

На правах рукописи

ЛАПШИН Александр Николаевич



**Фото и электрохимические свойства пиридилзамещенных
фуллеропирролидинов**

02.00.03 - Органическая химия

02.00.04 - Физическая химия

**Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата химических наук**

Иваново 2006

Работа выполнена в Институте Проблем Химической Физики РАН.

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор Любовская Римма Николаевна

Официальные оппоненты:

Доктор химических наук, профессор Клюев Михаил Васильевич.

Доктор химических наук, профессор Карпачева Галина Петровна.

Ведущая организация: Институт химии растворов РАН

Защита состоится «13» ноября 2006 г. в 11⁰⁰ часов на заседании специализированного диссертационного совета Д 212.063.01 при ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» по адресу: 153000, г. Иваново, пр. Ф.Энгельса, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Автореферат разослан «13» октября. 2006 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Хелевина О.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность проблемы.

Открытие удивительного класса углеродных нанокластеров с необычной сферической формой молекулы и уникальной электронной структурой, названных фуллеренами, и развитие методов их получения в достаточно больших количествах, послужило началом исследования этих объектов. Эта область науки включает исследования по химии, физике, медицине фуллеренов и интенсивно развивается.

Одной из задач современной химии является создание новых материалов. Благодаря уникальным свойствам (поглощение света в широкой спектральной области, электроноакцепторный характер, низкий первый восстановительный потенциал и др.), фуллерены и их производные являются подходящим “строительным” материалом для многокомпонентных систем, способных к процессам фотоиндуцированного переноса энергии и электронов. Системы фоторазделения зарядов представляют большой интерес для понимания процессов, протекающих в фотосинтетическом реакционном центре, а так же для разработки молекулярных электронных устройств.

Поэтому создание новых донорно-акцепторных соединений фуллеренов и изучение их физико-химических свойств является, несомненно, актуальной задачей.

Цель работы.

Целью настоящей работы является получение и изучение фотоактивных супрамолекулярных ансамблей на основе новых полифункциональных производных фуллеренов, а также использование их для модификации поверхности электродов.

Исследования включали:

- изучение электрохимического и химического восстановления фуллеренопирролидинов с пиридилными и фенилимидазолильным заместителями в пирролидиновом цикле, способными к координации с атомами металлов;
- изучение реакции комплексообразования пиридилзамещенных фуллеренопирролидинов с мезо-тетрафенилпорфирином цинка (II);
- исследование фотохимического поведения нековалентно-связанной донорно-акцепторной диады фуллеренопирролидин-порфирином цинка методом кинетической лазерной спектроскопии;
- изучение процесса фотоиндуцированного разделения зарядов при лазерном фотолизе донорно-акцепторных комплексов на основе пиридилзамещенных фуллеренопирролидинов в твердом виде;
- изучение электрохимических свойств электродов, модифицированных фуллереном C_{60} и его производными в липидной матрице.

Научная новизна работы.

С использованием цикловольтамперометрии показано, что формальные потенциалы восстановления-окисления (E_f) пиридилзамещенных пирролидинофуллеренов сдвинуты в область отрицательных значений по сравнению с потенциалами соответствующих редокс-переходов для C_{60} , что свидетельствует об уменьшении акцепторных свойств фуллеренового фрагмента. Наличие 2-пиридилной группы в пирролидиновом цикле фуллеренопирролидина приводит к повышению донорных свойств соединения по сравнению с 4-пиридилным заместителем.

Благодаря аксиальной координации пирролидинового атома азота *цис*-1,3-ди(2-пиридил)[60]фуллерено[1,2-с]пирролидина с мезо-тетрафенилпорфирином цинка (ZnTFII) в растворе циклогексана образуется донорно-акцепторный комплекс. Значения константы образования интерпретированы с точки зрения повышения донорных свойств соединения при введении 2-пиридилной группы в пирролидиновое кольцо лиганда.

Методом кинетической лазерной спектроскопии изучена система *цис*-1-(2-пиридил)-3-(4-имидазолильфенил)[60]фуллерено[1,2-с]пирролидин(C_{60} -Im) /мезо-

тетрафенилпорфиринат цинка в растворе *o*-дихлорбензола. Измерены спектры поглощения возбужденных состояний в растворах ZnТФП – C₆₀~Im в диапазоне 380-1000 нм. Определена бимолекулярная константа тушения триплетно-возбужденного ZnТФП лигандом. Приведены аргументы в пользу образования триплетного эксиплекса {PL}^{*} = {P^{δ+}...L^{δ-}} в системе ZnТФП/C₆₀~Im при лазерном фотолизе.

Методом ЭПР обнаружено фотоиндуцированное разделение зарядов в изученных донорно-акцепторных комплексах пиридилзамещенных фуллеренопирролидинов с металлосодержащими макроциклами в твердом виде, что позволяет использовать их в качестве активных слоев двухслойных фотовольтаических устройств.

Впервые исследовано влияние заместителей с разной донорной способностью, введенных в молекулу C₆₀, на кинетику и термодинамику редокс-превращений иммобилизованных на электроде фуллеренов в водном растворе. Значения E_f в катионной матрице, моделирующей свойства липида, изменяются в ряду C₆₀(py-2)₂ → C₆₀(py-4)₂ → C₆₀, который противоположен ряду E_f в растворе - C₆₀ → C₆₀(py-4)₂ → C₆₀(py-2)₂, что также демонстрирует влияние 2-пиридинильной группы на электронные свойства соединения.

Практическая значимость работы.

Изучено фотохимическое поведение системы *cis*-1-(2-пиридинил)-3-(4-имидазолилфенил)[60]фуллерено[1,2-с]пирролидин/*мезо*-тетрафенилпорфиринат цинка в растворе *o*-дихлорбензола. Измерены спектры поглощения возбужденных состояний ZnТФП – C₆₀~Im в диапазоне 380-1000 нм. Определена бимолекулярная константа тушения триплетно-возбужденного ZnТФП лигандом C₆₀~Im. Высказано предположение о влиянии заместителей в пирролидиновом кольце на образование триплетного эксиплекса {ZnТФП-C₆₀~Im} при фотовозбуждении, что может быть полезно при конструировании молекулярных электронных устройств.

Изучение электрохимических свойств электродов, модифицированных фуллереном C₆₀ и его производными в липидной матрице, в водном растворе показало, что формальные потенциалы редокс-превращений фуллеренов в катионной матрице определяются энергией взаимодействия анионов – продуктов восстановления фуллеренов – с катионами матрицы. Это приводит к сдвигу потенциалов процесса катодного допирования к меньшим отрицательным значениям и может быть использовано для получения модифицированных электродов разного назначения.

Донорно-акцепторные комплексы на основе *cis*-1-(2-пиридинил)-3-(4-имидазолилфенил)[60]фуллерено[1,2-с]пирролидина и металлосодержащих макроциклов, способные к фотоиндуцированному внутримолекулярному переносу заряда в твердом виде, использованы как активный слой при создании устройства преобразования солнечной энергии.

Апробация работы.

Материалы диссертационной работы представлялись в виде устных и стендовых докладов на следующих симпозиумах и конференциях:

- «Фуллерены и атомные кластеры» – IWFAC'2003 Санкт-Петербург, Россия;
- «Фуллерены и атомные кластеры» – IWFAC'2005 Санкт-Петербург, Россия;
- на конкурсах и семинарах ИПХФ РАН.

Публикации.

По результатам работы опубликовано 3 статьи, список которых приведен в конце автореферата, и тезисы 9 докладов.

Объем и структура диссертации.

Общий объем диссертации 120 страниц. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов и списка литературы (147 наименований). В *тексте* диссертации 65 рисунков и 11 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснован выбор темы диссертационной работы и ее актуальность, сформулированы цели исследований, показана их научная новизна и практическая значимость.

В литературном обзоре обобщены основные литературные данные по физическим свойствам фуллерена C_{60} , а также по некоторым химическим реакциям с его участием, в том числе значительное внимание уделено реакциям [2+3] циклоприсоединения. Рассмотрены данные по физико-химическим свойствам порфиринов и их металлокомплексов, имеющим отношение к данной работе. Проанализирована литература по реакциям комплексообразования металлопорфиринов с рядом пиридилзамещенных фуллеропирролидинов и фотохимическому поведению донорно-акцепторных комплексов на их основе.

В экспериментальной части описаны методы исследований и анализа, и использованные в экспериментах приборы. Исследования включают методы ЭПР, ИК- и электронной спектроскопии (приготовление образцов, растворители, условия съемки спектров), ЯМР 1H спектроскопии и циклической вольтамперометрии. Приведены методы синтеза и выделения пиридил- и фенилимидазолзамещенных фуллеропирролидинов, характеристики полученных соединений (данные элементного анализа, частоты колебаний и полосы поглощения в ИК- и электронных спектрах соответственно, величины химических сдвигов в спектрах ЯМР), а также методики получения комплексов цинк-содержащих макроциклов с синтезированными в работе соединениями. Приведены методики формирования моно- и полислойных фуллеренсодержащих покрытий на поверхности ИТО, в том числе с применением матрицы тетраоктиламмоний бромид. Описан метод сборки двухслойных солнечных батарей.

В разделе результаты работы и их обсуждение описан синтез пиридилзамещенных фуллеропирролидинов, их электрохимическое и химическое восстановление. Изучено методами электронной и люминесцентной спектроскопии формирование донорно-акцепторных комплексов тетрафенилпорфиринат цинка-фуллеренопирролидин, исследованы с использованием кинетической лазерной спектроскопии фотохимические свойства нековалентно-связанной диады в растворе. Исследован фотоиндуцированный перенос электрона в донорно-акцепторных комплексах на основе замещенного фуллеропирролидина и использование их в качестве активного слоя в макетах солнечных батарей. Разработан супрамолекулярный подход к модифицированию поверхности электрода с участием, в том числе, пиридилсодержащих фуллеропирролидинов в липидной матрице.

1. Синтез замещенных фуллеропирролидинов, несущих хелатирующие группы.

Имины, несущие 2-пиридилную группу, активированы и при нагревании подвергаются изомеризации в 1,3-диполи, присоединяющиеся к различным акцепторам. Взаимодействие фуллерена C_{60} с имином, полученным из 2-пиридинкарбальдегида и 2-пиколиламина, приводит к *cis*-2',5'-ди (2-пиридинил) пирролидино[3',4':1,2][60]фуллерену (1a). Эта модификация метода Прато, разработанная в Институте проблем химической физики РАН, позволяет распространить данную реакцию и на другие гетероциклические альдегиды и амины.

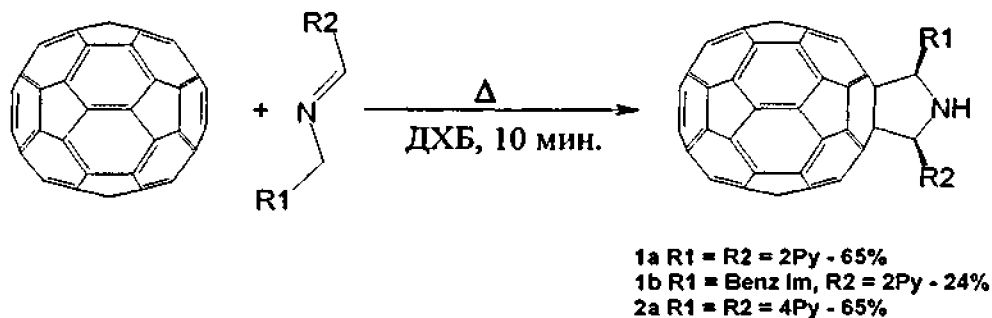


Рис. 1. Схема синтеза *cis*-2'(R1)-5'-(R2) пирролидино[3',4':1,2] [60]фуллеренов.

Состав и строение соединений подтверждены спектральными данными. Так, в ИК-спектрах соединений наблюдаются полосы для С–N связей пиридинового кольца, присутствуют колебательные частоты фуллеренового скелета, С–Н и N–Н связей. Наличие в электронных спектрах полосы поглощения в районе 430 нм свидетельствует о присоединении 1,3-диполярного иона к 6,6-связи фуллеренового каркаса.

Спектр ЯМР ^1H для соединения 1a с одинаковыми заместителями (2-пу) в положениях 2',5'-пирролидинового цикла содержит дублет (δ_{H} 6.27 м.д. d, 2H, $^3\text{J}_{\text{CHNH}}$ 11.5, 2CH), соответствующий эквивалентным протонам пирролидинового кольца. В случае 1a тонкая структура является результатом взаимодействия метиновых протонов с протонами NH-группы (δ_{H} 5.56 м.д., t, 1H, $^3\text{J}_{\text{NHCH}}$ 11.5). При наличии в растворе кислых примесей расщепление отсутствует, и сигнал для метиновых протонов пирролидинового кольца появляется как синглет. В спектре ЯМР ^1H дизамещенного 1b – соединения с разными заместителями (2-пу и PhIm) в пирролидиновом цикле присутствуют два частично разрешенных (за счет расщепления на NH) дублета, характерных для неэквивалентных протонов $\delta_{\text{H}} = 6.21, 6.12$ м.д. Эти сигналы находятся в сильном поле по сравнению с сигналами для *транс*-изомеров замещенных фуллеропирролидинов. Показано, что химический сдвиг δ_{H} для метиновых протонов пирролидинового кольца в случае *транс*-2',5'-ди-(2-пиридил)пирролидино[3',4':1,2][60]фуллерена составил 6.86 м.д., т.е. действительно сдвинут в слабое поле. Согласно литературным данным разность в значениях δ_{H} между 2'-H и 5'-H для *транс*-изомера больше, чем для 2'-H и 5'-H *цис*-изомера. На основании этих данных соединение 1b является *цис*-изомером.

1,3-диполи получают из альдегидов и N-замещенных пиколиламинов при отщеплении молекулы воды от образующихся интермедиатов. Так, кипячение фуллерена с 3-пиколил-4-имидазоллилфениламино и ароматическими альдегидами в о-дихлорбензоле (ДХБ) приводит к соединению 3b.

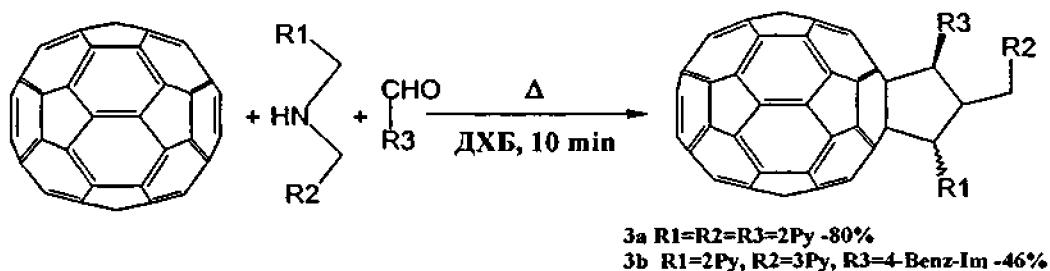


Рис.2. Схема синтеза 1',2',5'-тризамещенных (пиридил) пирролидино [3',4':1,2] [60]фуллеренов.

Таким образом, использование метода [2+3]циклоприсоединения азометинилидов, генерируемых из пиколиламинов и пиридинкарбальдегида позволило получить ряд



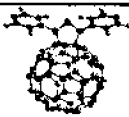
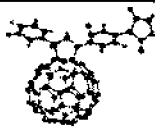
фуллеропирролидинов, несущих в том числе 2-пиридинильную группу и изучить в дальнейшем ее влияние как на комплексообразующую способность фуллеренсодержащих лигандов, так и на их фото- и электрохимические свойства.

2. Электрохимическое и химическое восстановление пиридилзамещенных фуллеропирролидинов

Пиридилзамещенные фуллеропирролидины, а именно, (*cis*-2',5'-ди(2-пиридинил) (1a), *cis*-2',5'-ди(4-пиридинил) (2a), *cis*-2'(2-пиридинил)-5'-(4-имидазолилфенил) (1b))пирролидино[3',4':1,2][60]фуллеренов восстанавливаются как электрохимически, так органическими донорами электронов – DBU и морфолином.

Как и в случае незамещенного фуллерена C₆₀, для всех фуллеропирролидинов (1a, 1b, 2a) на кривых ЦВА наблюдаются три обратимых одноэлектронных пика восстановления. Рассчитанные значения формальных потенциалов E_f восстановления-окисления соединений 1a, 1b, 2a приведены в табл. 1. Для сравнения в таблице приведены соответствующие значения E_f для фуллерена C₆₀.

Таблица 1. Формальные потенциалы восстановления-окисления (E_f) фуллерена и фуллеропирролидинов (1a, 1b, 2a) на стеклоуглеродном электроде по данным ЦВА. (электрод сравнения - насыщенный водный каломельный электрод).

Образец	E _f , В		
	I	II	III
	-0.302	-0.791	-1.372
 1a	-0.439	-0.930	-1.551
 2a	-0.407	-0.898	-1.536
 1b	-0.439	-0.927	-1.550

Примечание. Значения E_f определены как полусумма потенциалов катодного и анодного пиков соответствующих редокс-переходов.

Из табл. 1 видно, что E_f производных фуллеренов несколько сдвинуты в область отрицательных значений по сравнению с потенциалами соответствующих пиков для C₆₀. Наличие заместителей приводит к ухудшению электрохимической обратимости процессов восстановления-окисления фуллеропирролидинов, что следует из расчета величин разности потенциалов восстановления-окисления в пиках соответствующих волн

циклической вольтамперограммы. Среди фуллеропирролидинов 1a, 1b, 2a более мягкие условия восстановления характерны для соединения 2a, что может быть связано с различием в донорной способности заместителей (4-пу и 2-пу) в положениях 2' и 5' пирролидинового кольца и их влиянием через механизм *peri*-сопряжения на акцепторные свойства фуллереновой сферы.

С целью разработки супрамолекулярного подхода к модификации поверхности изучено взаимодействие фуллеропирролидина 2a с аминами. Показано, что в системах 2a-DBU (образец I) и 2a-морфолин (образец II) регистрируются парамагнитные частицы с параметрами, характерными для радикальных аддуктов фуллеренов. В спектре ЭПР присутствуют линии (рис. 3), ширина которых (0.1-0.2 мТл при 300 К) значительно меньше ширины линии анион-радикала $C_{60}^{\cdot-}$ (3.0-8.0 мТл при 200-300 К). Значения *g*-факторов этих парамагнитных частиц (табл. 2) больше величины 1.9977, характерной для $C_{60}^{\cdot-}$, и меньше *g*-фактора свободного электрона (2.0023). При понижении температуры до 77 К для I и II наблюдается одна интенсивная линия с $g_c = 2.0001$ ($\Delta H_{pp} = 0.16-0.25$ мТл) и две слабые сателлитные линии с расстоянием между центрами 1.1-1.2 мТл (рис. 3, спектр в).

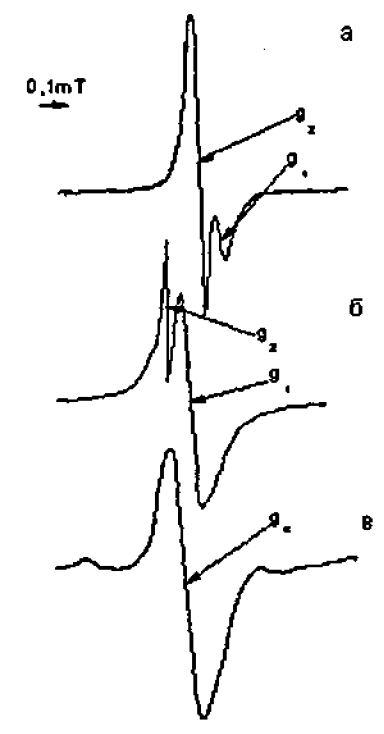


Рис.3. Спектры ЭПР продуктов взаимодействия 2a с DBU (а) и 2a с морфолином (б) в вакууме при комнатной температуре; спектры (а) и (б) зарегистрированы при 293 К, (в) – при 77 К.

Таблица 2. Параметры ЭПР спектров для систем (2a)-DBU и (2a)-морфолин.

Восстановитель	293 К				77 К	
	G_1	ΔH_1 , мТл	g_2	ΔH_2 , мТл	g_c	ΔH_{pp} , мТл
DBU	1.9999	0.1	2.0005	0.03-0.06	2.0001	0.16-0.25
Морфолин	2.0000	0.09	2.0005	0.03-0.06	2.0002	0.18

Таким образом, экспериментальные данные для систем I и II свидетельствуют о восстановлении фуллеропирролидина **2a** органическими донорами с образованием при 293 К двух парамагнитных частиц – анион-радикала фуллеропирролидина, $2a^{\bullet-}$, ($g_1 = 1.9999$) и, возможно, димерного анион-радикала, $(2a^{\bullet-})_2$, ($g_2 = 2.0005$).

3. Спектроскопическое изучение взаимодействия фуллеропирролидинов **1a** и **3a** с мезо-тетрафенилпорфирином цинка.

Методами спектрофотометрии и флуоресценции в растворе циклогексана изучено взаимодействие *цис*-2',5'-ди-(2-пиридил)пирролидино[3',4':1,2][60]фуллерена (**1a**) и 1'-(2-пиколил)-2',5'-ди-(2-пиридил)пирролидино[3',4':1,2][60]фуллерена (**3a**) с мезо-тетрафенилпорфирином цинка (ZnТФП). Особенностью фуллеропирролидинов является присутствие в пирролидиновом цикле, аннелированном с фуллереном C₆₀, вторичного и третичного атома азота для **1a** и **3a** соответственно.

На рис.4 показаны спектральные изменения, происходящие при взаимодействии ZnТФП и фуллеропирролидина **1a**. При увеличении концентрации **1a** наблюдается уменьшение интенсивности полосы Soret, смещение полос поглощения металлопорфирина в длинноволновую область (от 416 к 430 нм) и появление изобестической точки при 423 нм. Это свидетельствует об образовании в растворе комплекса между ZnТФП и *цис*-2',5'-ди-(2-пиридил)пирролидино[3',4':1,2][60]фуллереном состава 1:1.

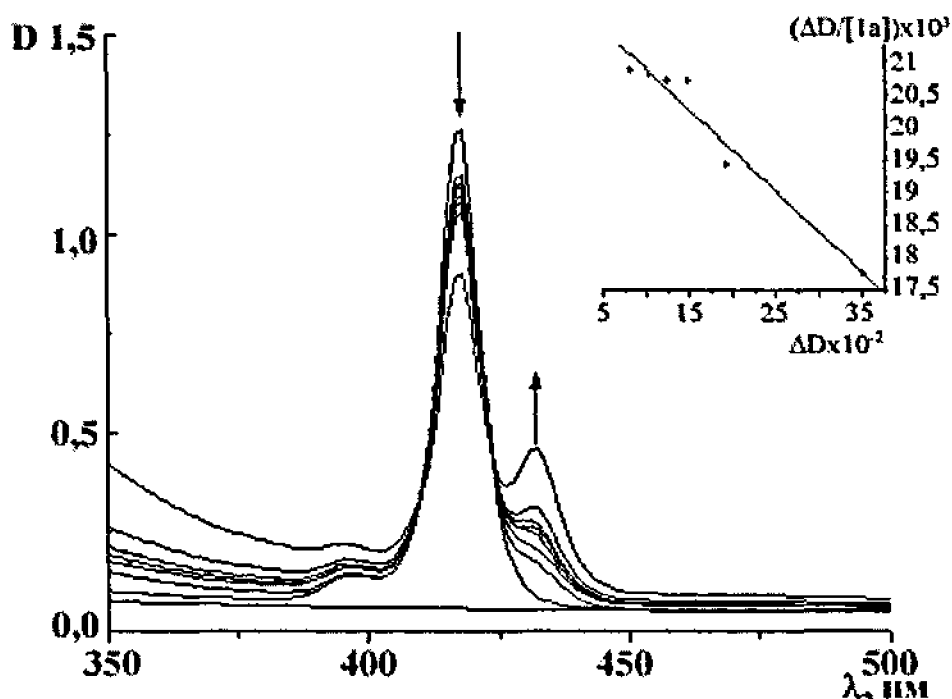


Рис. 4. Спектральные изменения при комплексообразовании ZnТФП ($2 \cdot 10^{-6}$ М) с фуллеропирролидином **1a** в циклогексане. Вставка – зависимость $\Delta D/[1a]$ от ΔD изменения оптической плотности раствора при 416 нм.

Константа образования K для диады ZnТФП–**1a** рассчитана из данных спектрофотометрического титрования при $\lambda = 416$ нм в соответствии с уравнением $\Delta D/[X] = K\Delta\epsilon P_0 - K\Delta D$, где P и X представляют ZnТФП и **1a** соответственно; $\Delta D = D - D_0$; P_0 – общая концентрация ZnТФП; $\Delta\epsilon = \epsilon_{PX} - \epsilon_X$. Величина K найдена по наклону зависимости $\Delta D/[X]$ от ΔD (рис. 4) и равна $1.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}$.

При определении константы образования диады ZnТФП-1а по тушению флуоресценции соединение 3а используется в качестве образца сравнения, поскольку не координируется с ZnТФП и по своим спектроскопическим свойствам близко к фуллеропирролидину 1а. Добавление большого избытка соединения 1а к раствору, содержащему $0.8 \cdot 10^{-6}$ М ZnТФП, приводит к ~50% уменьшению интенсивности флуоресценции ZnТФП по сравнению с системой ZnТФП-3а (рис. 5)

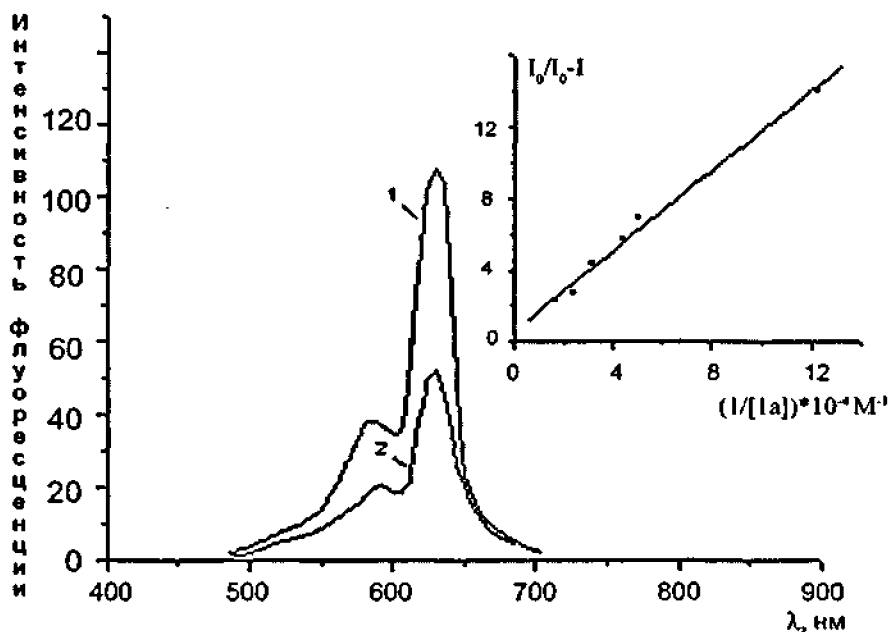


Рис. 5. Флуоресцентные спектры ZnТФП ($0.8 \cdot 10^{-6}$ М), содержащие ($6.0 \cdot 10^{-5}$ М) фуллеропирролидина 3а (1) или пирролидинфуллерена 1а (2). Вставка – определение константы образования диады ZnТФП-1а по тушению флуоресценции.

Значение K_a образования комплекса ZnТФП-1а рассчитано по уравнению

$$I_0/(I_0-I) = 1/A + 1/K_a A[1a],$$

где I_0 – интенсивность флуоресценции ZnТФП в растворе сравнения, содержащем соединение 3а; I – интенсивность флуоресценции ZnТФП в растворе, содержащем соединение 1а; $[1]$ – молярная концентрация фуллеропирролидина 1а; A – константа, характеризующая разность в квантовых выходах связанного и свободного ZnТФП. По наклону зависимости $I_0/(I_0-I)$ от $1/[1a]$ найдено значение K_a , равное $9.7 \cdot 10^3 \text{ М}^{-1}$. Значения константы, полученные двумя методами, находятся в хорошем согласии.

Анализ литературных данных в сочетании со структурными исследованиями диады ZnТФП-1а позволил сделать вывод, что донорно-акцепторный комплекс и в растворе циклогексана образуется благодаря аксиальной координации пирролидинового атома азота фуллеропирролидина 1а с мезо-тетрафенилпорфирином цинка (ZnТФП). Значения константы образования интерпретированы с позиции повышения донорных свойств соединения 1а при введении 2-пиридинильной группы в пирролидиновое кольцо лиганда.

4. Фотохимическое исследование диады ZnТФП – 1b

В данном разделе методами флуоресценции и лазерной кинетической спектроскопии изучено поведение нековалентно-связанной донорно-акцепторной диады, образующейся при аксиальной координации цис-1-(2-пиридинил)-3-(4-имидазолилфенил)[60]фуллерено[1,2-с] пирролидина (C_{60} -Im, **1b**), с мезо-тетрафенилпорфирином цинка в о-дихлорбензоле (ДХБ). Исследование тушения флуоресценции ZnТФП ($\lambda_{exc}=420$ нм) фуллеренопирролидином **1b** показало, что добавление избытка **1b** к раствору, содержащему $0.8 \cdot 10^{-6}$ М ZnТФП, в инертной атмосфере, приводит, как и в случае **1a**, к уменьшению интенсивности флуоресценции ZnТФП на ~ 50 %. В предположении статического механизма тушения внутри комплекса рассчитанное по наклону зависимости $I_0/(I_0-I)$ от $1/[1b]$ значение константы образования равно $1.6 \cdot 10^4$ М⁻¹. При этом бимолекулярная константа тушения (k_q) флуоресценции ZnТФП соединением **1b** примерно на три порядка выше значения константы тушения процесса, контролируемого диффузией.

Для изучения кинетики и понимания механизма фотоиндуцированных процессов в системе ZnТФП/1b при возбуждении лазером $\lambda = 532$ нм в спектральном диапазоне 400-1000 нм изучена зависимость дифференциальных спектров поглощения системы ZnТФП/1b от концентрации **1b**. Отметим, что в основном состоянии большая часть ZnТФП при высоких концентрациях **1b** связана в донорно-акцепторный комплекс ZnТФП-1b. В экспериментах с импульсным фотолизом наблюдаются существенные изменения в переходных (дифференциальных) спектрах поглощения системы ZnТФП и **1b** в ДХБ (рис. 6).

В переходных спектрах по временам затухания (рис. 6) можно выделить области триплет-триплетного поглощения ZnТФП (P^*) при 485 нм, поглощения в диапазоне 600-720 нм и поглощения в районе 420 нм (рис. 6, вставка). Широкие полосы в области 600-720 нм можно рассматривать как поглощение катион-радикала ZnТФП^{•+} и триплетного **1b** (в соответствии с известными литературными данными), а так же как возможное поглощение $\{PL\}^* \rightleftharpoons \{P^{\delta+} \dots L^{\delta-}\}$.

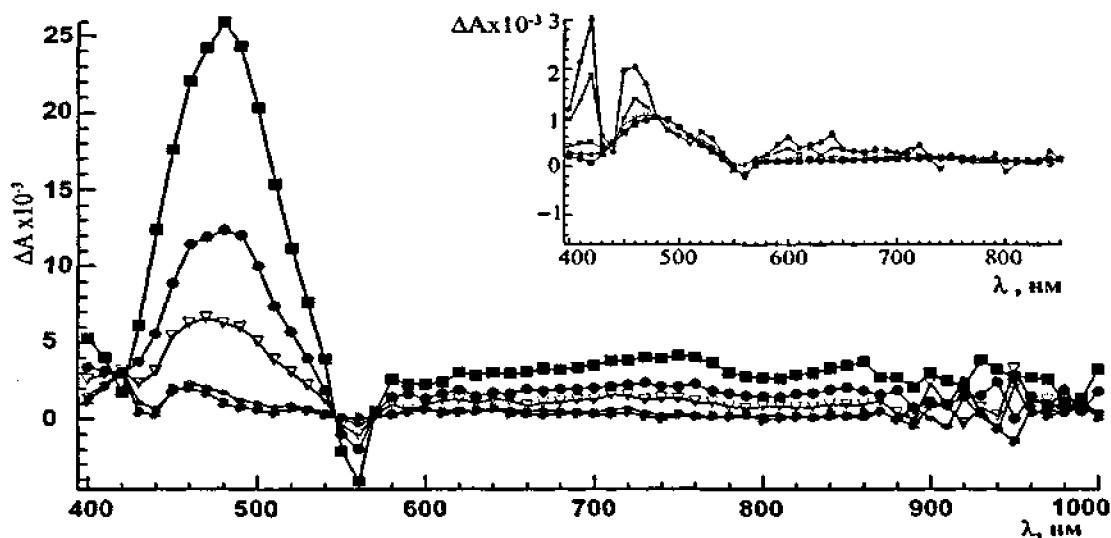


Рис. 6. Дифференциальные спектры поглощения при импульсном возбуждении $\lambda=532$ нм в системе ZnТФП ($2 \cdot 10^{-5}$ М) – **1b** ($3.8 \cdot 10^{-5}$ М) в (ДХБ). Время задержки: \blacksquare – $1.5 \cdot 10^{-5}$, \bullet – $2.5 \cdot 10^{-5}$, ∇ – $3.5 \cdot 10^{-5}$, \square – $6.5 \cdot 10^{-5}$, \circ – $1 \cdot 10^{-4}$, \triangleleft – $2 \cdot 10^{-4}$, \blacktriangle – $4 \cdot 10^{-4}$, \triangleright – $9 \cdot 10^{-4}$ сек). Вставка – нормированные спектры поглощения.

В переходных спектрах по временам затухания (рис. 6) можно выделить области триплет-триплетного поглощения $ZnTPP(P^*)$ при 485 нм, поглощения в диапазоне 600-720 нм и поглощения в районе 420 нм (рис. 6, вставка). Широкие полосы в области 600-720 нм можно рассматривать как поглощение катион-радикала $ZnTPP^{+\bullet}$ и триплетного $1b$ (в соответствии с известными литературными данными), а так же как возможное поглощение $\{PL\}^* \rightleftharpoons \{P^{\delta+} \dots L^{\delta-}\}$. В нормированных спектрах можно выделить слабую полосу при 630 нм (см. рис. 6, вставка), что, по-видимому, может свидетельствовать об образовании при лазерном импульсе катион-радикала $ZnTPP^{+\bullet}$ в присутствии $C_{60}\text{-Im}$. Однако при временах задержки $1.5 \cdot 10^{-5}$ - $9 \cdot 10^{-4}$ с в спектре поглощения не наблюдается выраженной полосы поглощения анион-радикала $1b^{-\bullet}$ в области 900-1000 нм (см. рис. 6). Причиной этого может быть как низкий выход состояния с разделением зарядов $P^{+\bullet} + L^{-\bullet}$ (о чем свидетельствует и слабая полоса $ZnTPP^{+\bullet}$ при 630 нм), так и высокая скорость рекомбинации ионов в изучаемой системе.

Можно предположить, что бесструктурное поглощение в области 600-720 нм в значительной степени принадлежит комплексу $\{PL\}^* \rightleftharpoons \{P^{\delta+} \dots L^{\delta-}\}$ в триплетном состоянии. Аргументами в пользу этого являются образование триплета $ZnTФП$, отсутствие $^31b^+$ и $1b^{-\bullet}$, участие фуллеропирролидина $1b$ в процессе тушения при лазерном фотолизе (например, рис.7). Кинетика роста оптической плотности продукта при $\lambda = 420$ нм (рис. 7, вставка), наблюдающаяся при достаточно низкой концентрации $1b$, в сочетании со штерн-фольмеровской зависимостью константы псевдопервого порядка также может свидетельствовать в пользу образования триплетного эксиплекса ($^T\{PL\}^* \rightleftharpoons \{P^{\delta+} \dots L^{\delta-}\}$), спектр поглощения и время жизни которого близки к характеристикам триплетного состояния $^3ZnTPP^*$.

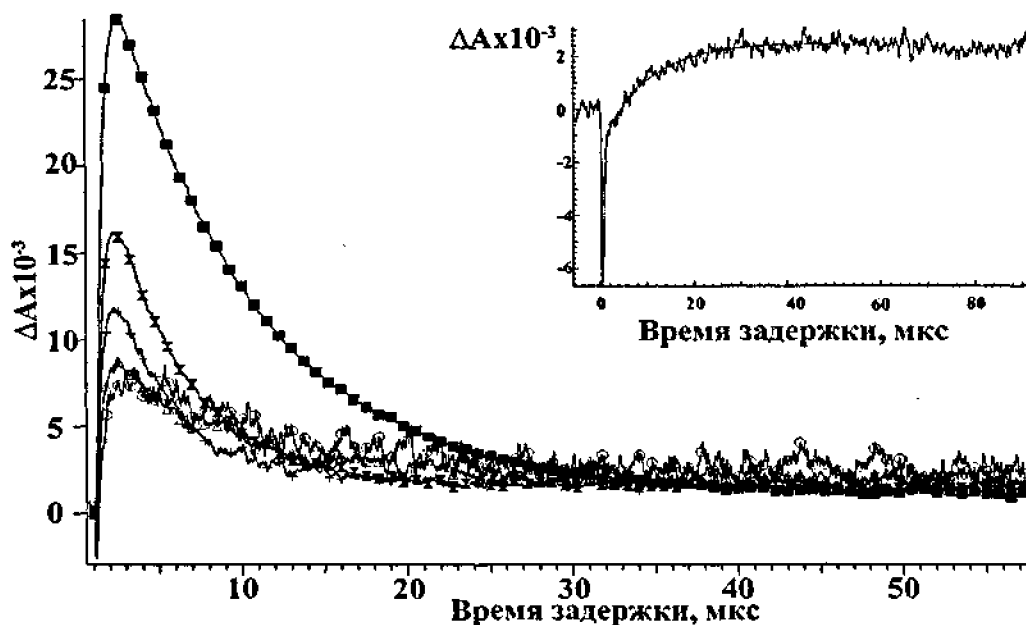


Рис. 7. Кинетики спада поглощения при $\lambda = 453$ нм после лазерного возбуждения для системы $ZnTФП/1b$ в ДХБ: $[ZnTФП] = (2 \cdot 10^{-5} \text{ M})$; $[1b] = (7.9 \cdot 10^{-5} + 47.6 \cdot 10^{-5} \text{ M})$. Вставка — кинетика роста поглощения при $\lambda = 420$ нм в системе $ZnTФП (2 \cdot 10^{-5} \text{ M})/1b (3.8 \cdot 10^{-5} \text{ M})$ в ДХБ.

Возможной причиной образования эксиплекса $\{PL\}^* \rightleftharpoons \{P^{\delta+} \dots L^{\delta-}\}$ в системе $ZnTPP/1b$ могут быть электронные свойства фуллеренопирролидина $C_{60}\text{-Im}$ и полярность среды. Наличие 2-пиридилильной группы в молекуле фуллеренопирролидина $C_{60}\text{-Im}$ может не

сказываться на комплексообразующей способности атома азота имидазольной группы лиганда. В то же время *cis*-расположение заместителей в пирролидиновом цикле C_{60} -Im способствует взаимодействию неподеленной электронной пары атома азота 2-пиридилльной группы с орбиталями ближайших атомов углерода фуллереновой сферы (*peri*-сопряжение), несущих спиновую плотность. Это приводит к большему сдвигу потенциалов восстановления 2-пиридилзамещенных фуллеренопирролидинов в область отрицательных значений, что свидетельствует об уменьшении акцепторных свойств фуллеренового фрагмента. Повышение донорной способности лиганда **1b** может уменьшить вероятность возникновения состояния с разделением зарядов для донорно-акцепторного комплекса ZnTPP-**1b** при его фотовозбуждении в среде с низкой полярностью.

В то же время методом фотоиндуцированного ЭПР в системах фуллеропирролидин **2a** или **1b** – порфирин (фталоцианин)цинка в твердом виде показано появление состояний с разделением зарядов, например, $ZnTPP^{+•}$ ($g_1 = 2.0026$, $\Delta H = 0.43$ мТл) и $2a^{•-}$ ($g_2 = 1.9998$, $\Delta H = 0.16$ мТл) при низких температурах и непрерывном лазерном облучении в инертной атмосфере. Для двух систем **1b*** ZnФц и **1b*** ZnОЭП (где Фц и ОЭП - фталоцианин и октаэтилпорфирин соответственно) определены энергии активации процесса фотоиндуцированного переноса заряда.

5. Использование фуллеропирролидина **1b** в двухкомпонентных солнечных батареях.

Фталоцианин цинка и замещенный фуллеропирролидин **1b** использовались в качестве рабочего слоя двухкомпонентной солнечной батареи. Батарея была собрана и протестирована в Институте солнечных батарей в г. Линц (Австрия)

Облучение данного электронного устройства с использованием симулятора солнечного света AM 1,5 (100 Ватт) достигнутые (неоптимизированные) значения плотности тока в замкнутой цепи и напряжения в разомкнутой цепи составляют ~ 2 мА/см² и 400 мВ, соответственно. Эти величины для батарей с активным слоем **1b**-ZnФц несколько выше значений для известного устройства РСВМ -ZnФц {РСВМ = 1- (3-(метокси)карбонилпропил) -1- фенил[6,6]метанофуллерен}, в котором плотность тока в замкнутой цепи – 1.3 мА/см², а напряжение в разомкнутой цепи составило 380 мВ (рис.8).

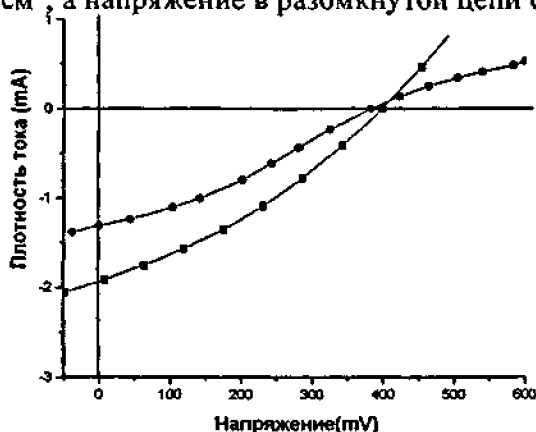


Рис. 8. Вольтамперные зависимости для солнечных батарей с активными слоями **1b**-ZnФц и РСВМ-ZnФц при использовании симулятора солнечного излучения AM1,5 (100 Ватт).

6. Супрамолекулярный подход к модифицированию поверхности на основе фуллеренов.

Модификация поверхности электродов проводится путем иммобилизации редокс-активного вещества (фуллерена или замещенных фуллеренопирролидинов) в матрице

тетраоктиламмонийбромид (C_8H_{17})₄NBr (искусственного липида), формирования самособирающихся электроактивных слоев на основе замещенных пирролидинофуллеренов или путем электростатического натирания редокс-активного вещества. Покрытия изучены методами циклической вольтамперометрии, спектрофотометрии, рентгеновской дифракции.

Ранее уже было показано, что фуллеропирролидин **2a** восстанавливается аминами с образованием анион-радикала. Благодаря способности реагировать как с ИТО, так и фуллеропирролидином, 1,8-диаминооктан выступает как промежуточный слой (спейсер) между ИТО и фуллереновым каркасом (рис. 9).

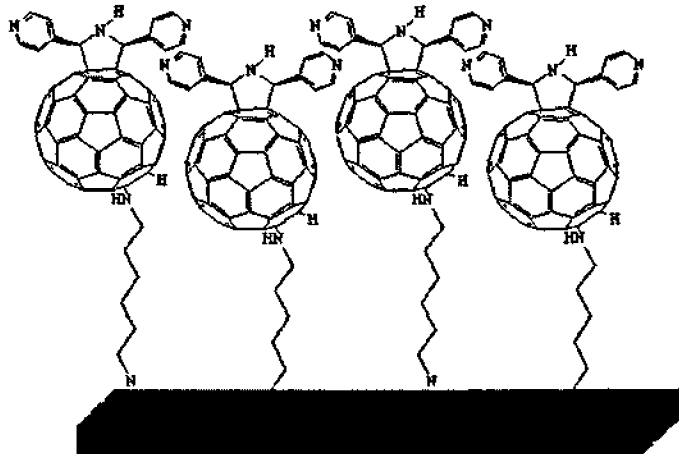


Рис. 9. Схема монослоя фуллеренопирролидин **2a**-1,8-диаминооктан (атомы водорода адсорбированной на ИТО аминогруппы для простоты опущены).

Значение потенциала восстановления фуллеренового производного в модифицирующем электрод слое лежит в области первого потенциала восстановления соединения **2a** в смеси толуол/ДМФ (1:1 по объему) и существенно отличается от потенциала восстановления для натертых покрытий на основе замещенного пирролидинофуллерена (см. ниже).

7. Электрохимическое поведение фуллерена C_{60} и замещенных фуллеренов, иммобилизованных на поверхности электрода в виде покрытий (“пленок”).

Электрохимические свойства тонких пленок в значительной степени зависят от их морфологии, а именно, от формы частиц, контакта между частицами и поверхностью электрода, а также от структурных дефектов покрытия.

Как видно из ЦВА, полученных для натертых на электрод пленок C_{60} и **2a** (рис. 10), восстановление обоих соединений протекает при близких отрицательных потенциалах. Однако потенциалы начала допирования незамещенного фуллерена расположены отрицательнее аналогичных значений для замещенного соединения. Кроме того, ЦВА C_{60} и **2a** различаются по форме: для незамещенного фуллерена передний фронт кривой восстановления представляет собой практически вертикальную прямую (E почти const), а при катодном допировании пиридилсодержащего фуллеропирролидина наблюдается относительно пологий фронт (I - E зависимость имеет меньший наклон).

Эти особенности катодного поведения пленок C_{60} и **2a**, по-видимому, определяются их твердофазной природой. Для соблюдения электронейтральности катодное допирование исследуемых твердофазных пленок должно сопровождаться внедрением в них катионов K^+ (фон 0.5 М КСl/Н₂O). Этот процесс, как правило, вызывает реструктурирование пленки, которое может быть легче для соединения **2a**, поскольку его пленка, в отличие от C_{60} , аморфна (что следует из результатов рентгеновской дифракции). Переход от Н₂O к ацетонитрилу (АН) приводит к появлению в случае C_{60} не только второго процесса катодного допирования C_{60} (рис. 10), но и обратных анодных процессов. Их появление, т.е. переход от одного необратимого катодного процесса к двум

квазиобратимым редокс-переходам, можно связать с использованием органической среды – АН, который легче, чем вода проникает в гидрофобную матрицу C_{60} и облегчает допирование, возможно, вызывая набухание натертой пленки.

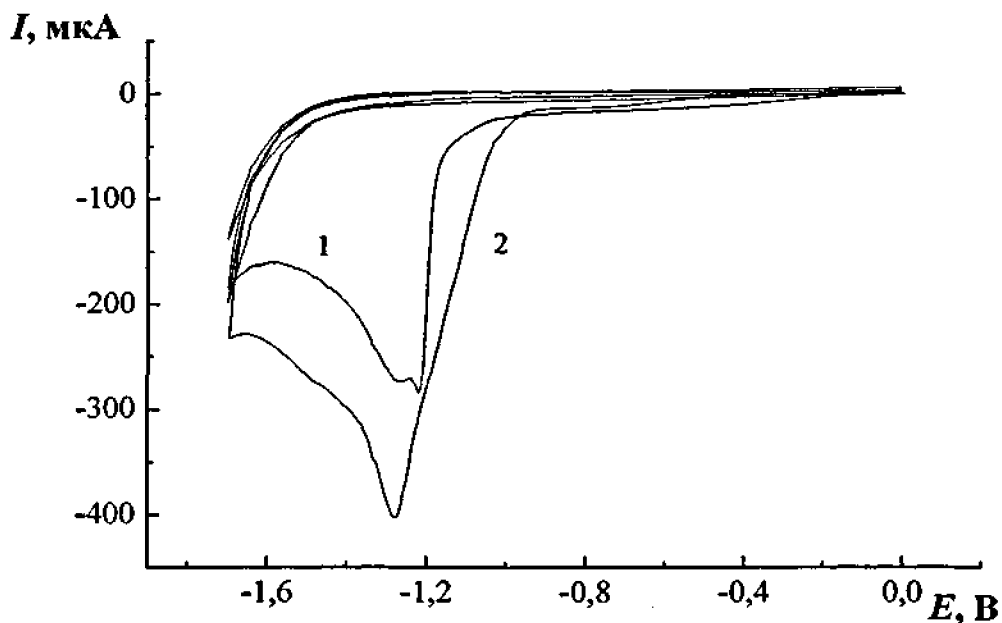
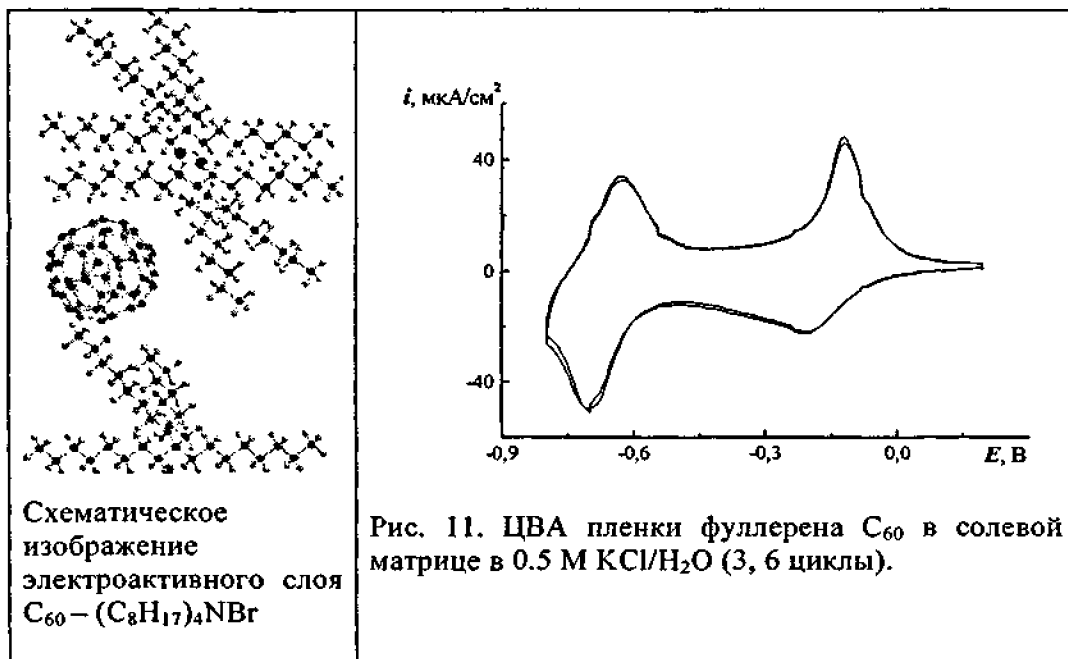


Рис. 10. ЦВА натертых на СУ пленок фуллерена C_{60} (1) и замещенного фуллерена 2а (2).

Для замещенного фуллерена 2а на катодной ветви кривой видны две нечетко выраженные ступени восстановления, причем, по сравнению с незамещенным фуллереном в аналогичной системе, эти процессы протекают при существенно менее отрицательных потенциалах.

Наиболее распространенным и простым методом формирования пленки фуллерена на поверхности электрода является испарение растворителя. Заметная пористость покрытия является в этом случае его типичным свойством. Испарение растворителя также используется и для получения пленок фуллерена в матрице солей тетраалкиламмония с длиной алкильного радикала больше 6.

Соли тетраалкиламмония при достаточной длине алкильных радикалов обладают свойствами, позволяющими считать их искусственными липидами. Для твердых электродов (например, для ИТО) вероятным кажется формирование полислоистого покрытия с использованием тетраоктиламмоний бромидом, в гидрофобной части которого в процессе приготовления располагаются молекулы фуллерена или его производного. В результате в электродном покрытии с одной стороны уже присутствуют положительно заряженные частицы, которые могут стабилизировать образующиеся при восстановлении анионы фуллерена, а с другой – существующее гидрофобное окружение (рис. 11) ограничивает протекание химических процессов, приводящих в водном растворе к необратимости электрохимических процессов на поверхности, например, электрохимического гидрирования фуллерена. При отсутствии в “пленке” аммонийной соли-допанта, покрытие из фуллерена электрохимически неактивно в водном растворе в том интервале потенциалов, где обычно происходит его редокс превращения при наличии солевой матрицы.



Двухступенчатое восстановление-окисление наблюдается для пленок 1а и 2а в (рис.11) матрице бромид тетраэтиламмония.

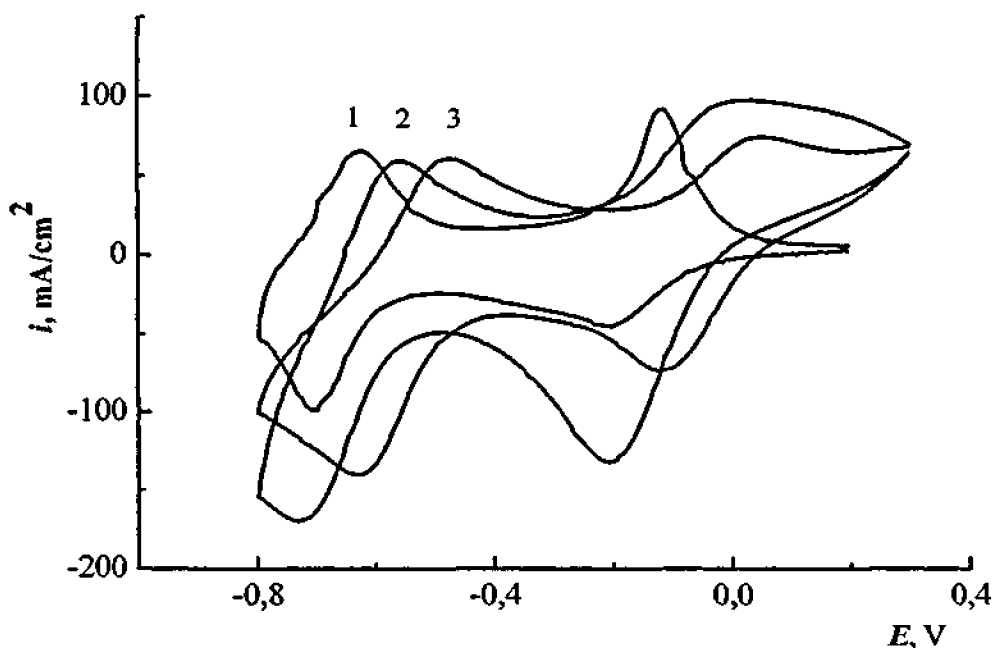


Таблица 3. Формальные потенциалы редокс-переходов фуллереновых пленок с $(C_8H_{17})_4NBr$ (ITO, водные растворы).

NN	Фуллерены	Формальные потенциалы редокс-переходов, E_f (В)	
		I переход	II переход
1	C_{60}	-0.160	-0.663
2	2a	-0.100	-0.647
3	1a	-0.032	-0.558

Из данных таблицы следует, что E_f обеих ступеней восстановления фуллеренов в липидной пленке сдвигаются в водном растворе в сторону отрицательных значений в ряду $1a \rightarrow 2a \rightarrow C_{60}$. Эта последовательность противоположна ряду формальных потенциалов E_f восстановления-окисления для фуллеренов в неводных растворах. Такое изменение последовательности значений E_f в случае фуллереновых пленок можно связать с тем, что наличие донорных заместителей в фуллерене увеличивает энергию взаимодействия продуктов восстановления фуллеренов (анион-радикалов и двухзарядных анионов) с их ближайшим окружением в липидной пленке, то есть, с катионами тетраалкиламмония. Результатом такого взаимодействия является сдвиг E_f в положительную сторону. Этот сдвиг будет тем больше, чем больше донорная способность заместителей.

Выводы.

1. Впервые синтезированы новые фуллеропирролидины *цис*-1-(2-пиридинил),3-(4-имидазолилфенил)[60]фуллерено[1,2-с] пирролидин (**1b**) и 1'-(3-пиколил)-2'(2-пиридинил),5'-(4-имидазолилфенил) фуллерено[1,2-с] пирролидин, несущие в качестве одного из заместителей 4-имидазолилфенильную группу.
2. Показано, что в растворе циклогексана донорно-акцепторный комплекс образуется благодаря аксиальной координации пирролидинового азота *цис*-2',5'-ди-(2-пиридил)пирролидино[3',4':1,2][60]фуллерена (**1a**) с мезо-тетрафенилпорфирином цинка. Значения константы образования, найденные методами спектрофотометрии и тушения флуоресценции, равны $1.2 \cdot 10^4$ и $9.7 \cdot 10^3$ л·моль⁻¹, соответственно.
3. С использованием цикловольтамперометрии показано, что формальные потенциалы восстановления-окисления (E_f) пиридилзамещенных пирролидинофуллеренов сдвинуты в область отрицательных значений по сравнению с потенциалами соответствующих редокс-переходов для C_{60} , что свидетельствует об уменьшении акцепторных свойств фуллеренового фрагмента. Наличие в фуллеренопирролидинах 2-пиридилной группы в пирролидиновом кольце приводит к повышению донорных свойств соединения: они восстанавливаются при большем отрицательном потенциале по сравнению с соединениями с 4-пиридилной группой.
4. Фотохимическое поведение диады ZnТФП-*цис*-1-(2-пиридинил),3-(4-имидазолилфенил)[60]фуллерено[1,2-с] пирролидин (**1b**) в *o*-дихлорбензоле изучено методами флуоресценции и лазерной кинетической спектроскопии. Константа образования диады, определенная по тушению флуоресценции, равна $1.6 \cdot 10^4$ л·моль⁻¹. Измерены спектры поглощения возбужденных состояний в растворах ZnTRP – C_{60} -Im в диапазоне 380-1000 нм. Определена бимолекулярная константа тушения триплетно-возбужденного ZnТФП лигандом. Высказано предположение об образовании триплетного эксиплекса {ZnТФП-**1b**} при фотовозбуждении системы лазерным импульсом.
5. При фотовозбуждении донорно-акцепторных комплексов замещенный фуллеропирролидин – тетрафенилпорфирин цинка (фталоцианин цинка) в анаэробных условиях при низких температурах методом ЭПР регистрируются радикальные частицы, значения *g*-факторов которых согласуются с образованием

- катион-радикала донора и анион-радикала замещенного фуллерена. Для систем $1b^*ZnФц$ и $1b^*ZnОЭП$ определены значения энергии активации фотоиндуцированного переноса электрона, равные 20 и 22 мэВ, соответственно.
6. Впервые исследовано влияние заместителей с разной донорной способностью, введенных в молекулу C_{60} , на кинетику и термодинамику редокс-превращений иммобилизованных на электроде фуллеренов в водном растворе. Формальные потенциалы редокс-превращений фуллеренов в твердой катионной матрице, моделирующей свойства липидов, определяются энергией взаимодействия анионов – продуктов восстановления фуллеренов – с катионами матрицы. Это приводит к сдвигу формальных потенциалов процесса катодного допирования к меньшим отрицательным значениям. Значения E_f фуллеренов в катионной матрице изменяются в ряду $1a \rightarrow 2a \rightarrow C_{60}$, который противоположен ряду E_f в растворе - $C_{60} \rightarrow 2a \rightarrow 1a$.
 7. Показана возможность использования фуллеренопирролидина $1b$ с фталоцианином цинка, для создания фотоактивных слоев двухслойных солнечных батарей.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. А.Н. Лапшин, В.А. Смирнов, Р.Н. Любовская, Н.Ф. Гольдшлегер, “Спектроскопическое изучение взаимодействия *цис*-1,3-ди(2-пиридил)[60]фуллерено [1,2-*c*]пирролидина и 2-(2-пиридилметил)-1,3-ди(2-пиридил)[60]фуллерено [1,2-*c*] пирролидина с мезо-тетрафенилпорфирином цинка “ *Изв. АН. сер.хим.*, 2005, 10, 2265
2. Н.Ф. Гольдшлегер, А.Н. Лапшин, Е.И. Юданова, Н.М. Алпатова, Е.В. Овсянникова, “Электрохимическое и химическое восстановление пиридилзамещенных пирролидинофуллеренов”, *Электрохимия*, 2006, 42, 19.
3. Н.Ф. Гольдшлегер, Е.В. Овсянникова, А.Н. Лапшин, О.Н. Ефимов, Р.Н. Любовская, Н.М. Алпатова, “Электрохимическое поведение фуллерена C_{60} и замещенных фуллеренов, иммобилизованных на поверхности электрода”, *Электрохимия*, 2006, 7, 853.
4. A.N. Lapshin, P.A. Troshin, A.S. Peregudov, and R.N. Lubovskaya «Synthesis of new fullerene based ligands bearing several chelating groups» 7th Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters”, St Petersburg 2005, Russia, Book of Abstracts, p. 102
5. I.A. Mochlalov, A.N. Lapshin, V.A. Smirnov, V.A. Nadtochenko, R.N. Lubovskaya, and Goldshleger N.F. «Photochemical investigation of the ZnTPP - pyrrolidinofullerene dyad » 7th Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters”, St Petersburg 2005, Russia, Book of Abstracts, p.109
6. R. Koeppel, P.A. Troshin, A.N. Lapshin, A. Fuchsbaue, R.N. Lubovskaya, and N. S. Sariciftci «Intermolecular interactions between a pyrrolidinofullerene and zinc-phthalocyanine used in a novel organic solar cell structure» 7th Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters”, St Petersburg 2005, Russia, Book of Abstracts, p. 263
7. Goldshleger N.F., Lapshin A.N., E. I. Yudanov., Lubovskaya R.N., Alpatova N.M., and E.V. Ovsyannikova “Chemical and electrochemical reduction of pyridyl-substituted pyrrolidinofullerenes ”. 7th Biennial International Workshop “Fullerenes and Atomic Clusters”, St Petersburg 2005, Russia, Book of Abstracts, p.108

Заказ № 64/10/06 Подписано в печать 03.10.2006 Тираж 80 экз. Усл. п. л. 1



ООО "Цифровик", тел. (495) 797-75-76, (495) 778-22-20
www.cfr.ru ; e-mail: info@cfr.ru

