

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

**«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ
Н.Г.ЧЕРНЫШЕВСКОГО»**

Кафедра радиотехники и электродинамики
наименование кафедры

**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИМОСТИ НА ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА
ФУЛЛЕРЕНА C₆₀**

АВТОРЕФЕРАТ МАГИСТЕРСКОЙ РАБОТЫ

Студента 2 курса 242 группы

направления 03.04.03 «Радиофизика»

код и наименование направления

физического факультета

наименование факультета

Уткина Ильи Сергеевича

фамилия, имя, отчество

Научный руководитель

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

Тен Г. Н.

инициалы, фамилия

Зав. кафедрой:

д.ф.-м.н., профессор

должность, уч. степень, уч. звание

дата, подпись

О.Е. Глухова

инициалы, фамилия

Саратов 2019 г.

Введение

Фуллерены представляют собой устойчивые многоатомные кластеры углерода с числом атомов от нескольких десятков и выше. Число атомов углерода в таком кластере не произвольно, а подчиняется определенной закономерности. Форма фуллеренов – сфероид, грани которого образуют пяти- и шестиугольники. Согласно геометрическому расчету, проведенному еще Эйлером, для построения такого многогранника необходимо, чтобы число пятиугольных граней было равно двенадцати, число же шестиугольных граней может быть произвольно. Такому условию отвечают кластеры с числом атомов $N = 32, 44, 50, 58, 60, 70, 72, 78, 80, 82, 84$ и т.д. Наибольший интерес экспериментальных исследований представляет фуллерен C_{60} ввиду его наибольшей стабильности и высокой симметрии.

Известно, что фуллерены растворимы в различных растворителях. В этом состоит их отличие от других аллотропных форм углерода (графита, алмаза, нанотрубок). Это определяет сравнительно слабое взаимодействие молекул фуллерена в кристалле между собой и способствует растворению фуллеренов в органических растворителях, молекулярная структура которых содержит ароматические шестичленные кольца углерода, близкие по форме к элементам поверхностной структуры фуллеренов. Экзотическая структура макромолекул фуллеренов приводит также к их необычному поведению в растворах. Поскольку значения удельной поверхностной энергии взаимодействия молекул фуллеренов между собой и с молекулами растворителя не сильно отличаются друг от друга, фуллерены в растворах проявляют тенденцию к образованию агрегатов или кластеров, состоящих из нескольких молекул. Необычные физико-химические особенности поведения фуллеренов в растворах, связанные, с одной стороны, с их экзотической структурой, а с другой, с возможностью образования кластеров, делают их интересным для исследования объектом химической физики, проявляющим необычные оптические, термодинамические, кинетические и другие свойства. Еще около двадцати лет назад основой интерес в этой области был связан с немонотонной

температурной зависимостью растворимости фуллеренов, или нелинейной концентрационной зависимостью нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка. Однако в настоящее время интерес смещается к более актуальным задачам, а именно к исследованию и описанию образования в растворах фуллерена агрегатов разных размеров, а также к исследованию кинетики сольватохромного эффекта. Этот эффект состоит в резком изменении спектра оптического поглощения фуллерена, растворенного в смеси органических растворителей, при незначительном изменении состава растворителя. Сравнительно недавно к классу этих явлений стали относить и временной сольватохромный эффект, который состоит в эволюции УФ спектра поглощения полярного раствора C_{60} .

Цель данной работы – исследовать влияние растворимости фуллерена C_{60} на электронные спектры

Для этого необходимо решить следующие задачи:

1. Оптимизировать структуру кластеров C_{60} -глицин и C_{60} -фенилаланин.
2. Определить растворимость кластеров C_{60} -глицин и C_{60} -фенилаланин по колебательным спектрам.
3. Провести расчёты электронных спектров кластеров C_{60} -глицин и C_{60} -аргинин и сравнить их с электронными спектрами фуллерена C_{60} и аминокислот глицина и аргинина.

Раздел 1. Структура и физико-химические свойства фуллеренов

В последние годы, одним из наиболее динамично развивающихся направлений современной химии является физическая химия наноструктур, в частности углеродных нанокластеров - фуллеренов и их производных. Это связано с тем, что соединения фуллеренового ряда (единственной растворимой формы углерода) представляют собой уникальные объекты с точки зрения электронного строения, физических и химических свойств. Синтез, выделение, очистка и идентификация новых соединений фуллеренового ряда является, таким образом, весьма актуальной и важной задачей в различных областях науки и техники, в частности неорганической, органической и физической химии, химии твердого тела, химии наноструктур.

Изучение физических и химических свойств фуллеренов и их производных, а также растворов на их основе позволяет прогнозировать поведение последних в различных процессах, в том числе технологически значимых, в частности при использовании в качестве наномодификаторов, в строительстве, электронике, пищевой, фармацевтической промышленности, медицине и сельском хозяйстве.

Несмотря на то, что фуллерены C_{60} и C_{70} имеют в настоящее время большой потенциал применения в самых различных областях науки и техники их использование зачастую тормозится практически полной несовместимостью с водой и водными растворами. В этой связи актуальным является разработка новых технологически доступных методов функционализации углеродных наноструктур и исследование возможностей их практического применения. Решение указанной проблемы позволит создать технологически масштабируемые методики синтеза функционализированных углеродных наноматериалов, провести комплексное физико-химическое изучение свойств углеродных наноструктур и материалов на их основе. Кроме того, возможно применение последних в машиностроении (в водорастворимых охлаждающих и антифрикционных составах), строительстве (в качестве растворимых присадок к цементам и бетонам), медицине и фармакологии (вследствие хорошей

совместимости с водой, физиологическими растворами, кровью, лимфой, желудочным соком и т.д.), косметологии (при использовании водных и водно-спиртовых основ).

В настоящее время опубликовано множество экспериментальных и теоретических работ, посвященных различным аспектам физики C_{60} в различных состояниях: изолированная молекула, C_{60} в растворах и твердотельном состоянии. При температурах ниже 600 К C_{60} образует молекулярные кристаллы. Кристаллы высокой чистоты (99.98%) и миллиметровых размеров могут быть выращены из газовой фазы. Химические реакции с фуллеренами могут быть двух типов: реакции присоединения и окислительно-восстановительные, приводящие соответственно к ковалентным экзоэдральным соединениям и солям.

Фуллерены имеют перспективы применения в катализе. Здесь возможны три варианта их использования:

- 1) как активных компонентов;
- 2) в качестве лигандов (в гомогенном катализе);
- 3) как носителей (в гетерогенном катализе).

Особенности структуры фуллеренов

Фуллерены - это молекулярные соединения, принадлежащие классу аллотропных модификаций углерода, имеющие замкнутые каркасные структуры, состоящие из трех координированных атомов углерода и имеющих 12 пятиугольных и $(n/2 - 10)$ шестиугольных граней ($n \geq 20$). Особенностью является то, что каждый пятиугольник соседствует только с шестиугольниками. Наиболее устойчивую форму имеет C_{60} (бакминстерфуллерен), сферическая полая структура которого состоит из 20 гексагонов и 12 пентагонов.

Для фуллеренов характерно:

- 1) легирование твёрдого C_{60} небольшим количеством щелочного металла приводит к образованию материала, который при низких температурах становится сверхпроводником;

- 2) высокая сорбционная способность (к поглощению газов, паров или веществ), как сорбенты фуллерены намного превосходят активированный уголь;
- 3) фотопроводимость;
- 4) высокая механическая прочность;
- 5) нелинейные оптические свойства;
- 6) высокая упругость;
- 7) низкая поверхностная энергия;
- 8) высокая химическая стабильность;
- 9) слабые межмолекулярные взаимодействия;
- 10) биосовместимость, что делает возможным их использование в медицине.

Растворимость фуллеренов

Для биохимических, медико-биологических (включая токсикологические) и экологических исследований особый интерес представляют водные растворы фуллеренов. Поскольку молекулярная растворимость фуллеренов в воде ничтожна, уже давно предпринимались попытки ввести их в воду другими способами.

Уже в 1993–1994 годах было сообщено о включении молекул C_{60} в мицеллы Тритона X-100 и в везикулы различного зарядного типа, что позволяет перевести фуллерен в водную среду. Как известно, существует различие между солубилизацией плохо растворимого в воде вещества (встраивающегося в виде одной или нескольких молекул в мицеллы ПАВ) и диспергированием (либо стабилизацией уже имеющейся дисперсной системы, либо пептизацией после наступления коагуляции). Недавно был предложен гибридный метод – толуольный раствор C_{60} приводится в контакт с неионным ПАВ Тритоном X-100. В результате, после испарения толуола и добавления воды, образуется сложная коллоидная система с частицами главным образом от 10 до 100 нм; здесь могут быть как мицеллы ПАВ, содержащие молекулы C_{60} , так и коллоидные частицы фуллерена, стабилизированные ПАВ. При этом полосы поглощения C_{60} в электронном спектре уширены, что типично для крупных

агрегатов. В бислоях дипальмитоилфосфатидилхолина фуллерен C_{60} существует как в молекулярном виде, так и в виде малых аморфных агрегатов.

Биологическая активность фуллерена и его производных

Биологическая активность фуллеренов обусловлена его уникальными свойствами. Липофильность определяет мембранотропные свойства фуллерена, электронодефицитность приводит к способности взаимодействовать со свободными радикалами и способность их возбужденного состояния передавать энергию молекуле обычного кислорода и превращать его в синглетный кислород. Именно благодаря последним двум свойствам фуллерены могут проявлять себя как оксиданты и как антиоксиданты .

Изучение биомедицинских перспектив применения C_{60} и его производных началось сразу после открытия препаративного способа получения C_{60} в 1990 году. Ограничения были связаны только с низкой растворимостью в биологической среде .

Так, первые эксперименты указывали на возможность ингибирования ВИЧ-инфекции в присутствии производного C_{60} . Если облучать светом раствор ДНК, то в присутствии фуллерена происходит ее разрыв. В присутствии света C_{60} могут разрушать бислоиные мембраны, и это свойство связано с антибактериальной активностью. С другой стороны, поскольку фуллерены являются мощными антиоксидантами, они с высокой скоростью могут реагировать со свободными радикалами, которые часто становятся причиной повреждения клеток. Установлено, что фуллерены обладают нейропротективным действием, они контролируют неврологические повреждения таких заболеваний, как болезнь Альцгеймера и болезнь Лу Герига.

Применение водорастворимых фуллеренов в технике

Сродство фуллерена к C-нуклеофилам может проявляться в возможности получения полимеров C₆₀.

Четыре прототипа полимеров, включающие структурную единицу C₆₀: а) прикрепленные к цепи, б) прикрепленные к поверхности (привитые), в) дендритные (ветвящиеся), г) цепочечные.

Такие фуллерены представляют интерес по следующим соображениям:

- 1) свойства полимера сочетаются со свойствами фуллерена,
- 2) при соответствующем подборе мономеров они могут образовывать плотные мономолекулярные пленки, проявлять устойчивость к растворителям и быть неплавкими, а также
- 3) обладать необычными электрическими, оптическими и каталитическими свойствами.

Легкие фуллерены C₆₀ и C₇₀ находят в настоящее время широкое применение в самых различных областях науки и техники: материаловедении, механике, машиностроении, строительстве, электронике, оптике, медицине, фармакологии, пищевой и косметической промышленности и т.п. Однако широкое применение фуллеренов зачастую тормозится практически полной несовместимостью легких фуллеренов с водой и водными растворами

Электронные спектры фуллерен-глицина и фуллерен-аргинина

Для определения влияния присоединения аминокислот к фуллерену C_{60} на электронные спектры кластера прежде всего были выполнены расчёты электронных спектров поглощения C_{60} и двух аминокислот – глицина и лизина.

На рис. 1. приведён электронный спектр фуллерена C_{60} .

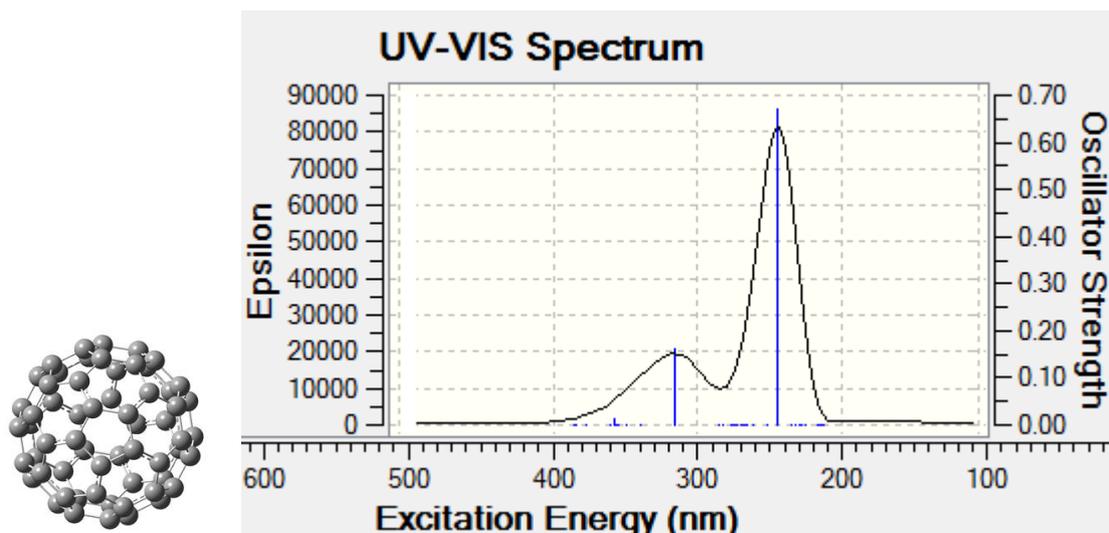


Рис. 1. Электронный спектр поглощения фуллерена C_{60} .

Согласно выполненному расчёту, в электронном спектре поглощения C_{60} проявляются 2 полосы поглощения средней и сильной интенсивности в области ~315 и 245 нм.

Известно, что аминокислоты, имеющие ароматический радикал, т.е. триптофан, тирозин и фенилаланин, поглощают в спектральной области 250–300 нм, и они определяют спектр флуоресценции белков. Считается, что другие аминокислоты имеют широкую область прозрачности поглощения в диапазоне 230–900 нм и в флуоресценции белков участия не принимают. В то же время в электронных спектрах водных растворов некоторых аминокислот проявляются полосы поглощения в области выше 230 нм.

На рис. 2. приведён вычисленный спектр поглощения наиболее стабильного незаряженного конформера глицина.

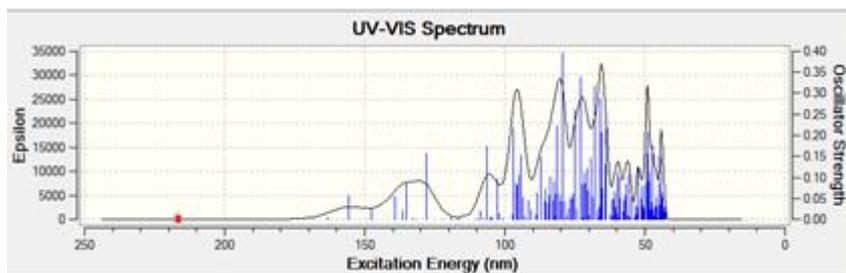
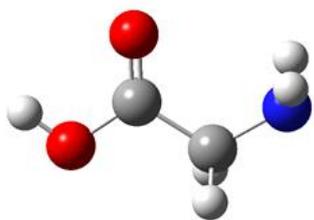


Рис. 2. Электронный спектр поглощения глицина

Как и ожидалось, электронный спектр глицина содержит полосы поглощения, расположенные в области ниже 200 нм. Сравнение электронных спектров C_{60} и кластера C_{60} -глицин (рис. 3.) показывает, что ковалентное присоединение глицина к фуллерену не приводит к изменению общего характера электронного спектра C_{60} .

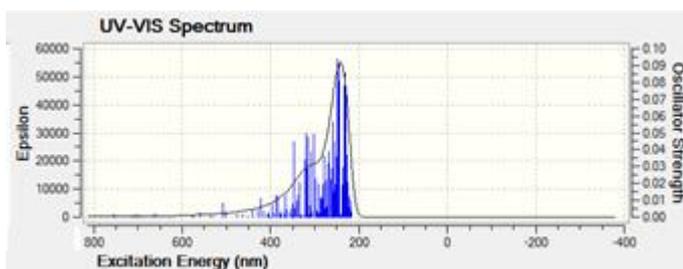
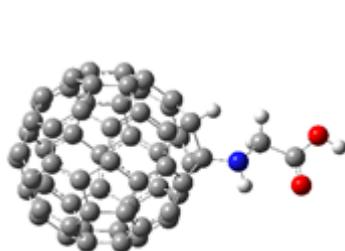


Рис. 3. Электронный спектр поглощения кластера C_{60} -глицин

Как и в электронном спектре фуллерена, в спектре кластера проявляются две полосы поглощения, максимумы которых лежат в области 320 и 250 нм. Появление большого количества других электронных переходов в этих областях является результатом понижения симметрии фуллерена в результате присоединения аминокислоты.

Заключение

1. Проведён комплексный анализ влияния растворимости фуллерена C_{60} в воде на электронные спектры.
2. Представлен один из способов увеличения растворимости фуллерена при образовании кластеров C_{60} -аминокислота. В качестве аминокислот были рассмотрены молекулы глицина и фкнилаланина.
3. Проведено сравнение электронных спектров фуллерена C_{60} с электронными спектрами кластеров C_{60} -глицин и C_{60} -аргинин. Показано, что в случае кластера C_{60} -аргинин в электронном спектре появляется длинноволновая полоса поглощения в области ~ 400 нм по сравнению с C_{60} .
4. Показано, что образование комплексов аминокислот с молекулами воды приводит к увеличению области прозрачности в длинноволновой области спектра.

Таким образом, увеличение растворимости фуллерена C_{60} в воде возможно за счёт образования кластеров фуллерена с аминокислотами, при этом электронный спектр C_{60} практически не меняется.

Список литературы к Разделу 1

1. «Фуллерены. Их физические и электрические свойства», СПб, 1999 год.
2. В.Ф. Мастеров «Физические свойства фуллеренов», Соровский образовательный журнал №1, 1997.
3. З.Смолли Р.Е. Открывая фуллерены // Успехи физических наук. 1998. Т. 168, № 3. С. 323.
4. Kratschmer W., Lamb L.D., Fostiropoulos K., Hoffman D.R. // Ibid. 1990. Vol. 347. P. 354.
5. Hebard A.F., Rosseinsky M.J., Haddon R.C. et al. // Ibid. 1991. Vol. 350. P. 600.
6. Барабошкина Е.Н. Получение и экспериментальное исследование водорастворимого фуллерена и его производных, подавляющих аллергическое воспаление. Дисс. На соиск. Канд. Биол. Наук. , Москва, 2016. 134 с.
7. Пиотровский Л.Б. Фуллерены в дизайне лекарственных веществ //
8. Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – №. 7-8. – С. 6-18
9. Singh S. B., Singh A. The Third Allotrope of Carbon: Fullerene an Update // Int.J.ChemTech Res. – 2013. – V.5. - №1. - P.167-171
10. Sijbesma, R.; Srdanov, G.; Wudl, F. et al. Synthesis of a fullerene derivative for the inhibition of HIV enzymes //Journal of the American Chemical Society. – 1993. – Т. 115. – № 15. – С. 6510-6512.
11. Jensen A. W., Wilson S. R., Schuster D. I. Biological applications of fullerenes //Bioorganic & medicinal chemistry. – 1996. – Т. 4. – №. 6. – С. 767-779.
12. Da Ros T., Spalluto G., Prato M. Biological applications of fullerene derivatives: a brief overview //Croatica Chemica Acta. – 2001. – Т. 74. – №. 4. – С. 743-755.
13. Нуретдинов И.А., Губская В.П., Corvaja C., Губайдуллин А.Т., Коновалова Н.П. Квантовые и биологические свойства нитроксидных метанофуллеренов // Наночастицы в конденсированных средах: сборник научных статей. – 2008. - с. 225-230.
14. Pinneo M. Diamond growth: today and tomorrow //Proceedings of the first general conference on Nanotechnology: development, applications, and opportunities: development, applications, and opportunities. – John Wiley & Sons, Inc., 1995. – P. 147-172.

15. Bosi S., Feruglio L., Da Ros T. et al. Hemolytic effects of water-soluble fullerene derivatives //Journal of medicinal chemistry. – 2004. – Т. 47. – №. 27. – С. 6711-6715.
16. Krustic P. J., Wasserman E., Keizer P. N. и др. Radical reactions of C₆₀ // Science. -1991. - Vol. 254. - P.1183–1185.
17. Bakry R., Vallant R. M., Najam-ul-Haq M et al. Medicinal applications of fullerenes //International journal of nanomedicine. – 2007. – Т. 2. – №. 4. – С. 639–649
18. Foley S, Crowley C, Smaih M, et al. Cellular localisation of a water-soluble fullerene derivative //Biochemical and biophysical research communications. – 2002. – Т. 294. – №. 1. – С. 116-119.
19. Пиотровский Л.Б. Фуллерены в дизайне лекарственных веществ // Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2. – №. 7-8. – С. 6-18
20. Krustic P. J., Wasserman E., Keizer P. N. и др. Radical reactions of C₆₀ // Science. -1991. - Vol. 254. - P.1183–1185.
21. Bakry R., Vallant R. M., Najam-ul-Haq M et al. Medicinal applications of fullerenes //International journal of nanomedicine. – 2007. – Т. 2. – №. 4. – С. 639–649
22. Jiang, G., Yin, F., Duan, J., & Li, G. Synthesis and properties of novel water-soluble fullerene–glycine derivatives as new materials for cancer therapy //Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2015. – Т. 26. – №. 1. – P. 1-7.
23. Hu Z., Zhang C., Huang Y. S. et al. Photodynamic anticancer activities of water-soluble C₆₀ derivatives and their biological consequences in a HeLa cell line //Chemico-biological interactions. – 2012. – Т. 195. – №. 1. – С. 86-94.
24. Г.Н. Тен, А.А. Яковлева, В.И. Баранов. Теоретическое исследование гидрофобности и гидрофильности индола, скатола и этанола // Журнал структурной химии. 2-13. № 6. С.986-996.
25. Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B. et al. Gaussian 09. Gaussian Inc., Wallingford CT. 2009. 394 p.
26. Kumar S., Kumar Rai A., Rai S.B., Rai D.K., Singh A.N., Singh V.B. Infrared, Raman and electronic spectra of alanine: a comparison with ab initio calculation // J. Mol. Str. 2006. V. 791. P. 23-29.