

Влияние некоторых органических аддендов на величину зазора НОМО–LUMO фуллерена C₆₀

© Д.А. Сыкманов, Ю.Ф. Бирюлин, Л.В. Виноградова*, В.Н. Згонник*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

* Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук,
199004 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 9 ноября 2000 г. Принята к печати 15 ноября 2000 г.)

Методом фотолюминесценции при комнатной температуре исследованы растворы синтезированных фуллеренсодержащих звездообразных полистиролов в толуоле. Наблюдался сдвиг максимумов спектров фотолюминесценции по сравнению со спектром раствора C₆₀ в толуоле в область коротких волн. Установлено, что величина сдвига в первом приближении не зависит от типа химической связи фуллерена с аддендом (ковалентная неполярная C–C и ковалентная полярная C–H), а определяется количеством разорванных двойных связей на фуллерене и связанным с этим перераспределением электронной плотности.

Неослабевающий интерес к фуллеренам как новым углеродным кластерам в значительной степени поддерживается изучением фуллеренсодержащих материалов. Одно из направлений в исследованиях такого рода связано с изучением фуллеренсодержащих полимеров [1]. В полимерах различного типа фуллерены могут выступать двояко: в качестве основы полимерной цепи при полимеризации собственно молекул C₆₀ или в качестве соединительного элемента между полимерными цепями иной природы. Во втором случае молекула C₆₀ может иметь связь с несколькими полимерными лучами, образуя вместе с ними макромолекулу, в которой фуллерен выступает в роли ядра. Возможность применения молекулы C₆₀ в качестве ядра для построения макромолекул сложной архитектуры была использована авторами [2] при синтезе фуллеренсодержащих полистиролов (ФПС), и было показано, что взаимодействие C₆₀ с полистиролитием приводит к образованию звездообразного ФПС с различным числом присоединенных к молекуле C₆₀ цепей полистирола.

В данной статье обсуждаются результаты исследований методом фотолюминесценции (ФЛ) растворов звездообразных ФПС в толуоле. Цель работы — изучение влияния органических аддендов на величину энергетического зазора НОМО–LUMO фуллерена.

Объекты исследования представляли собой макромолекулы с ядром — фуллереном C₆₀ и различным числом (от 1 до 6) присоединенных к нему цепей полистирола (ПС). Присоединение цепи ПС происходит с раскрытием двойной связи C=C на фуллерене. В результате на один конец разорванной двойной связи присоединяется цепь ПС, образуя неполярную ковалентную C–C-связь, а на другой, в зависимости от метода гашения реакции синтеза (водой или дейтерометилом йода), — водород с образованием полярной ковалентной связи C–H [2] или группа CD₃ с образованием неполярной ковалентной связи C–C [3]. Третий вариант присоединения адденда на второй конец разорванной двойной связи — присоеди-

ние второй цепи ПС — проводился по методике [3]. Были исследованы образцы растворов всех перечисленных типов ФПС, информация о структуре которых сведена в таблицу.

Исследования ФЛ проводились при температуре 300 К с использованием дифракционного монохроматора МДР-2. Возбуждение осуществлялось аргоновым лазером на длине волны $\lambda = 488$ нм при выходной мощности лазера ~ 100 мВт. Использовалась модуляционная методика регистрации спектров ФЛ с синхронным фазовым детектированием. Лазерный луч модулировался по амплитуде с частотой 135 Гц и фокусировался на исследуемом объекте, а возбуждаемое им рекомбинационное излучение, пройдя через монохроматор, преобразовывалось фотоэлектронным умножителем в электрический сигнал, который усиливался селективным усилителем на частоте модуляции и детектировался фазовым детектором. Такой метод обработки существенно повышал отношение сигнал/шум и давал возможность зарегистрировать спектр ФЛ даже в случае наличия следов интересующего вещества в образце. Далее сигнал с фазового детектора переводился в код схемой АЦП и поступал в компьютер, где сохранялся на диске. Компьютерная обработка спектров ФЛ осуществлялась с помощью пакета прикладных программ ORIGIN.

Структура исследованных звездообразных полистиролов

№ образца	Число разорванных двойных связей	Число присоединенных цепей ПС	Адденды на втором конце разорванной двойной связи
1	1, 2, 4	1, 2, 4	1, 2, 4–H
2	1, 2, 4	1, 2, 4	1, 2, 4–CD ₃
3	6	6	6–H
4	6	6	6–CD ₃
5	1, 2, 4	(1,2,4) + 2	2–(Ph)C(OH)PS
6	6	6 + 4	4–(Ph)C(OH)PS

Примечание. (Ph) — фенильное кольцо, PS — полистирол. Образцы были приготовлены по методике, описанной в [2,3].

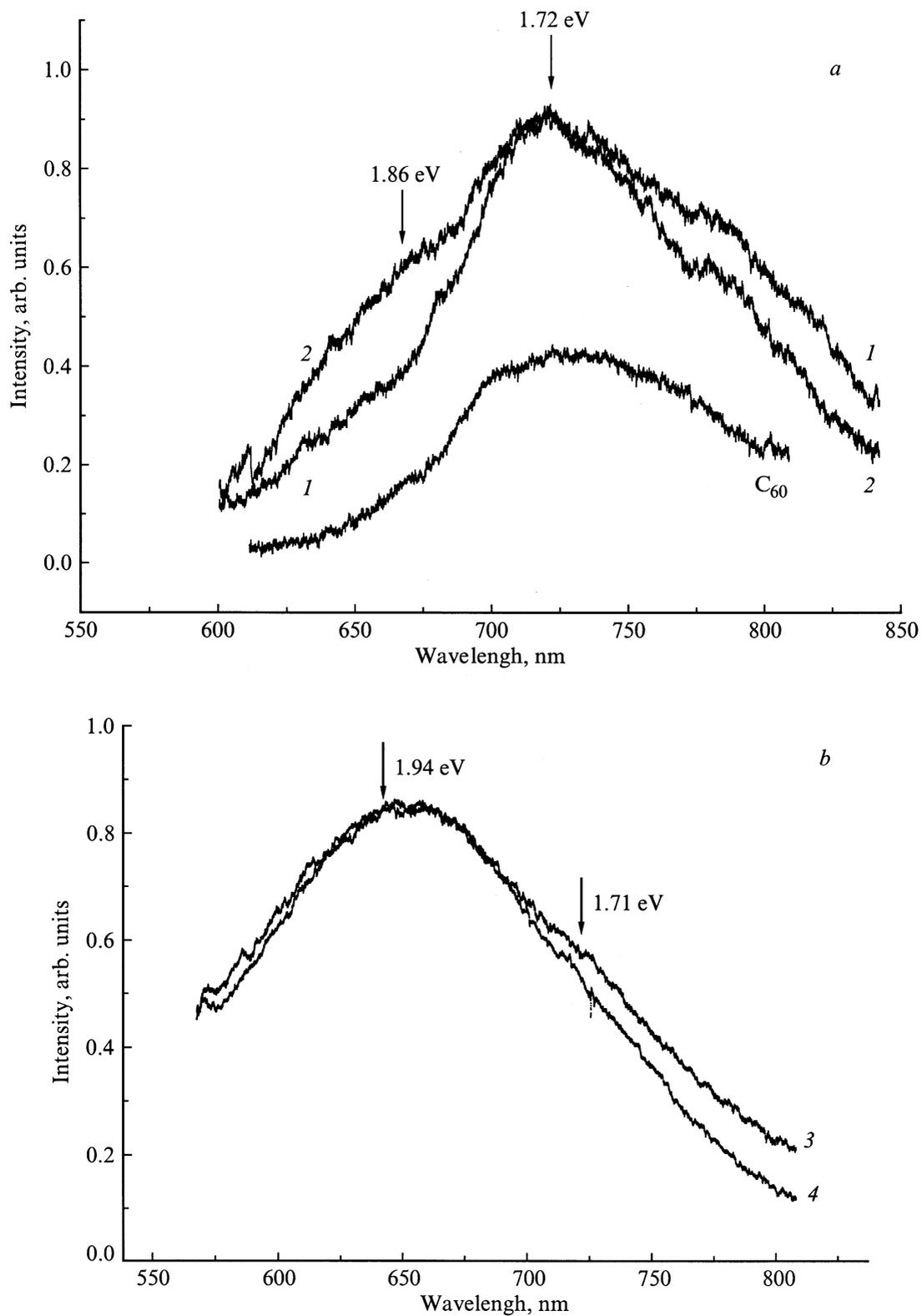


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции образцов ФПС с 1,2,4 лучами ПС (а) и 6 лучами ПС (б). Адденды: 1, 3 — Н; 2, 4 — CD₃. Для сравнения приведен спектр фотолюминесценции C₆₀. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

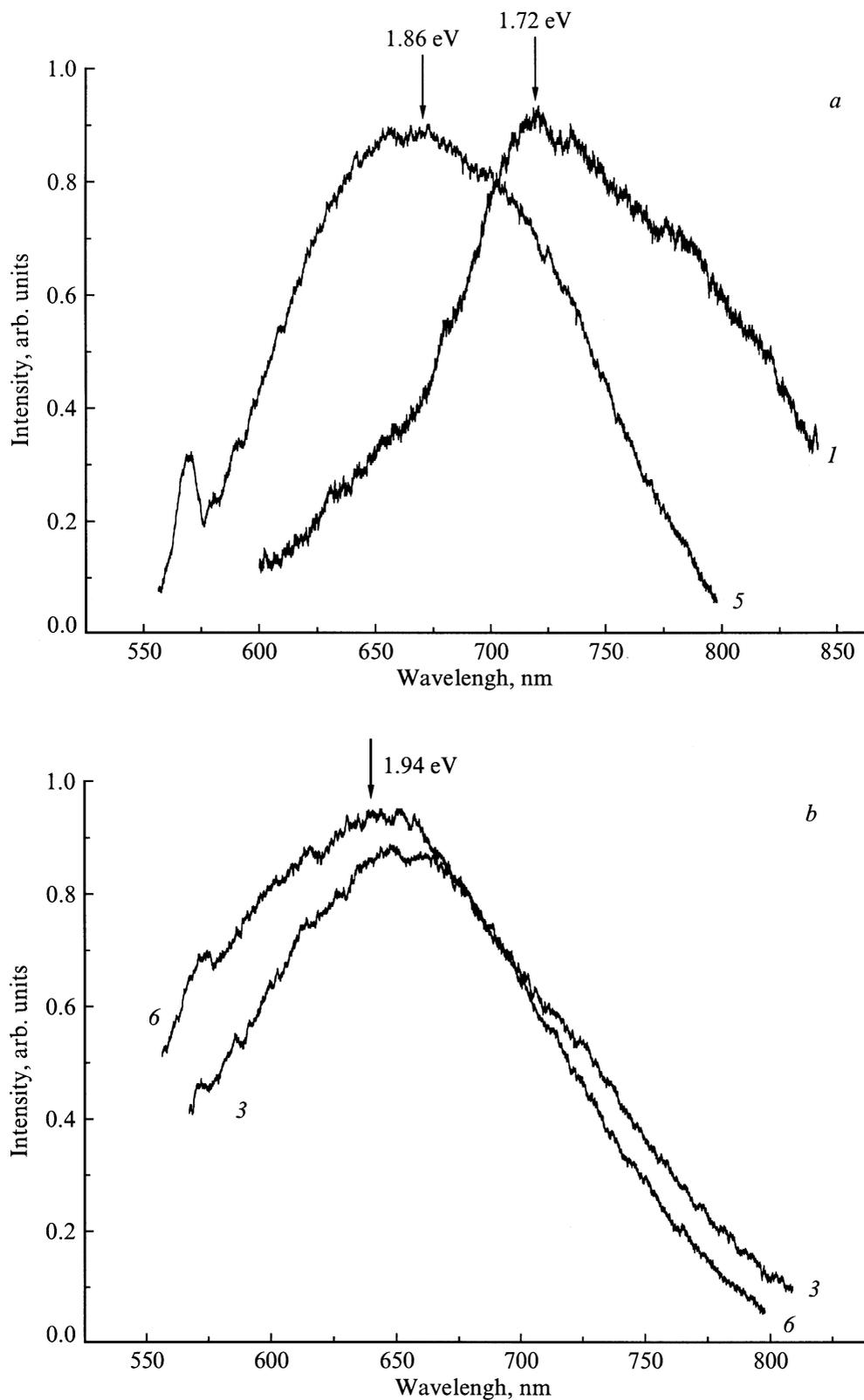


Рис. 2. Спектры фотолуминесценции образцов ФПС с 1, 2, 4 лучами ПС (а) и 6 лучами ПС (б). Адденды: 1, 3 — H; 5, 6 — CD₃ и PhC(OH)PS. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

Было исследовано 6 образцов (см. таблицу), их спектры ФЛ приведены на рис. 1 и 2. Отправной точкой при анализе спектров ФЛ служил контрольный спектр фуллерена C_{60} в толуоле (рис. 1, *a*). Его основной пик находится при $\lambda = 725$ нм (1.7 эВ). Ранее было показано [1,4], что по мере присоединения к C_{60} все большего числа цепей ПС происходит монотонный сдвиг максимума спектра ФЛ в сторону коротких волн. В первом приближении этот сдвиг прямо пропорционален числу присоединенных лучей ПС N и может быть описан эмпирической формулой $\Delta E = 0.04 \cdot N$, где ΔE измеряется в эВ [1,4].

Следует подчеркнуть, что, как в данной работе, так и в [1], проводились исследования в спектральной области, соответствующей рекомбинационному излучению фуллерена C_{60} , поскольку полистирол при возбуждении на длине волны 488 нм люминесценции не дает.

Сдвиг максимума спектра ФЛ C_{60} обусловлен смещением энергетических уровней его молекулярных орбиталей НОМО и LUMO, отвечающих за излучательные переходы. Эти уровни претерпевают такие сдвиги, что в итоге зазор между ними увеличивается. В этих же работах [1,4] было установлено, что на сдвиги энергетических уровней НОМО и LUMO фуллерена при ковалентном присоединении различных аддендов к C_{60} влияет в первую очередь не тип присоединяемых фрагментов, а тип химической связи фуллерена с ними.

Дальнейшие исследования были связаны с необходимостью получения ответа на вопрос о роли типа адденда на втором конце разорванной двойной связи C_{60} в уширении энергетического зазора НОМО–LUMO. Следовало установить, является ли этот эффект только результатом появления ковалентной связи С–С между фуллереном и цепочкой ПС, или это результат совместного действия связей С–С и С–адденд (Н или С) на энергетику молекулярных орбиталей C_{60} , или сдвиг вызван только самим актом разрыва двойной связи С=C на фуллерене с таким перераспределением электронной плотности, что тип связи играет второстепенную роль.

Для проверки этих предположений попарно сопоставлялись спектры ФЛ образцов: 1 и 2, 3 и 4, 3 и 6, 1 и 5 (рис. 1 и 2).

Первая пара образцов (рис. 1, *a*) соответствует растворам ФПС с 1, 2 и 4 лучами ПС (по данным хроматографии). Смесь в представленных образцах фракций 1-, 2- и 4-лучевых ФПС является результатом статистических процессов при их синтезе в ходе реакции присоединения "живущего" полимера (полистириллития) к C_{60} [2]. Поскольку присоединение одного луча ПС вызывает сдвиг максимума спектра ФЛ на величину ~ 0.04 эВ, его коротковолновые плечи мы склонны отождествлять с 2- и 4-лучевыми фракциями ФПС, присутствующими в растворе. Различие между образцами 1 и 2 состоит в том, что в образце 1 на второй конец разорванной двойной связи С=C присоединен водород, а в образце 2 — группа CD_3 (дейтерометил). Несмотря на такое различие, их спектры имеют идентичные характерные особенности, а

именно, положение плеч и основных максимумов спектров совпадают на оси длин волн. Некоторые различия в интенсивностях коротковолнового и длинноволнового фронтов спектров объясняются разным балансом амплитуд линий, отвечающих соответствующим фракциям, формирующим их полную огибающую. Скорее всего в образце 2 было больше (в процентном отношении) 4-лучевых ФПС, чем в образце 1.

Спектры ФЛ образцов 3 и 4, представляющих собой растворы 6-лучевых ФПС (по данным хроматографии), приведены на рис. 1, *b*. Различие образцов, как и в предыдущем случае, заключается в адденде на втором конце разорванной двойной связи С=C на фуллерене: образец 3 имеет водород, а образец 4 — дейтерометил. Из рис. 1, *b* следует, что эти растворы значительно "чище", т.е. содержат меньше компонент ФПС с числом лучей, отличным от 6 — об этом свидетельствует плавная форма огибающей спектра, практически свободная от изломов и плеч. Сдвиг максимумов обоих спектров относительно положения главного максимума чистого C_{60} составляет ~ 0.25 эВ, что подтверждает наличие в растворе преимущественно 6-лучевых ФПС [1,2,4]. В целом эти два спектра практически совпадают.

Следующие пары сопоставляемых спектров ФЛ (рис. 2, *a, b*) соответствуют образцам, в которых часть полярных ковалентных связей С–Н заменена на неполярную ковалентную связь С–С путем замещения в образцах 1 и 3 соответственно 2 атомов водорода (для образца 5) и 4 атомов водорода (для образца 6) на цепи ПС. Цепи ПС были присоединены к C_{60} через группу $-(Ph)C(OH)-$, образуя пространственную конфигурацию, показанную на рис. 3.

Для пар образцов с полной заменой связи С–Н на С– CD_3 , как это было показано выше, спектры практически не различаются. Однако при частичной замене связей С–Н на С– $C(PS)$ наблюдаются различия, хотя и малые. Так, для пары образцов 3 и 6 (рис. 2, *a*), различающихся только тем, что во втором случае 4 из 6 связей С–Н заменились на связи С– $C(PS)$, наблюдается незначительное смещение максимума, в пределах 0.02–0.03 эВ, в сторону больших энергий. Это косвенно подтверждается и соотношением интенсивностей коротковолновых и длинноволновых фронтов спектров ФЛ. Иными словами, имеет место сдвиг, существенно превышающий погрешность измерения (± 0.003 эВ). Данный факт свидетельствует о том, что наблюдается эффект 2-го порядка малости, т.е. примерно на порядок меньший, чем в случае просто разрыва двойной связи С–С на фуллерене. Иными

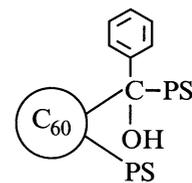


Рис. 3. Пространственная формула молекулы ФПС с аддендом в виде группы $(Ph)C(OH)PS$.

словами, ближайшее окружение второй связи C–C тоже оказывает влияние на изменение электронной плотности на фуллерене, однако его величина примерно на порядок меньше. В данном случае мы полагаем, что эффект 2-го порядка малости вызван действием кислорода, оттягивающим часть электронной плотности с фуллерена. Этого не происходит, если аддендом выступает Н или дейтерометил.

На рис. 2, *b* показана более сложная ситуация. В образце 5 проведена попытка замены двух C–H-связей фуллерена в образце 1 на связи типа C–C(PS). Замещение Н цепью PS производилось многоступенчатой реакцией, на одном из этапов которой добавлялся живущий полимер — полистириллитий. Не исключено, что помимо замещения Н этот реагент разрывал другие двойные связи на C₆₀ с образованием многолучевой звезды. Этот эффект не проявился в образце 6, поскольку, как показывает практика [2,3], методика синтеза ФПС с помощью живущих полимеров не позволяет синтезировать ФПС с числом лучей больше 6. В пользу того, что при синтезе образца 5 раскрылись двойные связи на C₆₀, говорит положение основного максимума спектра (рис. 2, *b*), а форма максимума дает основание полагать, что образец является смесью 4- и 6-лучевых ФПС, куда, вероятно, входят все возможные типы указанных ФПС с разными аддендами на вторых концах разорванных двойных связей C₆₀. Мы здесь не упоминаем об изомерах указанных комбинаций, которые могут привести к уширению и некоторому сдвигу полос.

Небольшие пики в спектрах в области $\lambda \approx 575$ нм появляются в результате попадания в монохроматор фонового лазерного излучения.

Таким образом, можно с достаточной достоверностью утверждать, что на сдвиги энергетических уровней молекулярных орбиталей C₆₀ оказывает влияние в первую очередь (по порядку величины сдвига HOMO–LUMO) раскрытие двойной связи C–C на фуллерене C₆₀ и присоединение на один из ее концов луча PS.

Нам представляется, что окружение, во всяком случае на втором конце связи C–C (т. е. тип адденда на этой связи), вызывает эффекты изменения зазора HOMO–LUMO 2-го порядка малости по сравнению с эффектом его увеличения при раскрытии двойной связи на C₆₀.

Работа выполнена в рамках Российской научно-технической программы "Актуальные направления в физике конденсированных сред" (направление "Фуллерены и атомные кластеры", проект "Полимер-2") и проекта РФФИ (грант № 98-02-036327).

Список литературы

- [1] A.N. Aleshin, Yu.F. Biryulin, N.B. Mironkov, L.V. Sharonova, E.N. Fadeeva, V.N. Zgonnik. Fullerene Sci. Technol., **6** (3), 545 (1998).
- [2] В.Н. Згонник, Е.Ю. Меленевская, Л.С. Литвинова, Е.Е. Кевер, Л.В. Виноградова, И.В. Терентьева. Высокомолекуляр. соединения, сер. А, **38** (2), 203 (1996).

- [3] Л.В. Виноградова, Е.Ю. Меленевская, Е.Е. Кевер, В.Н. Згонник. Высокомолекуляр. соединения, сер. А, **42** (2), 213 (2000).
- [4] Ю.Ф. Бирюлин, В.С. Вихнин, В.Н. Згонник. ФТТ, **42** (1), 188 (2000).

Редактор Л.В. Шаронова

The influence of some organic addenda upon the HOMO–LUMO gap value in C₆₀ fullerene

D.A. Syckmanov, Yu.F. Biryulin, L.V. Vinogradova*, V.N. Zgonnik*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

* Institute of Macromolecular Compounds,
Russian Academy of Sciences,
199004 St. Petersburg, Russia