

## ЯМР-ДОСЛІДЖЕННЯ НЕРІВНОВАЖНОГО СТАНУ ФУЛЕРЕНУ C<sub>60</sub> В N-МЕТИЛ-2-ПІРОЛІДОНІ

О.Б. КАРПЕНКО,<sup>1</sup> В.В. ТРАЧЕВСЬКИЙ,<sup>2</sup> О.В. ФІЛОНЕНКО,<sup>1</sup>  
В.В. ЛОБАНОВ,<sup>1</sup> М.В. АВДЕЄВ,<sup>3</sup> Т.В. ТРОПІН,<sup>3</sup> О.А. КИЗИМА,<sup>4</sup>  
С.В. СНЕГІР<sup>1</sup>

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

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

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

<sup>4</sup>Київський 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 C<sub>60</sub> та N-метил-2-піролідону (NMP) у свіжоприготовленому розчині методом ЯМР <sup>1</sup>H. На підставі порівняння спектрів NMP та системи C<sub>60</sub>-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 C<sub>60</sub>-NMP відбувається шляхом формування донорно-акцепторного зв'язку між кетогрупою молекули NMP та фрагментом молекули C<sub>60</sub>. Квантово-хімічне моделювання молекулярного комплексу C<sub>60</sub>·NMP стехіометричного складу (1:1) вказує на ініційовану молекулою C<sub>60</sub> перерозподіл електронної густини в системі зв'язків молекули NMP.

Одною із причин появи ефектів може бути формування донорно-акцепторних зв'язків між електрон-дефіцитними молекулами C<sub>60</sub> [14, 15] та молекулами нуклеофільних розчинників [10]. Показано, що молекула C<sub>60</sub> 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 <sup>1</sup>H проведено прецензійні дослідження зміни величин хімічних зсувів протонів молекули NMP під час формування комплексу C<sub>60</sub>·(NMP)<sub>x</sub>. Квантово-хімічними методами досліджено структурні характеристики комплексу C<sub>60</sub>·NMP і величину енергії його утворення.

### 1. Вступ

Фулерен C<sub>60</sub> – одна із алотропних модифікацій вуглецю з sp<sup>2</sup>-гібридизованими орбіталами. Молекула C<sub>60</sub>, 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 C<sub>60</sub> 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 C<sub>60</sub> (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 C<sub>60</sub> з використанням магнітної мішалки протягом трьох годин. Візуальним підтвердженням завершення розчинення фулерену було відсутність твердої фази. З метою усунення впливу агрегації C<sub>60</sub> на параметри ЯМР <sup>1</sup>H у роботі досліджували тільки свіжоприготовлені розчини фулерену C<sub>60</sub> в NMP.

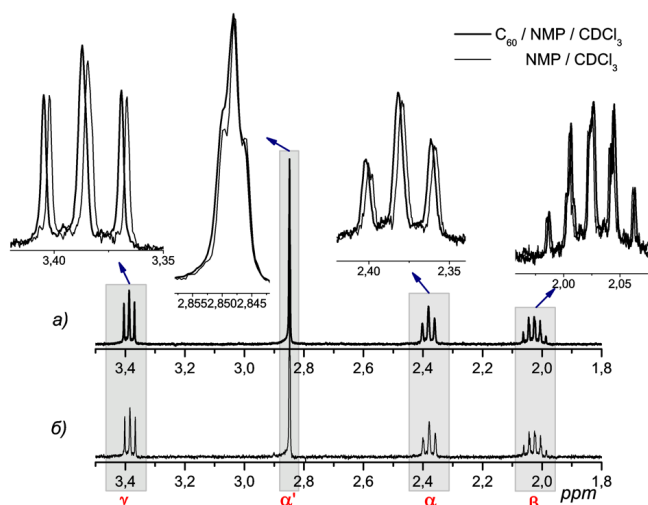


Рис. 1. ЯМР-спектри вихідного розчину NMP (а) і розчину NMP/C<sub>60</sub> (б)

Для дослідження особливостей комплексоутворення в системі C<sub>60</sub>-NMP вивчено спектри ЯМР <sup>1</sup>H таких розчинів:

1. C<sub>60</sub> в CDCl<sub>3</sub> (1мг/6 мл);
2. NMP в CDCl<sub>3</sub> (5 мл/1мл);
3. C<sub>60</sub> в CDCl<sub>3</sub> (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 <sup>1</sup>H 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 C<sub>60</sub> 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 C<sub>60</sub>, наведені у табл. 1, гарно корелюють з експериментально встановленими значеннями [19], що вказує на коректність використаного методу для вирішення поставленої задачі.

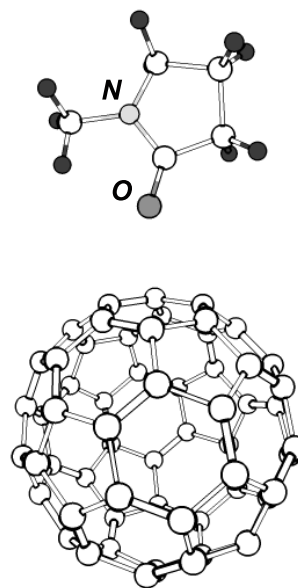


Рис. 2. Рівноважна структура комплексу C<sub>60</sub>-NMP

### 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 C<sub>60</sub> і NMP в CDCl<sub>3</sub>, (табл. 2). Додавання у систему NMP-CDCl<sub>3</sub> молекул фулерену C<sub>60</sub> приводить до зміщення положення сигналів α-, γ-, α'-протонів в область слабого поля, тоді як сигнал, утворений β-протонами, зміщується в область сильного поля.

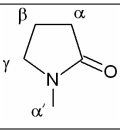
Значення хімічних зсувів <sup>1</sup>H молекул NMP корелює з отриманими даними по дослідженню взаємодії NMP із поверхнею одностінних нанотрубок [20]. Незначна різниця з літературними даними викликана, ймовірно, різницею температури зразків [21] та концентрацією розчинів.

У роботі також виконано квантово-хімічне моделювання просторової будови комплексу C<sub>60</sub>-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 C<sub>60</sub>-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 C<sub>60</sub>

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

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

<sup>1</sup>H даними. Відстань між атомом кисню молекули NMP та молекулою C<sub>60</sub> після оптимізації становила 3 Å, енергія утворення комплексу C<sub>60</sub>·NMP дорівнює 15,7 кДж/моль (~0,2 eV). У комплексі C<sub>60</sub>·NMP відбувається незначне переміщення електронної густини (0,033 ат. од.) з молекули N-NMP на молекулу фулерену. Отримані експериментальні ЯМР <sup>1</sup>H 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 C<sub>60</sub>·(NMP)<sub>x</sub>: абсорбційний спектр комплексу C<sub>60</sub>·(NMP)<sub>x</sub> зберігає властивості інтактною молекули фулерену C<sub>60</sub>, а утворення комплексу викликано не ковалентним міжмолекулярним зв'язком [10]. Найявніші додаткові піки поглинання у діапазоні 435 і 460 нм, характерно для комплексів C<sub>60</sub> з N-метил-полі(вінілпіролідону) з переносом заряду, і свідчать про зміну електронного стану молекул фулерену C<sub>60</sub> 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 C<sub>60</sub> можна говорити про формування комплексу C<sub>60</sub>·NMP<sub>x</sub>. Різниця величин хімічних зсувів для  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - та  $\alpha'$ -протонів молекул NMP свідчить про формування донорно-акцепторного зв'язку між кетогрупою молекули розчинника (донор) та фрагментом молекули C<sub>60</sub> (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. Cijajolo, 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](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 C<sub>60</sub> 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 C<sub>60</sub> и N-метил-2-пирролидона (NMP) в свежеприготовленном растворе методом ЯМР <sup>1</sup>H. На основании сравнения спектров NMP и системы C<sub>60</sub>-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 C<sub>60</sub>-NMP осуществляется путем формирования донорно-акцепторной связи между кетогруппой NMP и фрагментом поверхности молекулы C<sub>60</sub>. Квантово-химическое моделирование молекулярного комплекса C<sub>60</sub>·NMP стехиометрического состава (1:1) указало на перераспределение электронной плотности в системе связей молекулы NMP, инициированное молекулой C<sub>60</sub>.

NMR STUDY OF NON-EQUILIBRIUM STATE  
OF FULLERENE C<sub>60</sub> IN N-METHYL-2-PYRROLIDONE

O.B. Karpenko<sup>1</sup>, V.V. Trachevskij<sup>2</sup>, O.V. Filonenko<sup>1</sup>,  
V.V. Lobanov<sup>1</sup>, M.V. Avdeev<sup>3</sup>, T.V. Tropin<sup>3</sup>,  
O.A. Kyzyma<sup>4</sup>, S.V. Snegir<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics,  
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(36, Vernadskiyi Ave., Kyiv 03142, Ukraine),

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

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

Summary

The results of <sup>1</sup>H NMR researches concerning the interaction between fullerene C<sub>60</sub> and N-methyl-2-pyrrolidone (NMP) molecules in an as-prepared solution are reported. By comparing the spectra for pure NMP and the C<sub>60</sub>-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 C<sub>60</sub>-NMP system occurs through the formation of a donor-acceptor bond between the keto-group of an NMP molecule and a fragment of a C<sub>60</sub> molecule. The results of quantum chemical simulation for the C<sub>60</sub>·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 C<sub>60</sub> molecule.