкт-Петербург, Россия

** Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Российской академии наук,
Казань, Россия

E-mail: sheka@icp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 6 февраля 2009 г.)

Рассматривается влияние процессов кластеризации молекул в растворах фуллеренов на их нелинейно-оптические свойства. На основании предложенных ранее критериев — эмпирического, связанного с анализом спектра излучения замороженного раствора, и теоретического, основанного на квантово-химическом расчете, — проанализирована новая производная фуллерена C_{60} — монофуллеропириролидин, содержащий в своей структуре специфическую группу, известную как пространственно-затрудненный фенол. Проведенные экспериментальные исследования замороженного раствора данной производной фуллерена в толуоле полностью подтвердили выводы теории и показали малую эффективность кластерообразования в данном растворе и соответственно низкую эффективность его нелинейно-оптического отклика. Показано, что квантово-химические расчеты могут служить основой априорного тестирования возможных производных фуллеренов для последующего направленного химического синтеза производной с нужными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 07-03-00755, 08-03-01006).

PACS: 78.40.Ri, 81.05.Tr, 36.40.Mr, 33.50.Dq

1. Введение

Способность фуллеренов образовывать кластеры в разбавленных кристаллических растворах приводит к удивительным спектральным свойствам этих растворов, вызывая усиление их спектров свечения и, как следствие, способствуя усилению их нелинейно-оптического отклика [1–3]. Здесь и далее под фуллереном понимается фуллерен C_{60} и его производные, хотя и другие фуллерены, берущие свое начало от C_{70} и более высоких фуллеренов, должны вести себя подобным образом. Общность поведения растворов различных фуллеренов основывается на большом сходстве их донорно-акцепторных свойств, определяющих кластеризацию молекул.

Будучи общим свойством растворов любых фуллеренов, кластеризация молекул раствора и, как следствие, потенциальная возможность использования раствора в качестве эффективной нелинейно-оптической среды в пределах каждой фуллереновой цепочки существенно зависят от химической структуры молекулы [1–3]. Исследователю, ставя перед собой цель выбора среды с оптимальными нелинейно-оптическими характеристиками, оказывается перед проблемой перебора большого числа производных, как уже имеющихся в наличии, так и вновь синтезированных. Очевидно, что в отсутствие априорных критериев движение по этому пути сопряжено с большими материальными и временными затратами. И поэтому столь важным является возможность уверенного, более того, априорного тестирования соответствующих сред.

Результаты предыдущих исследований [1–3] позволили предложить два решения этой задачи. Первое является эмпирическим и касается тестирования уже наработанных производных. Процедура тестирования сводится в этом случае к поиску „голубого“ свечения раствора в видимой области спектра. Наличие интенсивного голубого свечения является надежным свидетельством хороших нелинейно-оптических свойств среды (тестирование жидкокристаллического раствора C_{70} в цианобифениле [3] полностью подтвердило это заключение). Второй способ тестирования основан на квантово-химическом расчете и может служить основой априорного тестирования с последующим направленным синтезом производного фуллерена с нужными свойствами. Он опирается на тот факт, что, как было показано, образование устойчивых кластеров полностью характеризуется энергией парного взаимодействия E_{cpl} молекул фуллерена друг с другом (sol-sol-кластеры) или молекулы фуллерена с молекулой растворителя (sol-solv-кластеры). Молекулы образуют устойчивые кластеры, способные обеспечить усиление поля падающего и выходящего света, только если энергия E_{cpl} отрицательна. Абсолютное значение энергии также существенно, поскольку оно коррелирует с эффективностью нелинейно-оптического отклика среды. В настоящей работе мы ставили перед собой цель проверить эффективность подобного тестирования. Был выбран один из монофуллеропириролидинов (далее фуллерен V), содержащий в своей структуре специфическую группу, известную как пространственно-затрудненный фенол [4]. Помимо нанопотоники эта

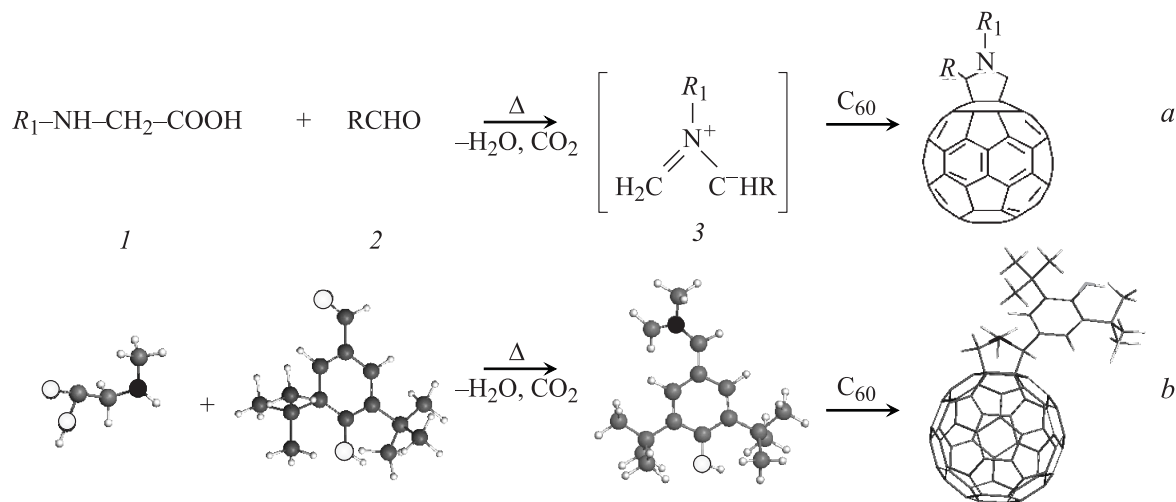


Рис. 1. *a)* Схема 1,3-биполярного циклоприсоединения азометиновых илидов к C_{60} [4,6]. Δ — энергия активации. *b)* Оптимизированные структуры молекул N-метилглицина (1), 4-окси-3,5-бис-*tert*-бутилбензальдегида (2) и азометинового имида (3). Большими белыми шарами обозначены атомы кислорода.

молекула представляет интерес и для медицинской химии фуллеренов как один из потенциальных антиоксидантов. Были проведены квантово-химические расчеты самой молекулы и диад, состоящих либо из молекул фуллерена V, либо из смеси молекул фуллерена и растворителя, позволившие определить энергию парного межмолекулярного взаимодействия по типу sol-sol и sol-solv. В качестве растворителя рассматривался толуол. Одновременно с этим данное соединение было синтезировано, и было исследовано свечение его раствора в кристаллическом толуоле для подтверждения заключений, следующих из квантово-химического расчета. Заключение обоих тестов совпали, представив, таким образом, еще одно доказательство работоспособности метода априорного тестирования растворов фуллерена.

2. Методика спектральных исследований, синтеза и вычислений

Методика получения спектров подробно описана в [5]. Для возбуждения спектров свечения использовалось излучение различных лазеров с длинами волн излучения $\lambda_{\text{exc}} = 337.1, 476.5, 488.0, 496.5, 514.5$ и 632.8 nm. Синтез N-метил-2-(3,5-ди-*tert*-бутил-4-гидроксифенил)-фуллерено- C_{60} [1,2-с]-пирролидина (фуллерен V) осуществлялся через 1,3-диполярное циклоприсоединение к C_{60} азометинового илида, образующегося в результате декарбоксилирования иммониевой соли, полученной конденсацией N-метилглицина с 4-окси-3,5-бис-*tert*-бутилбензальдегидом в соответствии с реакцией Прато [6], схематически показанной на рис. 1. Образование монопродукта C_{60} -илида в результате вычислительного синтеза можно себе представить как

результат межмолекулярного взаимодействия в бинарной системе C_{60} + илид в условиях, когда компоненты системы сближаются на расстояния, сравнимые с длиной химической связи [5]. Вследствие того что фуллерен относится к классу веществ со слабым взаимодействием лишних электронов [7], квантово-химические вычисления осуществлялись в приближении нарушенной спиновой симметрии при использовании расширенного приближения Хартри-Фока (broken spin-symmetry unrestricted Hartree-Fock — UBSHF [8]). Для вычислений была использована версия AM1 программы полуэмпирических вычислений CLUSTER-Z1.

3. Результаты квантово-химических вычислений

В рамках приближения UBSHF слабое взаимодействие лишних электронов находит свое количественное выражение в частичной неспаренности этих электронов, приводящей к частичной радикализации молекулы и, как следствие, к повышенной химической реактивности ее атомов. Эта реактивность количественно выражается в виде химической восприимчивости атомов. Карта распределения этой величины по атомам молекулы позволяет локализовать атомы с наибольшей восприимчивостью, первыми вступающие в химические реакции. Это обстоятельство является основой методологии вычислительного синтеза производных фуллерена, предложенного в [7,9]. В молекуле C_{60} наиболее реактивные атомы образуют шесть эквивалентных пар, одна из которых и была выбрана для осуществления вычислительного синтеза фуллерена V в соответствии с реакцией, приведенной на рис. 1, *b*. Равновесная структура молекулы, полученной в результате такого синтеза,

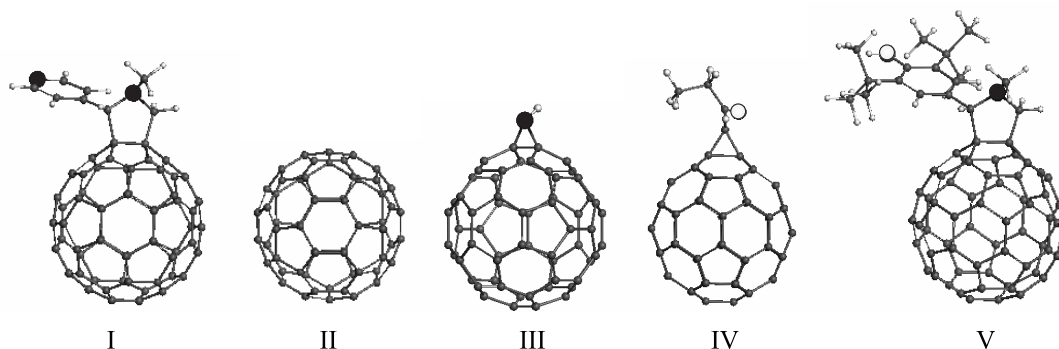


Рис. 2. Оптимизированные структуры фуллеренов. I — 1-метил-2(4-пиридин)-3,4-фуллерено- C_{60} -пирролидин, II — фуллерен C_{60} , III — азиридинофуллерен, IV — этиловый эфиор C_{60} -уксусной кислоты, V — N-метил-2-(3,5-ди-*трем*-бутил-4-гидроксифенил)-фуллерено- C_{60} -[1,2-с]-пирролидин. Маленькие серые и белые шары представляют атомы углерода и водорода соответственно, большие черные и белые шары представляют атомы азота и кислорода.

приведена на рис. 2. Исследованный в настоящей работе фуллерен V дополняет ряд изученных нами ранее производных фуллеренов C_{60} [1–3,5], оптимизированные структуры которых также представлены на рис. 2. В таблице приведены потенциалы ионизации этих молекул и энергии сродства к электрону, являющиеся главными показателями донорно-акцепторной активности молекул. Как видно из таблицы, фуллерен V по этим параметрам не выделяется из набора остальных молекул, так что при рассмотрении парного взаимодействия между молекулами V или между молекулами фуллерена V и толуола необходимо принимать во внимание донорно-акцепторное взаимодействие.

Потенциалы ионизации I , энергии сродства к электрону ε и энергии связи фуллереновых диад типа sol-sol и sol-solv

Фуллерен*	I , eV	ε , eV	Энергия связи, kcal/mol	
			(V) ₂	(VT)
I	9.68	2.48	> 0	> 0
II	9.87	2.66	–0.52	> 0
III	9.79	2.57	–1.26	–2.75
IV	9.84	2.59	–3.66	–0.64
V	9.66	2.69	–0.15	> 0
Толуол (Т)	9.34	–0.56		

* Структуры молекул представлены на рис. 2.

Вследствие значительного вклада донорно-акцепторного взаимодействия в суммарное межмолекулярное взаимодействие профиль потенциальной энергии в основном состоянии диады становится двухъямным, что соответствует наличию двух устойчивых состояний диады при малых и больших межмолекулярных расстояниях [10,11]. В соответствии с этим как и следовало ожидать, при стартовом кратчайшем межмолекулярном C–C-расстоянии между молекулами фуллерена в диаде (V)₂ $R_{st} \leq 2.2 \text{ \AA}$ образуется димер, подобно димеру (C₆₀)₂ [11]. Структура димера (V)₂ представлена на

рис. 3, а. Связь между молекулами в димере осуществляется [2+2]-циклом „66“ связей с межмолекулярным C–C-расстоянием в 1.55 Å. Выбор связей, образующих [2+2]-циклосоединение, производился на основе карты химической восприимчивости фуллерена V аналогично тому, как это было сделано при синтезе самой молекулы на основе карты химической восприимчивости C₆₀. При

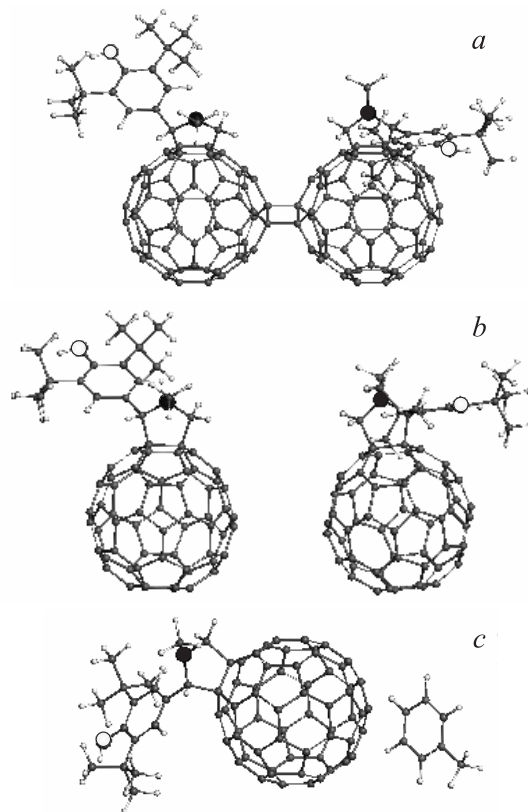


Рис. 3. Оптимизированные структуры диад фуллерена V. а — димер (V)₂, б — комплекс с переносом заряда (V)₂ типа sol-sol, с — комплекс с переносом заряда (VT) типа sol-solv. Обозначение атомов то же, что на рис. 2.

$R_{st} > 2.2 \text{ \AA}$ кратчайшее расстояние между молекулами в оптимизированной диаде составляет 3.7 \AA (рис. 3, *b*). Молекулярная пара образует комплекс с переносом заряда (КПЗ), фотовозбуждение которого сопровождается переносом электрона с молекулы 1 на молекулу 2. На рис. 3, *c* представлен КПЗ, образованный диадой фуллерен–толуол (VT). В таблице приведены энергии связи обоих КПЗ. Как видно из таблицы, энергия E_{cpl} sol-solv-диады положительна, а для диады sol-sol хотя и отрицательна, но мала по абсолютной величине. Согласно значению этой энергии, фуллерен V занимает промежуточное положение между фуллеренами I и II, ближе к I. Таким образом, при растворении фуллерена V в толуоле следует ожидать образования только слабых sol-sol-кластеров. Вследствие этого среда, представляющая собой раствор V в кристаллическом толуоле, должна вести себя по отношению к нелинейным и линейным оптическим свойствам аналогично раствору фуллерена I [1–3], в спектрах которого эффекты усиления малы. Из этого следует, что 1) при возбуждении лазером с длиной волны излучения $\lambda_{exc} = 632.8 \text{ nm}$ спектр свечения раствора V в толуоле должен состоять из характерного красного спектра, представляющего собой сумму спектров флуо- и фосфоресценции молекул V; 2) голубое свечение при возбуждении длинами волн накачки λ_{exc} в диапазоне $514.5\text{--}476.5 \text{ nm}$ должно ограничиться спонтанным комбинационным рассеянием (КР) растворителя.

4. Результаты спектральных исследований

Для подтверждения выводов, следующих из результатов квантово-химического расчета, были проведены исследования спектров свечения разбавленного раствора фуллерена V в толуоле при $T = 2 \text{ K}$ при разных длинах волн возбуждающего света λ_{exc} . Спектр поглощения раствора, представленный на рис. 4, *a*, полностью подобен спектрам растворов фуллеренов I–IV [2]. Его главной компонентой является бесструктурный фон, монотонно растущий по интенсивности в сторону высоких частот (полярная компонента). Расположенный на нем менее интенсивный структурированный спектр обладает характерными чертами молекулярного спектра производных фуллерена C_{60} в области переходов $S_0 \rightarrow S_1$ и $S_0 \rightarrow S_2$ (неполярная компонента) [2]. Фон показан на рисунке штриховой кривой, проведенной произвольно. Пунктирная кривая под спектром поглощения представляет собой плотность синглетных состояний экситонов с переносом заряда кристалла C_{60} [12,13] и отмечает тем самым область энергий, в которой следует искать примесные состояния с переносом заряда исследуемого раствора [2]. Вследствие уменьшения щели $1-\varepsilon$ для фуллерена V по сравнению с C_{60} на 0.25 eV спектр энергий этих состояний, представляющих собой локализованные экситоны с переносом заряда фуллерена V, для sol-sol-кластеров V может

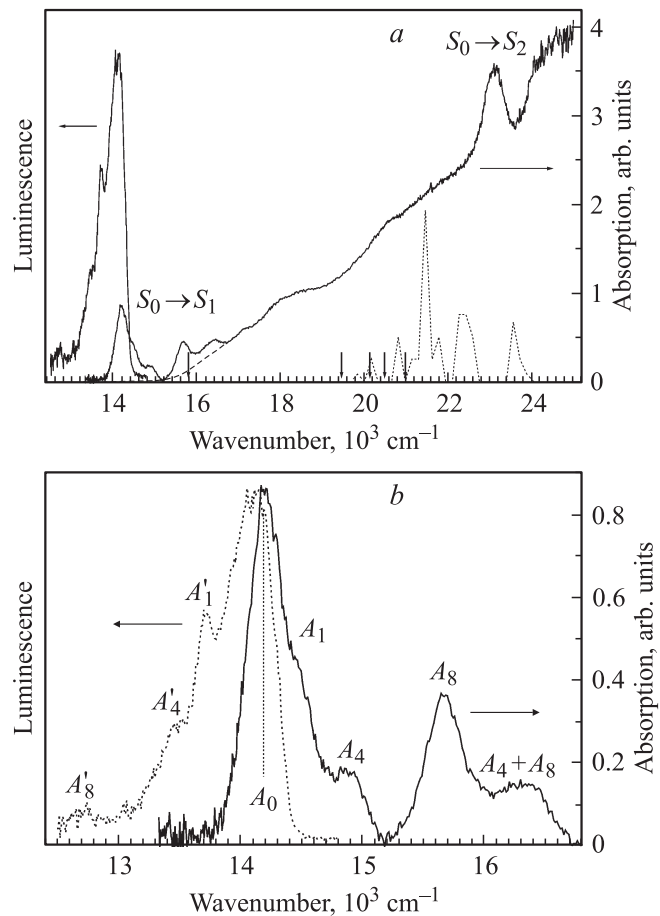


Рис. 4. *a*) Спектры поглощения и люминесценции фуллерена V в кристаллической матрице толуола. $T = 2 \text{ K}$. Пунктирная кривая — спектр плотности состояний экситонов с переносом заряда кристалла C_{60} [13]. Вертикальными стрелками показано положение λ_{exc} на шкале частот. *b*) Зеркально-симметричные молекулярные спектры поглощения и люминесценции фуллерена V. A_n — положения вибронных полос.

быть сдвинут в красную сторону по сравнению со спектром C_{60} примерно на 0.2 eV . На рис. 4, *a* вертикальными стрелками отмечены положения пяти линий возбуждения: 632.8 nm (15803 cm^{-1}) и квартета линий в области $514.5\text{--}476.5 \text{ nm}$ ($19436\text{--}20986 \text{ cm}^{-1}$).

Возбуждение раствора светом с $\lambda_{exc} = 632.8 \text{ nm}$ приводит к появлению красного спектра свечения, представленного на рис. 4, *a*. На рис. 4, *b* этот спектр сопоставлен с неполярной компонентой спектра поглощения, полученной путем вычитания полярного фона из исходного спектра поглощения на рис. 4, *a*. Как видно из рисунка, спектры зеркально-симметричны и имеют структуру, характерную для разрешенных молекулярных переходов. Оба спектра представляют собой франк-кондоновские серии вибронных переходов с участием полносимметричных колебаний с частотами $\sim 270\text{--}290 \text{ cm}^{-1}$ (полоса A_1), $\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ (полоса A_4) и $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ (полоса A_8). Эти частоты определяют сдвиг полос в соответствующих спектрах относительно

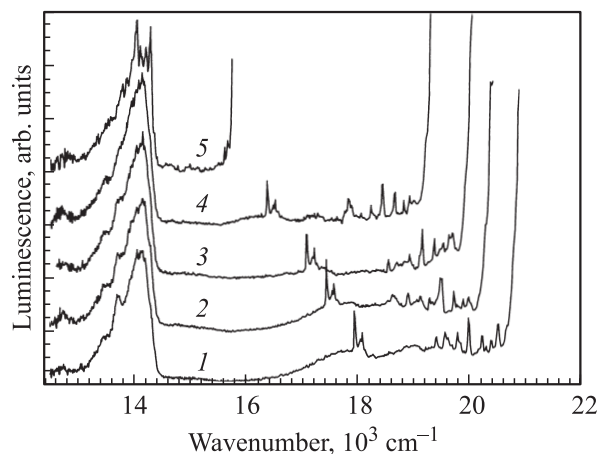


Рис. 5. Спектры свечения фуллерена V в кристаллической матрице толуола. $T = 2\text{ K}$. $\lambda_{\text{exc}} = 476.5$ (1), 488.0 (2), 496.5 (3), 514.5 (4) и 632.8 nm (5).

положения резонансно совпадающих полос чисто электронных переходов A_0 . В целом, вибронная структура молекулярных спектров раствора V, как и следовало ожидать, аналогична таковой в спектрах растворов I и IV. Это позволяет сохранить нумерацию вибронных полос, предложенную в [14], хотя значительное уширение полос (отсутствие эффекта Шпольского) в спектрах раствора V не позволяет определить значение колебательных частот столь же точно, как это было возможно в структурированных спектрах раствора IV [14].

На рис. 5 представлены спектры свечения раствора V при различных длинах волн возбуждения λ_{exc} из интервала 514.5–476.5 nm. Как видно из рисунка, спектр в этой области состоит из характерного красного спектра и спектра КР толуола. Для количественного сопоставления спектров интенсивности „красных“ полос при разных λ_{exc} уравниены. Это позволяет увидеть практическую неизменность относительной интенсивности спектра КР при уменьшении λ_{exc} , что было характерно и для раствора I [2]. Таким образом, голубой спектр раствора фуллерена представляет собой спонтанное КР толуола, что в соответствии с приведенными выше критериями указывает на отсутствие ярко выраженных нелинейно-оптических свойств среды и находится в полном соответствии с выводами, следующими из проведенных расчетов.

В заключение следует отметить, что проведенные экспериментальные исследования, представляющие собой эмпирическое тестирование раствора фуллерена V в толуоле на предмет его пригодности для использования в качестве нелинейно-оптической среды, полностью подтвердили выводы квантово-химических расчетов и показали, что эти два способа тестирования являются равноценными. На основании обоих тестов следует заключить, что фуллерен V не может быть отнесен к соединениям, пригодным для сенсбилизации конденсированных сред в отношении нелинейно-оптических эффектов, поскольку

ку эффективность его нелинейно-оптического отклика, как следует из данных таблицы и эмпирического тестирования голубого свечения [1–3], мала. В дополнение заметим, что настоящая работа является, по сути, описанием паспорта тестирования каждой новой конденсированной среды, содержащей фуллереновый продукт, на предмет ее нелинейно-оптической активности.

Список литературы

- [1] B.S. Razbirin, E.F. Sheka, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, P.A. Troshin, R.N. Lyubovskaya. Письма в ЖЭТФ **87**, 159 (2008).
- [2] Е.Ф. Шека, Б.С. Разбирин, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, М.Ю. Дегунов, Р.Н. Любовская, П.А. Трошин. ЖЭТФ **135**, 5, 848 (2009).
- [3] E.F. Sheka, B.S. Razbirin, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, M.Yu. Degunov, R.N. Lyubovskaya, P.A. Troshin, N.V. Kamanina. <http://arXiv.org/abs/0901.3728v1>.
- [4] И.А. Нуретдинов, В.П. Губская, В.В. Янилкин, В.И. Морозов, В.В. Зверев, А.В. Ильясов, Г.М. Фазлеева, Н.В. Настапова, Д.В. Ильматова. Изв. АН. Сер. хим. **4**, 582 (2001).
- [5] B.S. Razbirin, A.N. Starukhin, D.K. Nelson, E.F. Sheka, M. Prato. Int. J. Quant. Chem. **107**, 2787 (2007).
- [6] M. Prato, M. Magini. Acc. Chem. Res. **31**, 519 (1998).
- [7] E.F. Sheka. Int. J. Quant. Chem. **107**, 2803 (2007).
- [8] L. Noodleman. J. Chem. Phys. **74**, 5737 (1981).
- [9] Е.Ф. Шека, В.И. Заяц. ЖФХ **79**, 22 (2005).
- [10] E.F. Sheka. Int. J. Quant. Chem. **100**, 388 (2004).
- [11] E.F. Sheka. Chem. Phys. Lett. **438**, 119 (2007).
- [12] B. Pac, P. Petelenz, A. Eilmes, R.W. Munn. J. Chem. Phys. **109**, 7923 (1998).
- [13] A. Eilmes, B. Pac. Private communication (2007).
- [14] Б.С. Разбирин, Е.Ф. Шека, А.Н. Старухин, Д.К. Нельсон, М.Ю. Дегунов, П.А. Трошин, Р.Н. Любовская. ФТТ **51**, 6, 1238 (2009).