

ВЛИЯНИЕ ДИЭТИЛАМИНА НА ФОТОФИЗИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА КОЛЛОИДНОГО РАСТВОРА ЭНДОМЕТАЛЛОФУЛЛЕРЕНА С ГОЛЬМИЕМ В ДИМИТИЛФОРМАМИДЕ

**Алиджанов Э.К., Пашкевич С.Н., Никиян А.Н., Раздобреев Д.А.,
Кареев И.Е, Бубнов В.П.
Оренбургский государственный университет, г. Оренбург
ИПХФ РАН, г. Черногоровка**

Уникальная структура эндометаллофуллеренов (ЭМФ), в совокупности с возможностью изменения их физико-химических свойств в зависимости от типа внедренного металла, вызывают большой интерес с точки зрения как фундаментальной, так и прикладной науки [1]. Проведенные на сегодняшний день исследования [2, 3] показывают, что ЭМФ имеют перспективу найти применение в качестве молекулярных магнетиков, молекулярных проводников, ферроэлектриков, контрастирующих материалов для ЯМР-томографии. Однако физические и химические свойства ЭМФ до сих пор остаются недостаточно изученными.

Молекулы ЭМФ обладают значительными собственными дипольными моментами (3-4 Дебая). В объеме растворителя за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий молекулы ЭМФ формируют устойчивую систему кластеров при самых незначительных концентрациях (10^{-7} – 10^{-6} М).

Кластерные системы представляют интерес для формирования элементов функциональной электроники. Их физико-химические свойства могут существенно отличаться от свойств как объемного материала, так и одиночных молекул. Одним из ключевых параметров управления физико-химическими свойствами кластеров является контролируемое изменение их размеров. Образование кластеров заданного размера определяется термодинамическими параметрами кластерной системы, при которых ее энергия Гиббса достигает минимальной величины. Термодинамические параметры кластерной системы можно варьировать, изменяя ионную силу коллоидного раствора.

Согласно теории агрегативной устойчивости коллоидных растворов (ДЛФО) [4], коллоидные частицы (из-за наличия теплового броуновского движения) могут сближаться друг с другом, пока не соприкоснутся своими диффузными слоями. Когда диффузные слои имеют достаточную толщину, то сближение частиц происходит до расстояний, на которых электростатические силы отталкивания преобладают над Ван-дер-Ваальсовыми силами притяжения и частицы не слипаются. Такой раствор обладает агрегативной устойчивостью.

При увеличении ионной силы растворителя (увеличении концентрации электролита), вследствие обменной адсорбции ионов (переходе из диффузного слоя в адсорбционный) толщина диффузного слоя изменяется. Это нарушает электростатическое равновесие и в растворе начинается процесс агрегации (фрагментации) коллоидных частиц. Так, например, в работе [5] наблюдался

процесс агрегации кластеров фуллеренов в водном растворе при увеличении в нем концентрации электролита (NaCl, CaCl₂).

С другой стороны, в работе [6] показано, что небольшие добавки AlCl₃ к о-дихлорбензолу существенно повышают растворимость ЭМФ и переводят молекулу M@C₈₂ в катионную форму M@C₈₂⁺. В работе [7] высказано предположение, что высокая эффективность селективного выделения ЭМФ из сажи полярным растворителем диметилформамидом (ДМФА) связана с восстановлением нейтральных ЭМФ до моноанионов диметиламином, образующимся при частичном разложении ДМФА. Взаимодействие молекул диметиламина с нейтральным ЭМФ приводит к их восстановлению до диамагнитных моноанионов M@C₈₂⁻, которые являются основной компонентой таких экстрактов.

Таким образом, в настоящее время отсутствует однозначное понимание процессов, происходящих в растворах фуллеренов и эндодральных фуллеренов при добавлении к ним молекул окислителя или восстановителя.

В настоящей работе исследовались изменения структурных и фотофизических характеристик коллоидного раствора Ho@C₈₂ при добавлении в раствор ЭМФ в ДМФА небольшого количества диэтиламина в качестве восстановителя.

Растворы ЭМФ в ДМФА в концентрационных пределах 10⁻⁵–10⁻⁴ М формируют монодисперсный коллоидный раствор со средними размерами кластеров 200 нм [8]. Для приготовления такого исходного раствора навеска из 0.2 мг Ho@C₈₂ растворялась в 2 мл ДМФА. Расчетная величина концентрации Ho@C₈₂ при этом составила $C = 1,74 \times 10^{-5}$ моль/литр. Далее к полученному раствору добавляли небольшое (от 3 до 5 мкл) количество диэтиламина. Затем проводили сравнительное исследование оптических и структурных свойств полученных растворов методами фотометрии, флуориметрии, атомно-силовой микроскопии (АСМ) и динамического корреляционного светорассеяния (ДКС).

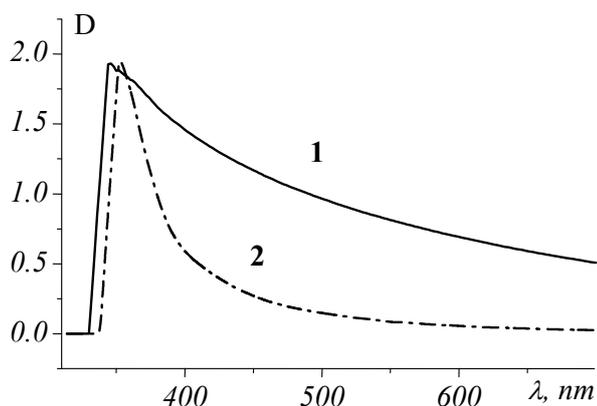


Рисунок 1 – Спектр поглощения раствора Ho@C₈₂ в ДМФА: (1)- исходный раствор; (2)- раствор с добавлением диэтиламина

На рисунке 1 представлен спектр оптической плотности исходного свежеприготовленного раствора (кривая 1) и спектр оптической плотности этого раствора после добавления диэтиламина (кривая 2). При проведении

измерений концентрация раствора (2) уменьшена на два порядка для того, чтобы его оптическая плотность в максимуме соответствовала пределам измерения спектрофлуориметра. Из рисунка 1 видно, что добавление диэтиламина приводит к сильному просветлению раствора в длинноволновой области и повышению поглощения в коротковолновой.

На рисунке 2 представлены спектры испускания: чистого растворителя ДМФА (кривая 1); исходного раствора Ho@C_{82} в ДМФА (кривая 2); раствора Ho@C_{82} в ДМФА с добавлением диэтиламина (кривая 3). В спектре испускания чистого ДМФА в области 400-450 нм присутствуют два пика комбинационного рассеяния (кривая 1). В спектре испускания раствора Ho@C_{82} в ДМФА пики комбинационного рассеяния сохраняются, но их интенсивность заметно падает. После добавления в раствор ЭМФ диэтиламина начинает формироваться люминесцентный сигнал, максимум которого приходится на 490 нм (кривая 3). При экспозиции раствора при комнатной температуре в течении 1-2 недель люминесцентный сигнал стабилизируется, достигая максимальной интенсивности. Сравнительный анализ интенсивности спектров испускания показывает, что квантовый выход люминесцентного сигнала в 4 раза больше квантового выхода сигнала комбинационного рассеяния ($\approx 4 \cdot 10^{-6}$).

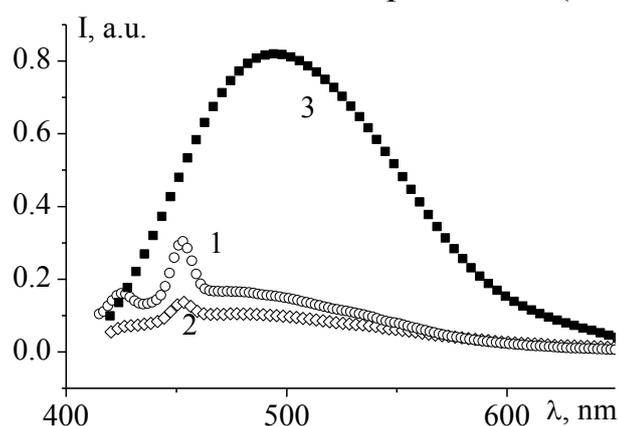


Рисунок 2 – Спектры испускания: (1)- растворителя ДМФА, (2)- раствора Ho@C_{82} в ДМФА, (3)- раствора Ho@C_{82} в ДМФА с добавлением диэтиламина. Длина волны возбуждения $\lambda_{\text{EX}}=400 \text{ nm}$

В работе [9] для раствора C_{60} в пиридине наблюдали появление люминесценции в области 480 нм после ультрафиолетового облучения. Формирование люминесцентного сигнала связывали с образованием аддукта C_{60} с пиридином. Возможно, и в нашем случае происходит фотостимулированный процесс формирования небольшого количества аддукта ЭМФ с диэтиламином, что приводит к возникновению люминесценции в синезеленой области спектра.

Структурные изменения кластеров ЭМФ в ДМФА при добавлении в исходный раствор диэтиламина изучали методами ДСР и АСМ. На рисунке 3а приведен скан АСМ поверхности слюды, на которой сформированы кластеры ЭМФ путем полива поверхности раствором ЭМФ с последующим исключением растворителя. Распределение кластеров по размерам близко к монодисперсному со средним значением 200 нм. На рисунке 3б приведена гистограмма

распределения кластеров ЭМФ по гидродинамическим радиусам в исходном растворе ДМФА. Распределение также близко к монодисперсному и характеризуется средним значением гидродинамического радиуса 95 нм.

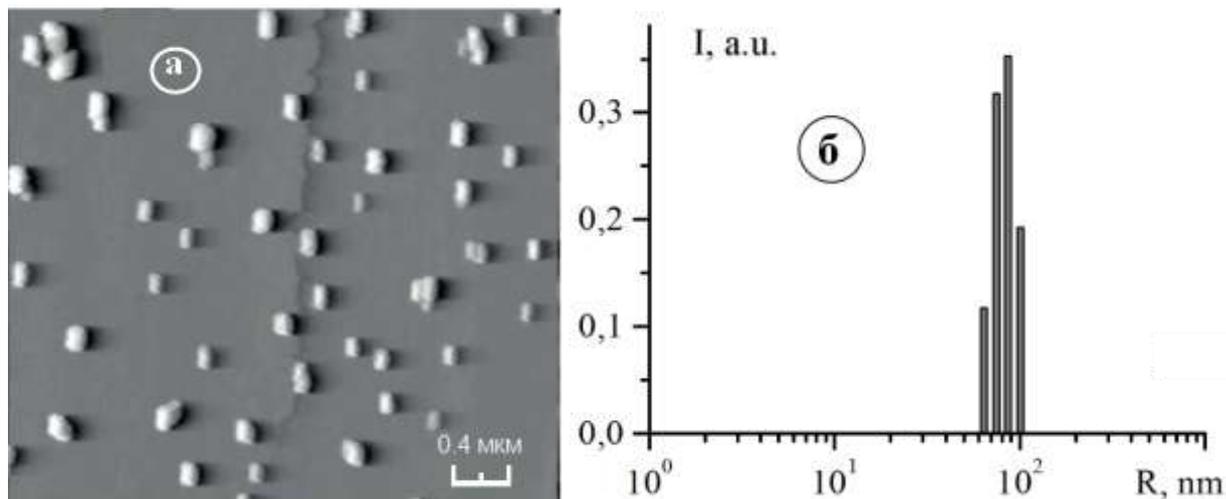


Рисунок 3 (а)- АСМ скан ЭМФ кластеров иммобилизованных из исходного раствора ЭМФ в ДМФА; (б) - распределение ЭМФ кластеров по гидродинамическим радиусам в исходном ДМФА растворе. Получено методом ДСР

На рисунке 4 приведены гистограмма распределения кластеров ЭМФ по гидродинамическим радиусам, полученная для раствора ЭМФ в ДМФА после добавлением диметиламина и АСМ скан поверхности слюды, политой таким же раствором. Гистограмма 4 б была зарегистрирована на первых минутах после добавления диметиламина. Видно, что исходное распределение кластеров ЭМФ уширяется и появляется сигнал рассеяния от мелких ($R \approx 10$ нм) частиц. В дальнейшем сигнал светорассеяния ($\lambda = 650$ нм) убывает до значений, характерных для чистого растворителя (3000 - 4000 имп. сек.), что делает невозможным корректное построение корреляционной кривой.

АСМ скан поверхности слюды, политой раствором ЭМФ в ДМФА с добавлением диметиламина (рисунок 4а), кардинально отличается от предыдущего. Кластеров больших (200 нм) размеров на нем практически не наблюдается. На поверхности слюды удается обнаружить небольшое количество кластеров с большим разбросом по размерам (от 20 до 100 нм).

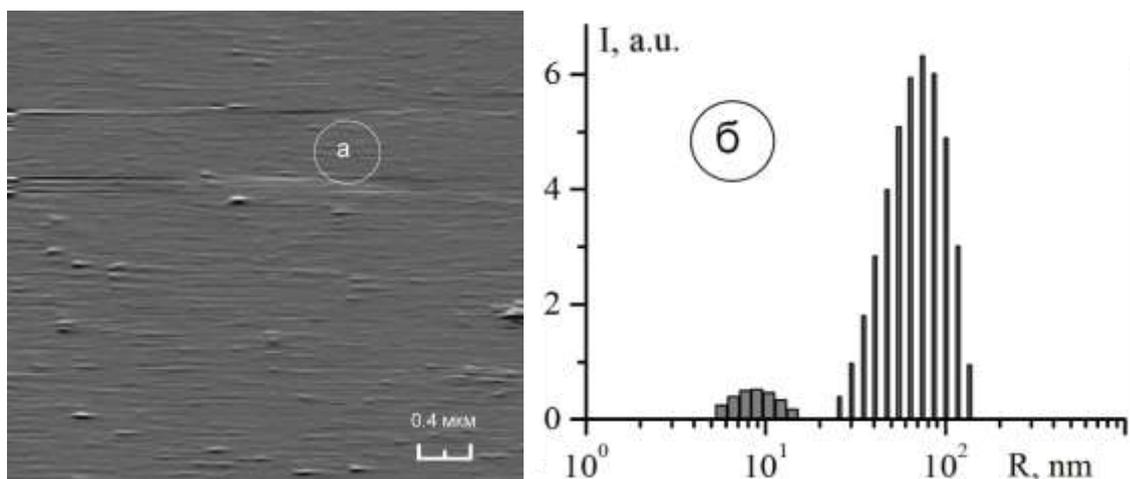


Рисунок 4. (а)- АСМ скан ЭМФ кластеров иммобилизованных на поверхности слюды из раствора ЭМФ в ДМФА с добавлением диэтиламина. (б) – гистограмма распределения ЭМФ кластеров в растворе по гидродинамическим радиусам после добавления диэтиламина.

Можно заключить, что добавление диэтиламина в коллоидный раствор ЭМФ в ДМФА инициирует процесс эффективной фрагментации кластеров ЭМФ. При этом происходит уменьшение оптической плотности раствора в области 500-700 нм и ее увеличение в области 300-400 нм, что, как показывают измерения по светорассеянию, тоже можно объяснить значительным уменьшением размеров коллоидных частиц.

В работе [10] показано, что C₆₀ имеет реакционную способность в присоединении атомов диэтиламина в количестве до 10-13 радикалов. С другой стороны, согласно [7], можно предположить, что межмолекулярное взаимодействие между ЭМФ и диэтиламином происходит на уровне формирования комплекса с переносом заряда (КПЗ). На рисунке 5 приведены возможные схемы взаимодействия молекул Но@C₈₂ и диэтиламина.

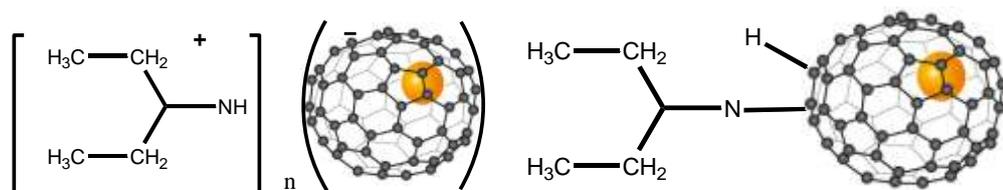


Рисунок 5. Возможные схемы взаимодействия ЭМФ с диэтиламином. Слева показана схема формирования КПЗ. Справа приведена схема формирования аддукта M@C₈₂[(C₂H₅)₂NH].

Известно, что при формировании КПЗ молекулы ЭМФ переходят в анионное диамагнитное состояние, которое характеризуется отсутствием сигнала электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

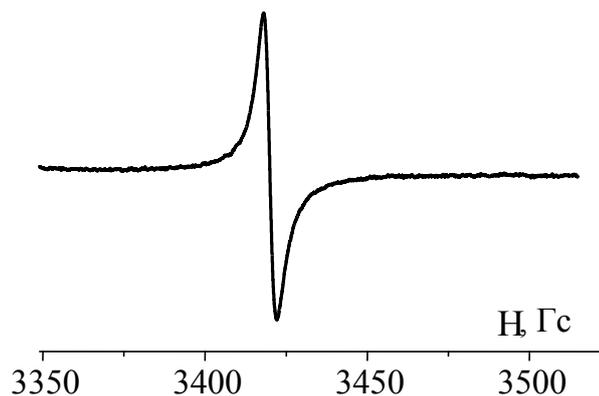


Рисунок 6. ЭПР спектр сухого экстракта Ho@C82.
Полуширина ЭПР пика 4 Гс, g-фактор – 1.97.

На рисунке 6 приведен спектр ЭПР, полученный для сухого экстракта Ho@C₈₂. При этом для исходного раствора Ho@C₈₂ и для раствора с добавлением диэтиламина ЭПР сигнала зарегистрировать не удалось. Из этого следует, что в наших растворах ЭМФ преимущественно присутствует в диамагнитном анионном состоянии, которое образуется по схеме формирования КПЗ.

Обнаружено, что добавление диэтиламина в коллоидный раствор ЭМФ в ДМФА инициирует процесс эффективной фрагментации ЭМФ кластеров. В исследуемом растворе, вероятно, имеет место фотостимулированный процесс формирования небольшого количества аддукта ЭМФ с диэтиламином, что приводит к возникновению люминесценции в сине-зеленой области спектра.

Для раствора Ho@C₈₂ в ДМФА с добавлением диэтиламина ЭПР сигнал не наблюдается, что указывает на присутствие в нем ЭМФ преимущественно в диамагнитном анионном состоянии. Следовательно, взаимодействие молекул Ho@C₈₂ и диэтиламина преимущественно происходит по схеме формирования комплекса с переносом заряда.

Список литературы

1. Popov A.A., Yang S., Dunsch L., "Endohedral Fullerenes", *Chem. Rev.*, 2013, 113 (8), pp. 5989–6113.
2. Mikawa M., Kato H., Okumura M., Narazaki M., Kanazawa Y., Miwa N., Shinohara H., "Paramagnetic Water-Soluble Metallofullerenes Having the Highest Relaxivity for MRI Contrast Agents"// *Bioconjugate Chem.*, 2001, 12, pp. 510-514.
3. Lu X., Feng L., Akasaka T., Nagase S., "Current status and future developments of endohedral metallofullerenes"// *Chem. Soc. Rev.*, 2012, 41, pp 7723–7760.
4. Дерягин Б.В., Чураев М.В., Муллер В.М. *Поверхностные силы.* — М.: Наука, 1985. — С. 3. — 398 с.
5. Kai Loon Chen and Menachem Elimelech. *Aggregation and Deposition Kinetics of Fullerene (C60) Nanoparticles.*// *Langmuir* 2006, 22, pp. 10994-11001

6. James W. Raebiger and Robert D. Bolskar. *Improved Production and Separation Processes for Gadolinium Metallofullerenes*//*J. Phys. Chem. C* 2008, 112, pp. 6605-6612.

7. S. P. Solodovnikova_ and S. F. Lebedkinb *ESR spectra of endohedral metallofullerene Ce@C82 radical anions in dimethylformamide and pyridine*//*Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2003, Vol. 52, No. 5, pp. 1111—1113.

8. И.Е. Кареев, В.П. Бубнов, Э.К. Алиджанов, С.Н. Пашкевич, Ю.Д. Лантух, С.Н. Летута, Д.А. Раздобреев. *Кластерообразование эндоэдральных металлофуллеренов с Y, Gd, Ho в растворе и на поверхности твердого тела*// *Физика твердого тела*, 2016, том 58, вып. 9, С. 1859-1863.

9. Ji-xin Cheng, Yan Fang, Qun-jian Huang, Yi-Jing Yan 1, Xiao-Yuan Li. *Blue-green photoluminescence from pyridine-C60 adduct*// *Chemical Physics Letters*. 2000, 330. pp. 262-266.

10. J. Janaki*, M. Premila, Padma Gopalan, V.S. Sastry, C.S. Sundar. *Thermal stability of a fullerene-amine adduct*// *Thermochimica Acta* (2000), 356, pp. 109-116

