

ЯМР-ДОСЛІДЖЕННЯ НЕРІВНОВАЖНОГО СТАНУ ФУЛЕРЕНУ C₆₀ В N-МЕТИЛ-2-ПІРОЛІДОНІ

О.Б. КАРПЕНКО,¹ В.В. ТРАЧЕВСЬКИЙ,² О.В. ФІЛОНЕНКО,¹
В.В. ЛОБАНОВ,¹ М.В. АВДЕЄВ,³ Т.В. ТРОПІН,³ О.А. КИЗИМА,⁴
С.В. СНЕГІР¹

¹Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка НАН України
(Вул. Генерала Наумова, 17, Київ 03164; e-mail: ssnegir@gmail.com)

²Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
(Площа Вернадського, 36, Київ 03142)

³Об'єднаний інститут ядерних досліджень
(Вул. Жуліо Кюрі, 6, Дубна 141980, Росія)

⁴Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, фізичний факультет
(Просп. Академіка Глушкова, 4, Київ 03191)

УДК 538.9
©2012

У роботі представлено результати дослідження взаємодії молекул фулерену C₆₀ та N-метил-2-піролідону (NMP) у свіжоприготовленому розчині методом ЯМР ¹H. На підставі порівняння спектрів NMP та системи C₆₀-NMP виявлено комплексоутворення молекул розчинника та фулерену, що зумовлює виявлений раніше залежний від часу сольватохромний ефект. Зважаючи на різницю величин хімічного зсуву для α-, β-, γ- і α'-протонів молекул NMP припущено, що взаємодія в системі C₆₀-NMP відбувається шляхом формування донорно-акцепторного зв'язку між кетогрупою молекули NMP та фрагментом молекули C₆₀. Квантово-хімічне моделювання молекулярного комплексу C₆₀·NMP стехіометричного складу (1:1) вказує на ініційовану молекулою C₆₀ перерозподіл електронної густини в системі зв'язків молекули NMP.

Одною із причин появи ефектів може бути формування донорно-акцепторних зв'язків між електрондефіцитними молекулами C₆₀ [14, 15] та молекулами нуклеофільних розчинників [10]. Показано, що молекула C₆₀ може формувати комплекси з переносом заряду з органічними молекулами [16,17]. Тому, дана робота – логічне продовження дослідження асоціації молекул фулерену в середовищі N-метил-2-піролідону ($\epsilon = 32$). Методом ЯМР ¹H проведено прецензійні дослідження зміни величин хімічних зсувів протонів молекули NMP під час формування комплексу C₆₀·(NMP)_x. Квантово-хімічними методами досліджено структурні характеристики комплексу C₆₀·NMP і величину енергії його утворення.

1. Вступ

Фулерен C₆₀ – одна із алотропних модифікацій вуглецю з sp²-гібридизованими орбіталями. Молекула C₆₀, маючи каркасну структуру, достатньо стійка до впливу зовнішніх факторів. У зв'язку з цим, інтерес до дослідження її фізико-хімічних властивостей неймовірно високий [1–4]. Особливо це стосується розчинів у високо полярних середовищах ($\epsilon \geq 10$), наприклад, у піридині та N-метил-2-піролідоні, в яких проявляється схильність молекул фулерену до утворення стабільних з часом кластерів (агрегатів) різного розміру (60–500 нм) [5–7]. Взаємодія C₆₀ із розчинниками та їх сумішами зумовлює сольватохромний ефект [8, 9], величина якого змінюється з часом і проявляється в оптичних [10], мас- [11] і раманівських спектрах [12, 13], а також при фотолюмінесценції.

2. Методи та матеріали

У роботі використано розчини фулерену C₆₀ (Fullerene Technologies, Росія, чистота > 99,5%) в розчиннику N-метил-2-піролідоні (Merck, чистота > 99,5%) з додаванням дейтерованого хлороформу (НПП, УкрОргСинтез, чистота > 99,8%). Положення сигналів у спектрах ЯМР визначено відносно еталонного сигналу тетраметилсилану (Merck, чистота > 99,7%).

Розчини приготовлено шляхом розчинення кристалічного порошку C₆₀ з використанням магнітної мішалки протягом трьох годин. Візуальним підтвердженням завершення розчинення фулерену було відсутність твердої фази. З метою усунення впливу агрегації C₆₀ на параметри ЯМР ¹H у роботі досліджували тільки свіжоприготовлені розчини фулерену C₆₀ в NMP.

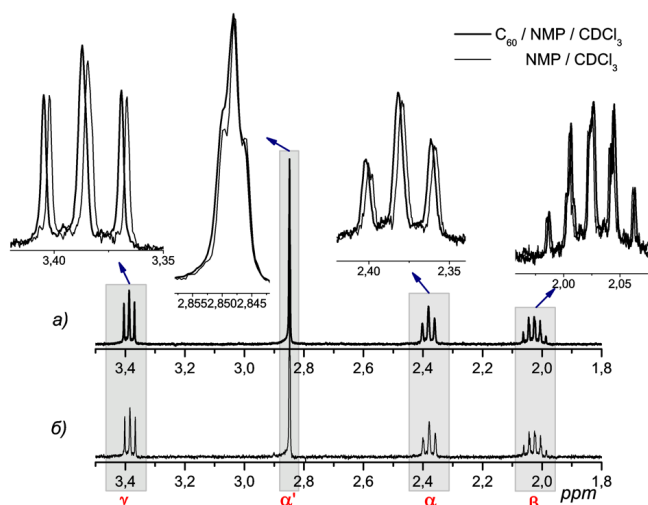


Рис. 1. ЯМР-спектри вихідного розчину NMP (а) і розчину NMP/C₆₀ (б)

Для дослідження особливостей комплексоутворення в системі C₆₀-NMP вивчено спектри ЯМР ¹H таких розчинів:

1. C₆₀ в CDCl₃ (1мг/6 мл);
2. NMP в CDCl₃ (5 мл/1мл);
3. C₆₀ в CDCl₃ (5 мг/30 мл) з додаванням 1мл NMP.

Об'єм доданого NMP в останньому розчині було вибрано таким з метою зменшення надлишку молекул NMP, що не взаємодіють з поверхнею молекули фулерену.

Спектри ЯМР ¹H реєстрували на частоті 400,13 МГц при швидкості обертання зразка 20 Гц із використанням одноімпульсної послідовності (довжина імпульсу 12 мк сек, затримка між імпульсами 2 сек) в режимі накопичення.

Рівноважна просторова будова молекул C₆₀ та NMP оцінена напівемпіричним наближенням РМЗ. Для більш точного визначення їх структурних параметрів і енергії утворення комплексу використано метод функціонала густини з обмінно-кореляційним функціоналом ВЗLYP та базисним набором 3-21G** (в рамках пакета програми PC GAMESS (версія 7,1)) [18]. Розраховані значення довжини С-С зв'язків молекули C₆₀, наведені у табл. 1, гарно корелюють з експериментально встановленими значеннями [19], що вказує на коректність використаного методу для вирішення поставленої задачі.

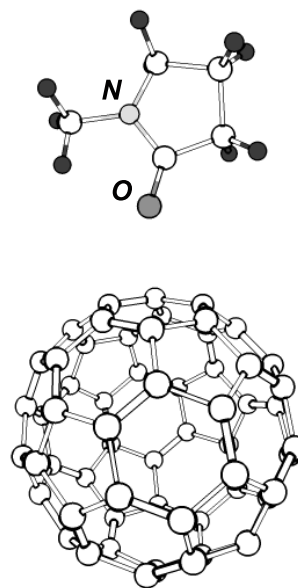


Рис. 2. Рівноважна структура комплексу C₆₀-NMP

3. Результати досліджень

Оцінка величини впливу фулерену на метильні (α') й метиленові (α, β, γ) протони молекул NMP (табл. 2) проведені шляхом аналізу спектрів розчинів C₆₀ і NMP в CDCl₃, (табл. 2). Додавання у систему NMP-CDCl₃ молекул фулерену C₆₀ приводить до зміщення положення сигналів α-, γ-, α'-протонів в область слабого поля, тоді як сигнал, утворений β-протонами, зміщується в область сильного поля.

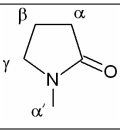
Значення хімічних зсувів ¹H молекул NMP корелює з отриманими даними по дослідженню взаємодії NMP із поверхнею одностінних нанотрубок [20]. Незначна різниця з літературними даними викликана, ймовірно, різницею температури зразків [21] та концентрацією розчинів.

У роботі також виконано квантово-хімічне моделювання просторової будови комплексу C₆₀-NMP. Для формування комплексу молекула NMP розміщувалася на відстані 3,5 Å від зв'язку С-С (6,6), як найбільш реакційноздатна [19]. У рівноважній структурі комплексу C₆₀-NMP атом кисню молекули NMP локалізується над центром шестичленного фрагмента молекули фулерену (рис. 2), що корелює із ЯМР

Т а б л и ц я 1. Довжини С-С зв'язків (нм) в молекулі C₆₀

Зв'язок	Експеримент	DFT ВЗLYP 3-21G **
С-С (6,6)	0,140	0,139
С-С (6,5)	0,146	0,146

Т а б л и ц я 2. Величин хімічного зсуву (ppm) протонів молекули NMP

	α	$\Delta\alpha$	β	$\Delta\beta$	γ	$\Delta\gamma$	α'	$\Delta\alpha'$
NMP/CDCl ₃	2,3797		2,0352		3,3877		2,8518	
C ₆₀ /NMP/ CDCl ₃	2,3886	0,0089	2,0300	-0,0052	3,3940	0,0063	2,8560	0,0042

¹H даними. Відстань між атомом кисню молекули NMP та молекулою C₆₀ після оптимізації становила 3 Å, енергія утворення комплексу C₆₀·NMP дорівнює 15,7 кДж/моль (~0,2 еВ). У комплексі C₆₀·NMP відбувається незначне переміщення електронної густини (0,033 ат. од.) з молекули N-NMP на молекулу фулерену. Отримані експериментальні ЯМР ¹H дані та теоретичні розрахунки підтверджують гіпотезу про формування донорно-акцепторного зв'язку між кетогрупою NMP та фрагментом поверхні.

Отримані результати досліджень корелюють з даними спектрофотометрії хлороформових екстрактів комплексів C₆₀·(NMP)_x: абсорбційний спектр комплексу C₆₀·(NMP)_x зберігає властивості інтактною молекули фулерену C₆₀, а утворення комплексу викликано не ковалентним міжмолекулярним зв'язком [10]. Найявніші додаткові піки поглинання у діапазоні 435 і 460 нм, характерно для комплексів C₆₀ з N-метил-полі(вінілпіролідону) з переносом заряду, і свідчать про зміну електронного стану молекул фулерену C₆₀ під час переходу в розчин N-метил-2-піролідону [22].

4. Висновки

Таким чином, на підставі зміни хімічних зсувів протонів молекули NMP у присутності фулерену C₆₀ можна говорити про формування комплексу C₆₀·NMP_x. Різниця величин хімічних зсувів для α -, β -, γ - та α' -протонів молекул NMP свідчить про формування донорно-акцепторного зв'язку між кетогрупою молекули розчинника (донор) та фрагментом молекули C₆₀ (акцептор), що підтверджується результатами квантово-хімічного моделювання.

1. P. Utiko, R. Ferone, I.V. Krive, R.I. Shekhter, M. Jonson *et al.*, Nature Commun. **1**, 37 (2010).
2. T. Malaspina, E.E. Fileti, and R. Rivelino, J. Phys. Chem. B **111**, 11935 (2007).
3. S. Kurosu, T. Fukuda, Y. Shibuya, and T. Maekawa, Nanoscale Res. Lett. **6**, 80 (2011).
4. M.S. Liao, J.D. Watts, and M.J. Huang, J. Phys. Chem. B **111**, 4374 (2007).
5. M. Alfe, B. Apicella, R. Barbella, A. Bruno, and A. Cicalo, Chem. Phys. Lett. **405**, 193 (2005).
6. V.L. Aksenov, M.V. Avdeev, T.V. Tropin, M.V. Korobov, N.N. Kozhemyakina *et al.*, Physica B **385–386**, 795 (2006).
7. R.G. Alargova, S. Deguchi, and K. Tsujii, J. Am. Chem. Soc. **123**, 10460 (2001).
8. S. Nath, H. Pal, and A.V. Sapre, Chem. Phys. Lett. **360**, 422 (2002).
9. S. Nath, H. Pal, and A.V. Sapre, Chem. Phys. Lett. **327**, 143 (2000).
10. N.P. Yevlampieva, Yu.F. Biryulin, E.Yu. Melenevskaja, V.N. Zgonnik, and E.I. Rjuntsev, Colloids Surf. A **209**, 167 (2002).
11. O.A. Kyzyma, M.V. Korobov, M.V. Avdeev, V.M. Garamus, S.V. Snegir *et al.*, Chem. Phys. Lett. **493**, 103 (2010).
12. I. Baltog, L. Mihut, M. Baibarac, N. Preda, T. Velula, and S. Lefrant, J. Opt. Adv. Mater. **7**, 2165 (2005).
13. I. Baltog, L. Mihut, M. Baibarac, N. Preda, T. Velula, and S. Lefrant, Rom. Rep. Phys. **57**, 837 (2005).
14. L.S. Wang, J. Conceicao, C. Changmingm, and R.E. Smalley, Chem. Phys. Lett. **182**, 5 (1991).
15. P.M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich *et al.*, J. Am. Chem. Soc. **113**, 1050 (1991).
16. C. Obondil and A.A. Rodriguez, Adv. Phys. Chem. **2010**, 102167 (2010).
17. J.D. Crane, P.B. Hitchcock, H.W. Kroto, R. Taylor, and D.R. Walton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **24**, 1764 (1992).
18. A. Granovsky, URL: <http://lcc.chem.msu.ru/gran/gamess/index.html>.
19. A.B. Елецкий, Б.М. Смирнов, Успехи физических наук, **165**, 977 (1995).
20. D.J. Nelson, P.S. Nagarajan, C.N. Brammer, and P.T. Perumal, J. Phys. Chem. C **114**, 22 (2010).

21. Spectral Database for Organic Compounds, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), URL: http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/cgi-bin/cre_index.cgi.
22. V.N. Zgonnik, L.V. Vinogradova, Yu.E. Melenevskaia, E.E. Kever, A.V. Novokhreshnova *et al.*, Zh. Prikl. Khim. **70**, 1538 (1997).

Одержано 21.02.12

ЯМР-ИССЛЕДОВАНИЯ
НЕРАВНОВЕСНОГО СОСТОЯНИЯ
ФУЛЛЕРЕНА C₆₀ В N-МЕТИЛ-2-ПИРРОЛИДОНЕ

А.Б. Карпенко, В.В. Трачевский, О.В. Филоненко,
В.В. Лобанов, М.В. Авдеев, Т.В. Тропин,
Е.А. Кизима, С.В. Снегир

Резюме

В работе представлены результаты исследования взаимодействия фуллера C₆₀ и N-метил-2-пирролидона (NMP) в свежеприготовленном растворе методом ЯМР ¹H. На основании сравнения спектров NMP и системы C₆₀-NMP установлено комплексообразование молекул растворителя и фуллера, что обуславливает установленную ранее временную зависимость сольватохромного эффекта. Учитывая различия величин химических сдвигов в α-, β-, γ- и α'-протонов молекул NMP сделано предположение, что взаимодействие в системе C₆₀-NMP осуществляется путем формирования донорно-акцепторной связи между кетогруппой NMP и фрагментом поверхности молекулы C₆₀. Квантово-химическое моделирование молекулярного комплекса C₆₀·NMP стехиометрического состава (1:1) указало на перераспределение электронной плотности в системе связей молекулы NMP, инициированное молекулой C₆₀.

NMR STUDY OF NON-EQUILIBRIUM STATE
OF FULLERENE C₆₀ IN N-METHYL-2-PYRROLIDONE

O.B. Karpenko¹, V.V. Trachevskij², O.V. Filonenko¹,
V.V. Lobanov¹, M.V. Avdeev³, T.V. Tropin³,
O.A. Kyzyma⁴, S.V. Snegir¹

¹O.O. Chuiko Institute of Surface Chemistry,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(17, General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine),

²G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine
(36, Vernadskyi Ave., Kyiv 03142, Ukraine),

³Joint Institute for Nuclear Research
(6, Joliot-Curie Str., Dubna 141980, Moscow region, Russia),

⁴Taras Shevchenko National University of Kyiv, Physical Faculty
(4, Prosp. Academician Glushkov, Kyiv 03191, Ukraine)

Summary

The results of ¹H NMR researches concerning the interaction between fullerene C₆₀ and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) molecules in an as-prepared solution are reported. By comparing the spectra for pure NMP and the C₆₀-NMP system, the formation of a complex between fullerene and solvent molecules is revealed, which is responsible for the time-dependent solvatochromic effect discovered earlier. Different magnitudes of chemical shifts for α-, β-, γ-, and α'-protons in the NMP molecules allowed a hypothesis to be put forward that the interaction in the C₆₀-NMP system occurs through the formation of a donor-acceptor bond between the keto-group of an NMP molecule and a fragment of a C₆₀ molecule. The results of quantum chemical simulation for the C₆₀·NMP complex with a stoichiometric composition of 1:1 testify to a redistribution of the electron density over the system of bonds in an NMP molecule induced by a C₆₀ molecule.