

Формирование и функционирование электроактивных покрытий на основе фуллеренов и их производных. Роль нековалентных взаимодействий

Н.Ф.Гольдшлегер, А.Ф.Шестаков, Е.В.Овсянникова, Н.М.Алпатова

Институт проблем химической физики Российской академии наук

142432 Черногловка Московской обл., просп. Акад. Семенова, 1, факс (496) 515–5420

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н.Фrumкина Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский просп., 31, факс (495) 952–0846

Представлены результаты по получению и механизму действия электроактивных покрытий на основе фуллеренов и их производных. Большое внимание уделено композициям фуллерен – катионный липид, иммобилизованным на электроде в виде пленки. Обсуждена роль нековалентных взаимодействий в формировании и функционировании фуллереносодержащих покрытий.

Библиография — 124 ссылки.

Оглавление

I. Введение	870
II. Фазовые пленки фуллеренов	871
III. Фуллерены, диспергированные в липидных матрицах	878
IV. Роль нековалентных взаимодействий	884
V. Заключение	888

I. Введение

Фуллерены — одна из наноформ углерода.¹ Открытие углеродных кластеров с уникальной структурой и сферической

формой молекулы, первым представителем которых является фуллерен C_{60} ,² а также разработка методов их получения³ стимулировали исследование таких соединений. Ряд замечательных свойств этих углеродных нанокластеров делает их привлекательными для получения новых гибридных материалов. Так, фуллерены и их производные, в том числе фуллеренопирролидины и метанофуллерены, являются «строительными блоками» в синтезе многокомпонентных систем, способных к фотоиндуцированному переносу электронов. Такие системы уже используются при создании устройств молекулярной электроники.^{4–7} Не менее важно применение фуллеренов и материалов на их основе в катализе,⁸ в частности для активации связи C – H.

В недавно опубликованном обзоре⁹, посвященном химии [60]фуллерена на поверхности, проанализированы основные пути формирования упорядоченных монослойных покрытий на основе фуллерена и предложены направления использования их в материаловедении, преимущественно в качестве фотовольтаических устройств. Склонность фуллеренов к образованию агрегатов за счет супрамолекулярных взаимодействий обеспечивает формирование стабильных и структурно организованных пленок фуллерена. Заметим, что те же самые нековалентные взаимодействия (водородные и координационные связи, гидрофобные взаимодействия, ван-дер-ваальсовы силы, электростатические эффекты и др.) играют ключевую роль в молекулярной организации биологических систем, в том числе при осуществлении селективных химических превращений субстратов в ферментативных реакциях.

Н.Ф.Гольдшлегер. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории синтеза полифункциональных органических материалов ИПХФ РАН. E-mail: nfgold@icp.ac.ru

Область научных интересов: химия фуллеренов, супрамолекулярные взаимодействия, активация C – H-связи комплексами переходных металлов.

А.Ф.Шестаков. Доктор химических наук, заведующий отделом кинетики и катализа, заведующий лабораторией комплексных катализаторов того же института. Телефон: (496) 522–3270, e-mail: a.s@icp.ac.ru

Область научных интересов: активация малых молекул комплексами переходных металлов, механизмы каталитических реакций, квантовая химия наноструктур.

Е.В.Овсянникова. Кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории «Межфазные границы и электрокатализ» ИФХЭ РАН. Телефон: (495) 955–4023, e-mail: alpatova@elchem.ac.ru

Область научных интересов: электрохимия полимерных и композитных систем.

Н.М.Алпатова. Доктор химических наук, главный научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (495) 955–4023, e-mail: alpatova@elchem.ac.ru

Область научных интересов: электрохимия твердофазных систем.

Дата поступления 28 мая 2008 г.

Особенности строения и необычные свойства фуллеренов как π -сопряженных систем представляют большой интерес и для биологии. Липофильные соединения фуллеренов и пути модификации биомембран с их участием рассмотрены в работе¹⁰. Сферическая форма молекулы C_{60} , ее размеры и гидрофобность способствуют свободной диффузии фуллерена во внутренней области бислоя природных липидных мембран.¹¹ Путем самоорганизации атомов железа и молекул тримезиновой (1,3,5-бензолтрикарбоновой) кислоты на поверхности (100) меди формируются наноразмерные полости, которые можно рассматривать как модельные двумерные супрамолекулярные металлорецепторы, способные обратимо связывать фуллерен или биомолекулы посредством нековалентных взаимодействий.¹² Агрегация фуллеренов, в основе которой лежат нековалентные взаимодействия, может значительно изменить их физико-химические свойства и тем самым определить направления использования материалов на основе фуллеренов.

Многие лаборатории внесли вклад в исследование фундаментальных и прикладных аспектов химии фуллеренов и их производных, в частности электрохимических свойств этих систем. Общие вопросы электрохимии растворов фуллеренов и пленок на основе фуллеренов рассмотрены, например, в обзорной статье¹³. Электрохимическое поведение фуллерена C_{60} в виде пленок отличается от его поведения в растворе.[†] Это свидетельствует о значительных структурных изменениях, происходящих при восстановлении и допировании фуллереносодержащего покрытия катионами электролита.

Тонкие покрытия (пленки) на основе фуллеренов — хорошие электродные материалы для создания различных устройств. Благодаря своим электрохимическим свойствам фуллерены находят применение в качестве новых эффективных электрокатализаторов для различных химических и биохимических реакций. Исследуется возможность изготовления на основе фуллеренов и углеродных нанотрубок электрохимических сенсоров.¹⁵ В качестве примера важной реакции с участием анионных форм фуллерена можно привести, например, восстановление молекулярного азота.^{16,17} Фуллерены растворяются в биологических мембранах и могут участвовать в транспорте электронов. Способность к обратимому окислительно-восстановительному переносу электронов позволяет фуллеренам выступать как в качестве самостоятельных переносчиков, так и в сочетании с другими медиаторами, — молекула C_{60} ведет себя как полупроводник n -типа (ширина щели 1.6 эВ).¹¹ Поскольку биомембраны моделируются плоскими бислоями липидов и искусственных липидов, сформированными на поверхности электродов, электрохимически стабильные электроды с иммобилизованным фуллереном могут найти применение как биосенсоры.

В данном обзоре проведен анализ результатов исследований по формированию и функционированию электроактивных покрытий на основе фуллерена и его производных, преимущественно в водной среде. Рассмотрены редокс-превращения на электродах, которые модифицированы как пленками фуллеренов, внедренных в липидную матрицу, так и литыми (натертыми) пленками фуллеренов. Последние в водном растворе фонового электролита восстанавливаются необратимо. Отличительной чертой поведения фуллерена, иммобилизованного на поверхности электрода в

матрице из четвертичных аммониевых солей, является стабильность и обратимость редокс-процессов в водной среде, а также заметное смещение потенциалов восстановления в область менее отрицательных значений по сравнению с фуллереном в растворе. Поскольку в этих условиях большое значение имеют состав покрытия и его организация, в обзоре значительное внимание уделено роли супрамолекулярных взаимодействий в осуществлении электрохимических превращений фуллерена в пленке. С использованием метода функционала плотности для ряда модельных комплексов тетраоктиламмонийбромид–[60]фуллерен проведен расчет энергии взаимодействия частиц C_{60} и $[C_{60}]^{-\cdot}$ с молекулами ближайшего окружения, а также величин контактов $C\cdots H$ между атомами водорода октильной группы и атомами углерода фуллереновой сферы. Это позволяет с большей определенностью говорить о способе упаковки молекул фуллерена в матрице катионного типа и о его роли в электрохимических процессах с участием фуллерена на модифицированном таким образом электроде.

II. Фазовые пленки фуллеренов

1. Литые и натертые пленки

В последние годы изменение свойств материалов путем нанесения на их поверхность мономолекулярных или тонких пленок из структурно организованных молекул привлекает повышенное внимание исследователей. Использование для этих целей фуллеренов и их производных позволяет перенести уникальные свойства (оптические, электрохимические и др.) углеродного нанокластера на различные материалы, что важно с фундаментальной и практической точек зрения.

Основным способом получения фазовых[‡] фуллереносодержащих пленок является полив (casting) — контролируемое испарение растворителя из раствора фуллерена, которым смачивается поверхность электрода. Использование известных количеств вещества позволяет контролировать поверхностную концентрацию электроактивного компонента на электроде. Другой способ — метод электростатического натирания, применяемый для получения таких покрытий, — дает возможность лишь приблизительно оценить поверхностную концентрацию фуллерена, но он более удобный и быстрый. Количество нанесенного вещества регулируется продолжительностью натирания и оценивается по величинам вольтамперометрических откликов. Методика натирания дает качественную картину редокс-поведения натертых пленок в средах, где не происходит их растворения. При использовании обоих способов получают покрытия из микроагрегатов фуллеренов кристаллической или аморфной природы, причем морфология литого покрытия зависит от природы растворителя и режима его удаления. Различия между литыми и натертыми пленками фуллерена C_{60} , наблюдавшиеся при их приготовлении, после нескольких электрохимических циклов, например, в системе $MeCN-Bu^4NBr$ нивелировались.^{18,19}

Для получения пленок, в том числе фуллереновых, используется и капельный метод. В данном случае микрокапли раствора компонента подаются на поверхность субстрата и испаряются или на воздухе, или в атмосфере растворителя.

[†] Редокс-поведение фуллеренов и большого числа их производных в растворе проанализировано в обзоре¹⁴.

[‡] Под фазовой пленкой здесь понимается достаточно толстая пленка, в объеме которой соблюдается электронейтральность в ходе редокс-превращения.

Важными факторами при формировании покрытия являются состояние в растворе осаждаемого вещества, свойства самого растворителя (см., например, работу²⁰), размер испаряющейся капли, занятая ею поверхность и природа последней, особенно гидрофильные и гидрофобные свойства. Роль этих факторов в приготовлении пленок продемонстрирована, в частности, на примере производных тетратиофульвалена.²¹

Метод испарения растворителя при центрифугировании (spin coating), разработанный ранее для полимерных покрытий, в настоящее время применяют для получения тонких пленок и наноструктур из малых (неполимерных) молекул. Раствор компонента (или смеси) наносят на вращающуюся с высокой скоростью подложку. При этом часть раствора удерживается за счет сил поверхностного натяжения, а избыток удаляется за пределы образца. Полимерсодержащие растворы обладают хорошими пленкообразующими свойствами, что обеспечивает однородность покрытий, увеличивает их адгезионную и когезионную прочность.

Еще один метод — формирование пленок путем послойного нанесения компонентов раствора (LbL method) — представлен, например, в работах^{22,23}. Все перечисленные методы не исключают самосборки компонентов при формировании покрытий.

а. Редокс-превращения пленок в водных растворах

Электрохимические свойства фуллеренсодержащих пленок изучают с использованием циклических вольтамперограмм (ЦВА). В водной среде для нанесенного (отлитого или натертого) фуллеренового покрытия наблюдают катодный ток восстановления только в первом цикле (кривая 1 на рис. 1).^{24–27} При этом в фуллереновый слой проникают катионы фонового электролита и происходит электрохимическое допирование покрытия (внедрение катионов в ходе восстановления для компенсации заряда). Пленки C₆₀, полученные отливкой раствора фуллерена в CH₂Cl₂ на поверхность электрода (например, золотого), после восстановления отличаются достаточно высокой гидрофильностью и стабильностью по отношению к действию воды и кислорода

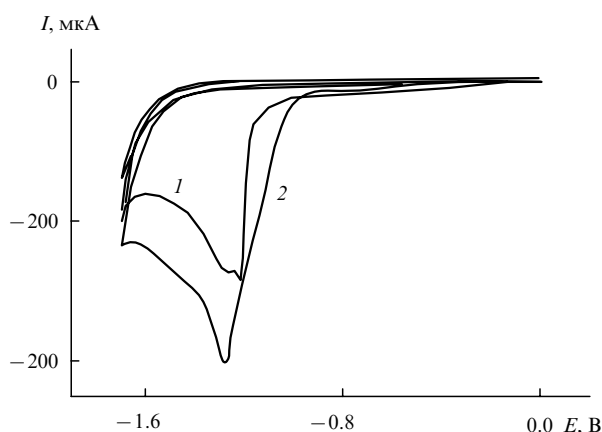
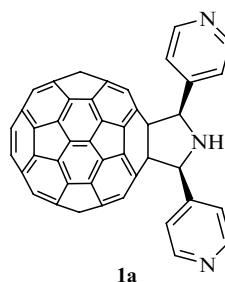


Рис. 1. Первые циклы ЦВА, полученные на натертых на стеклоуглерод фазовых пленках фуллеренов C₆₀ (1) и **1a** (2) в 0.5 М водном растворе KCl при сканировании потенциала со скоростью 0.1 В · с⁻¹.

Площадь электрода (S_{эл}) 0.04 см²; электрод сравнения — водный насыщенный каломельный электрод (нас.к.э.).²⁶

воздуха. Для таких пленок характерна и хорошая воспроизводимость электрохимических результатов.²⁷ Из сравнения электрохимического поведения фуллереновых пленок в водных растворах солей следует, что потенциал восстановления C₆₀ сдвигается в катодную область по мере увеличения теплоты гидратации входящего катиона.^{28,29} Получены восстановленные фуллереновые пленки с различными катионами,^{28,29} в том числе пленки на основе смешанных фуллеридов. В водной среде на электровосстановление фуллереновой пленки влияет присутствие в растворе доноров протонов — кислот Бренстеда.²⁴ В смеси диметилформамид–вода в присутствии катиона калия пленка [60]фуллерена обратимо восстанавливается по сложному механизму.^{30,31}

О катодном восстановлении дипиридилзамещенного фуллеренопирролидина **1a** также можно судить по первой развертке потенциала.²⁶



Из циклических вольтамперограмм, полученных для натертых на электрод пленок C₆₀ и его производного **1a**, видно, что восстановление обоих соединений происходит при близких отрицательных потенциалах (см. рис. 1). Однако в случае C₆₀ потенциал начала катодного допирования лежит в области более отрицательных значений, чем в случае соединения **1a**. Вид ЦВА свидетельствует о значительной необратимости процессов, которая при использовании данного предела (0.0 В) анодного потенциала приводит к невозможности обратного процесса — дедопирования катодно-допированных фуллеренов. При смещении анодного предела до 1.3 В (электрод сравнения — водный нас.к.э.) удается провести неполное анодное дедопирование катодно-допированного соединения **1a** и частичное повторное допирование пленки. В случае [60]фуллерена в этом интервале потенциалов дедопирования не происходит, что указывает на большую необратимость его редокс-превращений по сравнению с фуллеренопирролидином **1a**. Необратимость и высокий отрицательный потенциал восстановления затрудняют изучение редокс-превращений фуллереновых покрытий в водном растворе.

Особенности катодного поведения покрытий на основе C₆₀ и соединения **1a** определяются их твердофазной природой. Для соблюдения электронейтральности катодное допирование должно сопровождаться внедрением в пленку катионов фона. Этот процесс тесно связан с реструктурированием пленки, поскольку исходное покрытие не содержит готовых пустот, способных принять допанты. Затраты энергии на изменение структуры пленки приводят к высокому перенапряжению катодного процесса.

Фазовые пленки C₆₀ имеют кристаллическую плотноупакованную структуру, а пленки соединения **1a** — аморфную.³² Именно это различие и является основной причиной большего торможения процесса допирования [60]фуллерена по сравнению с пиридилсодержащим фуллеренопирролидином. Кроме того, наличие полярных заместителей в соедине-

нии **1a** делает его менее гидрофобным по сравнению с C_{60} . Снижение гидрофобности облегчает проникновение воды в фазу фуллерена и, следовательно, вход гидратированного неорганического катиона-допанта. Химические реакции с участием C_{60} , которые происходят в литой или натертой пленке в процессе ее восстановления в водной среде, также приводят к необратимости редокс-превращений фуллерена.^{19, 33, 34}

Таким образом, на ЦВА пленок фуллеренов в водном растворе в изученном интервале потенциалов наблюдается один пик восстановления, который может представлять собой суммарную реакцию присоединения до 4 электронов к фуллереновому фрагменту. Если происходит изменение структуры пленки, то термодинамически возможно присоединение сразу четырех электронов, поскольку перенапряжение велико только в случае присоединения первого электрона. Следует отметить особенности формы ЦВА [60]фуллерена, которая имеет практически вертикальный передний фронт (см. кривую *1* на рис. 1). Место внедрения катиона в решетку C_{60} зависит от кристаллографического радиуса последнего.²⁸

б. Редокс-превращения фуллереновых пленок в апротонных средах

При переходе от водных растворов к растворам в органическом растворителе электрохимическое поведение фазовых пленок фуллеренов меняется.^{19, 26, 35} Электрохимия пленок фуллерена в ацетонитриле в присутствии электролитов, содержащих большие (тетрабутил-, тетрагексил- или тетраоктиламмоний) и малые (Na^+ , K^+ , Cs^+ и др.) катионы, рассмотрена в обзоре¹³. Наиболее часто используют соли тетрабутиламмония (ТБА). На рис. 2 представлены ЦВА фуллерена C_{60} в растворе соли ТБА в ацетонитриле.²⁶ Ацетонитрил используется не только из-за низкой растворимости в нем C_{60} , но и по причине широкого доступного для электрохимических исследований интервала потенциалов. В первом цикле виден один катодный пик, отвечающий всем возможным в этом интервале потенциалов ступеням восста-

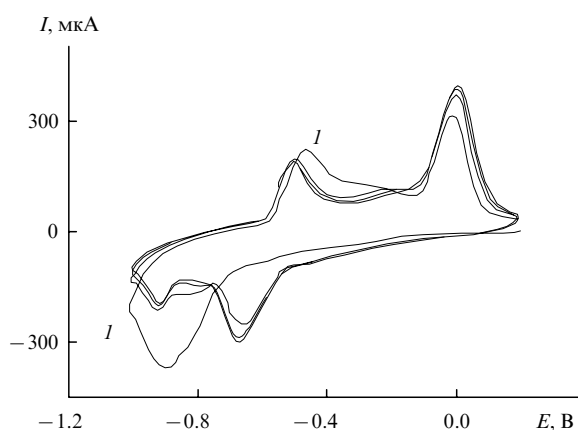


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы, полученные на натертой на стеклоглерод пленке фуллерена C_{60} в 0.1 М растворе $Bu_4^+NBF_4^-$ в MeCN при сканировании потенциала со скоростью $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая *1* показывает 1-й цикл). $S_{эл} = 0.04 \text{ см}^2$; электрод сравнения — водный нас.к.э.²⁶

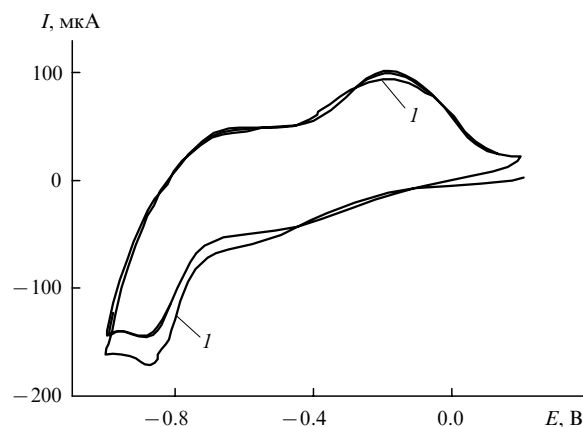


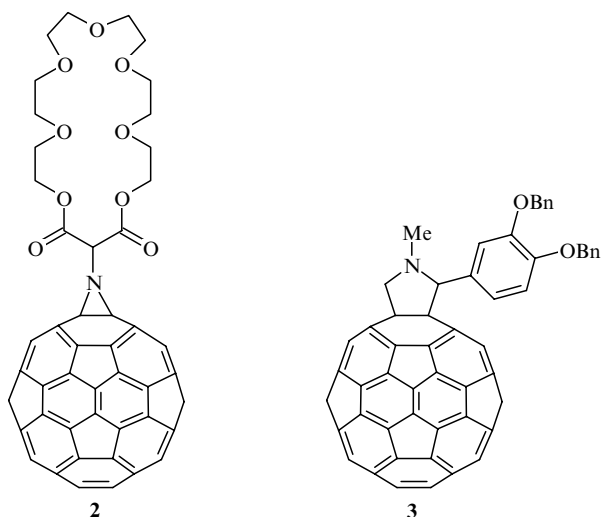
Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные на натертой на стеклоглерод пленке соединения **1a** в 0.1 М растворе $Bu_4^+NBF_4^-$ в MeCN при сканировании потенциала со скоростью $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ (кривая *1* показывает 1-й цикл). $S_{эл} = 0.04 \text{ см}^2$; электрод сравнения — водный нас.к.э.²⁶

новления (как и в воде, все редокс-переходы «собираются» вместе). На анодной части ЦВА наблюдаются два пика. Начиная со второго цикла, катодный процесс распадается на две ступени, причем каждому пику катодного допирования отвечает свой пик анодного дедопирования, т.е. в первом цикле структура пленки подготавливается к более обратимому допированию, например происходит разрыхление пленки. В результате вход катионов фона в нанесенную на электрод пленку облегчается. Дальнейшее восстановление приводит к растворению покрытия, поскольку фуллериды — соли аниона $[C_{60}]^{3-}$ — растворимы в ацетонитриле (см. работу²⁷ и библиографию в ней). Степенная ($1/2$) зависимость пиковых значений катодного тока от скорости развертки потенциала в интервале $0.025\text{--}0.20 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ указывает на диффузионный контроль процесса проникновения катиона-допанта в пленку C_{60} .

Увеличение обратимости редокс-превращений C_{60} в фазовых пленках при переходе от воды к ацетонитрилу можно связать с тем, что органический растворитель легче, чем вода, проникает в гидрофобную фазу фуллерена. Кроме того, органическому катиону ТБА⁺ легче внедриться в гидрофобную матрицу, чем неорганическому гидратированному катиону из водного раствора.

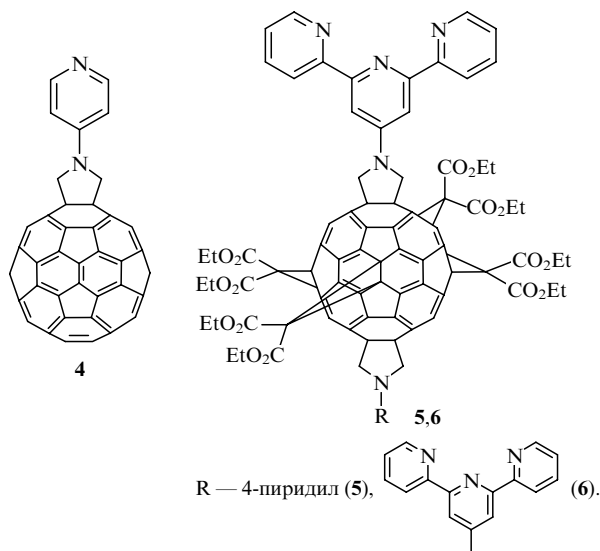
Использование вместо C_{60} фуллеренопирролидина **1a** приводит к совершенно иной картине редокс-превращений (рис. 3).²⁶ На катодной ветви кривой видны две нечетко выраженные ступени восстановления. Эти процессы протекают при существенно менее отрицательных потенциалах, чем в случае C_{60} . Форма кривой не указывает на какие-либо признаки резкого изменения структуры твердой пленки замещенного фуллеренопирролидина **1a**. По-видимому, аморфная структура покрытия на основе соединения **1a** является главной причиной различий кривых ЦВА.

Восстановление литых покрытий, приготовленных из соединений **2** и **3**, было необратимым (скорее всего, из-за их растворения уже в первом цикле катодного восстановления).³⁶ Отметим, что для структурно более упорядоченной (согласно данным рентгеновской дифракции) пленки фуллеренопирролидина **3** требовался более высокий отрицательный потенциал.



В случае композитной пленки соединение **3**—поли(3-гексилтиофен) (ПГТ) восстановленные формы фуллерена стабилизируются за счет взаимодействия анионов фуллерена с сопряженными двойными связями полимера. Это приводит к обратимым редокс-превращениям замещенного фуллеренопирролидина. Количество упорядоченных доменов фуллерена **3** уменьшается с ростом отношения концентраций ПГТ:фуллерен, что сопровождается ухудшением фотофизических свойств пленки.

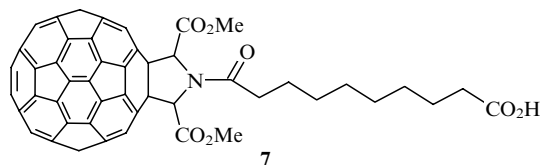
Число аддендов в молекуле фуллерена влияет на редокс-свойства его производных. Так, для пиридил- и терпиридил-производных фуллерена **4–6** увеличение числа аддендов становится причиной необратимости процесса восстановления этих соединений в ацетонитриле на Au-электроде.³⁷ В этом случае возможна самосборка электроактивного слоя за счет специфического адсорбционного взаимодействия атомов азота адденда с поверхностью золота.



Для иммобилизации фуллерена C_{60} на подложке из ИТО (сплава оксидов индия и олова) используют диамины $H_2N(CH_2)_nNH_2$ ($n = 8–12$). Разработан метод получения самоорганизующихся слоев диамин–фуллерен. Диамины способны адсорбироваться на поверхности электрода и реагировать с фуллеренами: одна аминогруппа связывает диамин с подложкой, а другая ковалентно присоединяется к

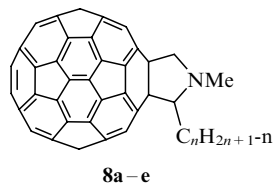
фуллерену, формируя фуллереновый монослой. С увеличением числа слоев пленки приобретают изолирующие свойства.³⁸

На основе фуллеренопирролидина **7**, содержащего длинный алкильный заместитель с концевой карбоксильной группой, можно сформировать ориентированные пленки³⁹ на границе вода – воздух.



Образующийся на поверхности воды слой является плотно-упакованным монослоем, не содержащим агрегатов, и его удастся перенести на подложку. При повторении операций последовательного формирования и перенесения слоев (наслаивания) формируются многослойные покрытия. Особенности спектров поглощения таких пленок указывают на наличие взаимодействий между фуллереновыми фрагментами соседних молекул. Электрохимические свойства такой пленки изучены в водном растворе $Fe(CN)_6^{3-}$, и показано, что с ростом числа слоев у покрытия появляются ионоселективные свойства.

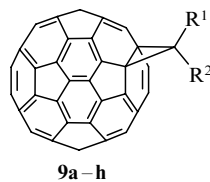
Природа катиона электролита влияет на свойства фуллереновых покрытий, полученных в результате электровосстановления.¹³ Оказалось, что фуллереновые пленки, допированные большими катионами, менее растворимы. Как и в случае фуллерена,¹³ полученные капельным методом пленки 2-(*n*-алкил)фуллеренопирролидинов **8a–e** при восстановлении в ацетонитриле в присутствии солей ТБА достаточно стабильны.⁴⁰



$n = 4$ (a), 6 (b), 8 (c), 10 (d), 12 (e).

Растворимость допированных пленок соединений **8a–e** в ацетонитриле повышается с ростом числа n в алкильном заместителе пирролидинового цикла и с увеличением степени восстановления фуллеренового фрагмента молекулы. Кроме того, на устойчивость такой пленки влияет кислотность раствора.

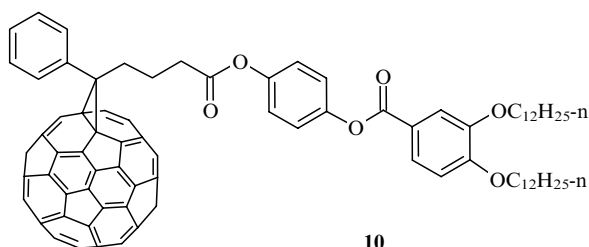
Исследование редокс-свойств пленок замещенных метанофуллеренов **9a–h** показало,⁴¹ что их восстановление в MeCN в присутствии солей тетрабутиламмония является практически необратимым процессом.



$R^1 = R^2 = CO_2Me$ (a), CO_2Bu^n (b), $CO_2C_8H_{17-n}$ (c), $CO_2(CH_2)_2OMe$ (d), $(CH_2)_2Ph$ (e); $R^1 = Ph$; $R^2 = (CH_2)_3CO_2C_nH_{2n+1-n}$ ($n = 1$ (f), 4 (g), 12 (h)).

Для всех изученных катионов — $\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}^+$, K^+ , Na^+ и Li^+ — первый потенциал восстановления метанофуллерена **9h** с самой длинной алкильной цепочкой в эфирном заместителе по сравнению с соединениями с более короткими алкильными заместителями в эфирной группе смещен в область отрицательных значений. Это свидетельствует об ослаблении электроноакцепторной способности фуллеренового фрагмента молекулы **9h**, вызванном присутствием в адденде длинных углеводородных заместителей электронодонорной природы.

Длина алкильной цепи заместителя в адденде оказывает заметное влияние и на стабильность метанофуллеренового покрытия — пленка соединения **9h** не растворялась вплоть до достижения третьего потенциала восстановления. По-видимому, длинные углеводородные заместители экранируют поверхность электрода и препятствуют диффузии катионов. Аналогичное поведение характерно и для метанофуллерена **10**, нанесенного на электрод в виде литой пленки.^{42, 43}

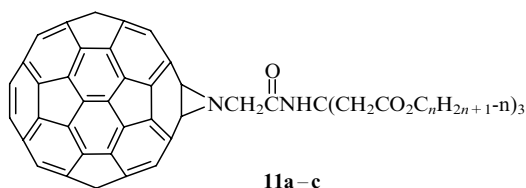


10

Это соединение является ковалентно-связанной диадой, в которой производное PCBM (Phenyl- C_{61} -butyric acid methyl ester) и ди(додecilокси)фенильный фрагмент выступают в качестве акцепторной и донорной компонент соответственно. Частичное разделение зарядов в основном состоянии приводит к самоорганизации соединения в средах различной полярности. В работе⁴² рассмотрен механизм агрегации молекул метанофуллерена **10** — самосборка с последующим формированием бислоя и затем везикул. Необратимость электровосстановления соединения **10** связывают с высокой организацией литого покрытия, которое представляет собой результат формирования крупных сферических частиц при осаждении соединения на поверхность электрода из смеси ТГФ — H_2O .

в. Покрытия на основе липидоподобных соединений фуллеренов

Синтетические бислойные липидные мембраны по своим физико-химическим свойствам близки к природным мембранам и могут быть нанесены на поверхность в виде молекулярных пленок. Охарактеризован ряд липидоподобных нерастворимых в воде производных фуллерена **11a–c**, содержащих азиридиновый цикл, аннелированный к фуллерену по 6,6-связи.⁴⁴



11a–c

$n = 11$ (a), 13 (b), 15 (c).

В 0.5 М водном растворе хлорида ТБА, нагретом до 55°C , пленка фуллерена **11c** была стабильной только при первом потенциале редокс-превращения.⁴⁵ Сканирование при втором потенциале приводило сначала к уменьшению, а после 10 циклов и к полному исчезновению тока восстановления, что может свидетельствовать о формировании на поверхности электрода неактивной пленки липидоподобного фуллерена. Несмотря на различное число углеродных атомов в алкильной цепи, значения потенциалов их катодных и анодных пиков фуллеренов **11a–c** при 60°C отличались незначительно. Так, формальные потенциалы (E_f)[§] соединений **11a–c** составляли -0.44 , -0.41 и -0.43 В соответственно. Для катодных и анодных токов при первом редокс-переходе наблюдалась линейная (в интервале 0.010 – 0.030 В·с $^{-1}$) и степенная (в интервале 0.1 – 3.0 В·с $^{-1}$) зависимости от скорости развертки потенциала.

Количество электроактивного фуллерена в покрытии повышалось с уменьшением значения n в липидной части соединения **11**. Например, до 50% соединения **11a** при 60°C было электроактивным, т.е. молекулы в пленке располагались оптимальным образом для обеспечения электрохимического контакта друг с другом.⁴⁵ Влияние температуры на редокс-процессы фуллеренов **11a–c** было различным, и только в случае соединения **11c** наблюдалась их четкая связь с температурой фазового перехода.⁴⁵

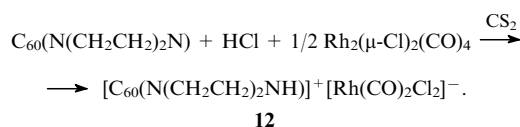
В оптическом спектре соединения **11b** в гексане присутствуют интенсивные полосы при 209.5, 255.5, 323 нм и слабая полоса при 421.5 нм. В отлитой пленке на основе соединения **11b** поглощение наблюдается уже при 215.5, 262.5, и 329.5 нм, что свидетельствует о взаимодействии между фуллереновыми фрагментами соседних молекул. При температуре выше температуры фазового перехода происходит дальнейший сдвиг полос поглощения. Смещение валентных асимметричных и симметричных колебаний CH_2 -групп для соединения **11b**, находящегося при $\sim 35^\circ\text{C}$ в виде пленки, приписано *транс-гош*-конформационным превращениям длинных алкильных цепей, что и приводит к фазовому переходу. В спектре рентгеновской дифракции соединения **11b** присутствует ряд пиков, указывающих на хорошо организованную многослойную структуру. Однако рассчитанное расстояние между пиками (48.1 Å) больше оцененной длины молекулы (35.4 Å). Это позволяет говорить о самоорганизации липидоподобного фуллерена в пленке с образованием поли(бислойной) структуры, в которой молекулы лежат под углом 42.8° к поверхности слоя. При температуре выше температуры фазового перехода дифракционные пики исчезают, что свидетельствует о разрушении упорядоченной структуры пленки. Температурная зависимость дифракционной картины обратима.⁴⁵

В водной среде изучена термодинамика связывания катионов фонового электролита с электрохимически генерируемыми анион-радикалом и дианионом соединения **11b**, которое находится в виде молекулярно-бислойной пленки на поверхности графитового электрода.⁴⁶ Значение константы связывания (K_1) с анион-радикалом повышается с увеличением длины алкильных заместителей в катионе аммония, т.е. с увеличением «мягкости» катиона, входящего в пленку из раствора. Например, для комплексов состава 1 : 1 K_1 равны $7.93 \cdot 10^3$ и $1.71 \cdot 10^8$ л·моль $^{-1}$ для катионов Et_4N^+ и $\text{Bu}_4^{\text{n}}\text{N}^+$ соответственно. Измерены⁴⁵ также константы связы-

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

вания для ионных пар тетраалкиламмониевый (или тетраалкилфосфониевый) катион электролита – восстановленная форма фуллеренов **11a,c**. Найдено, что для широкого круга катионов Alk_4N^+ и Alk_4P^+ с одинаковыми алкильными группами значения K_1 отличаются на порядок. По-видимому, большая «мягкость» тетраалкилфосфониевого катиона обуславливает более высокое значение K_1 , поскольку анионы фуллерена — «мягкие» анионы. Константы связывания соединений **11a–c** с катионами уменьшаются с уменьшением числа углеродных атомов в липидной части фуллеренсодержащей молекулы. Свой вклад в связывание, возможно, вносят также π – σ -взаимодействия между анионом соединения **11** и алкильными цепями катиона.⁴⁶

В работе⁴⁷ впервые получены кристаллические соли, содержащие катионы фуллерена, и изучена их структура. Синтез соли **12** проведен по реакции



В кристалле сольвата **12** · 2 CS_2 пиперазиновый фрагмент катиона, на котором локализован положительный заряд, и анион формируют полярную область, в то время как фуллереновая сфера и молекулы растворителя находятся в гидрофобной области (рис. 4). Следовательно, в отличие от сольвата нейтрального соединения $\text{C}_{60}(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{N}) \cdot 1.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ (см.⁴⁸) катионное производное фуллерена **12** образует бислою. Это первый пример кристаллографически доказанной бислойной структуры производного фуллерена. Он может рассматриваться как подтверждение возможного формирования бислоев в случае соединений фуллерена с длинными алкильными заместителями.

При нанесении на графитовый электрод фуллеренопирролидинов **13a–e** формируется покрытие со слоистой структурой (рис. 5), что обусловлено присутствием длинноцепочечных алкильных групп.⁴⁹ Строение слоев и расстояние между ними определяются числом алкильных групп в адденде и их длиной соответственно.

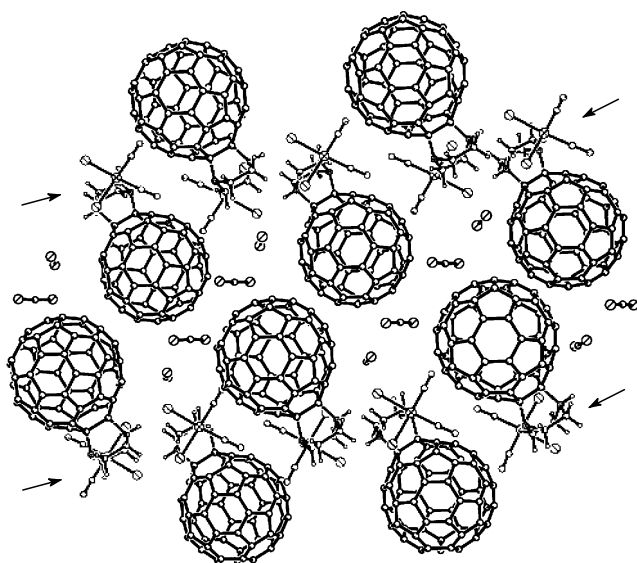


Рис. 4. Упаковка катиона и аниона сольвата **12** · 2 CS_2 в слое.⁴⁷

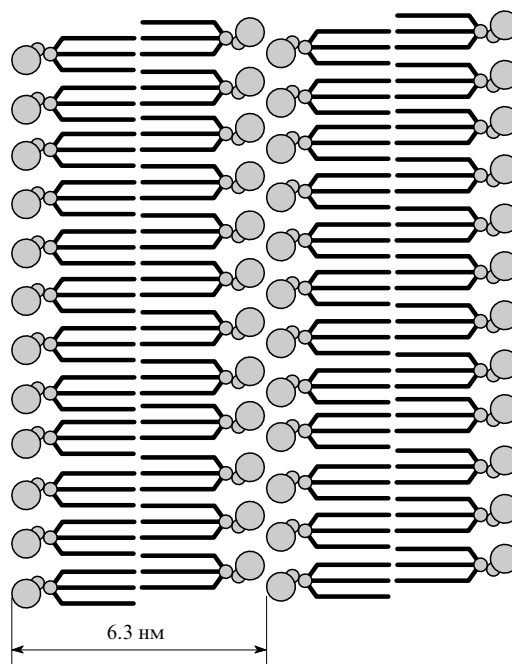
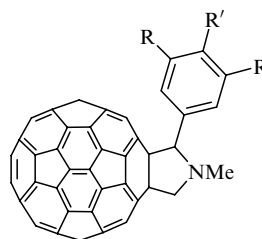


Рис. 5. Схематическое изображение молекулярной организации пленки соединения **13a** на графите.⁴⁹

На ЦВА пленок соединений **13a,b** (графит, 0.1 M Bu_4NClO_4 , MeCN, скорость сканирования потенциала $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, электрод сравнения — Ag/Ag^+) виден один редокс-переход, соответствующий образованию анион-радикала фуллерена, при потенциалах полуволны ($E_{1/2}$) –1.29 и –1.30 В соответственно. Исходя из величин токов восстановления, рассчитанное количество электроактивного вещества для соединения **13a** составляет 25%, а для соединения **13b** — 63%. С ростом числа циклов оно уменьшается.



13a–e

$\text{R} = \text{R}' = \text{OC}_{16}\text{H}_{33-n}$ (**a**), $\text{OC}_{20}\text{H}_{41-n}$ (**b**), $\text{OC}_{12}\text{H}_{25-n}$ (**c**);
 $\text{R} = \text{OC}_{16}\text{H}_{33-n}$, $\text{R}' = \text{H}$ (**d**); $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{OC}_{16}\text{H}_{33-n}$ (**e**).

Самосборка производных фуллерена с длинными алкильными заместителями (например, фуллеренопирролидина **13a**) происходит в растворителях различной полярности. При этом образуются упорядоченные супрамолекулярные ансамбли с 1D-, 2D- или 3D-архитектурой, такие как везикулы, диски и конусы, фундаментальной структурной единицей которых является бислою (рис. 6).^{50, 51} В спектрах поглощения таких ансамблей присутствуют полосы при 330, 270 и 214 нм, которые смещены в длинноволновую область на 21, 15 и 5 нм по сравнению с поглощением соединения **13a** в гексане. Этот длинноволновый сдвиг, как и в предыдущих случаях, свидетельствует о сильном π – π -взаимодействии между фуллереновыми фрагментами.

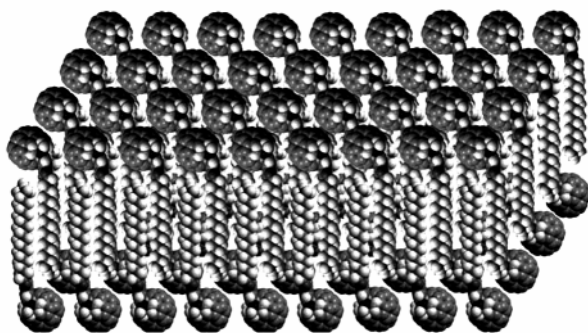
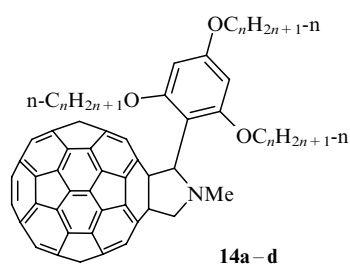


Рис. 6. Предполагаемая структурная модель 3D-агрегата соединения **13a**, выделенного из раствора в диоксане.⁵¹

В спектре рентгеновской дифракции для пленки соединения **13a** расстояние между пиками составляет 4.28 нм, что согласуется с рассчитанным расстоянием ($d = 4.3$ нм) между центрами фуллереновых фрагментов двух противлежащих молекул. По данным атомно-силовой микроскопии (АСМ), близкая величина получена и для единичного бисюля. Надмолекулярная организация таких производных фуллерена в значительной степени связана с π - π -взаимодействиями фрагментов фуллерена и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями асимметрично расположенных алкильных цепей.⁵¹ Подобные соединения перспективны для использования в качестве конденсаторов, в которых верхний и нижний проводящие слои (фуллереновые фрагменты) разделены изолирующим слоем из алкильных групп.

Природа алкоксигрупп в фенильном заместителе фуллеренопирролидинов **14** влияет на фазовое состояние соединения.⁵² Так, фуллеренопирролидины **14b–d**, содержащие 2,4,6-трис(алкокси)фенильную группу с $n = 12, 16, 20$, при комнатной температуре являются жидкими в отличие от соединения **14a** с октильными остатками (температура плавления 147–148°C). Следовательно, существует корреляция между фазовым состоянием соединения и длиной алкильного заместителя.



$n = 8$ (a), 12 (b), 16 (c), 20 (d).

При *транс*-конформации всех групп CH_2 длина октильной цепи в соединении **14a** оценена в 9.0 Å, а додецильной (**14b**) — в 14 Å. В результате при диаметре C_{60} , равном 7.1 Å, додецильные группы в соединении **14b** уже выступают в качестве эффективного стабилизатора, предотвращающего характерную для молекул фуллерена агрегацию. Чем длиннее алкильная цепь в адденде, тем более «текучим» становится фуллереновое производное **14**.

Отлитые из соединений **14a–d** пленки оказались электрохимически активными. Однако их состояние и поведение зависело от растворителя, используемого для получения покрытий. Пленка соединения **14d**, отлитая из хлористого

метилена, была жидкой при комнатной температуре и сохраняла основные черты, характерные для редокс-превращений этого соединения в растворе CH_2Cl_2 . Два редокс-перехода (при -0.74 и -1.02 В, электрод сравнения — Ag/Ag^+) соответствуют формированию моно- и дианионов. Пленка этого же соединения **14d**, полученная из гексана, была твердой при комнатной температуре. Для нее наблюдался один переход. Потенциал восстановления (-0.73 В) метастабильной твердой пленки соединения **14d** был близким к потенциалу восстановления фуллерена в жидком состоянии, но пиковый ток оказался значительно ниже. Для электроактивных фуллеренов в жидком состоянии характерны легкая диффузия электролита, молекул среды (в данном случае воды) и самого вещества. Это обуславливает ряд преимуществ, в том числе повышенную мобильность носителей заряда, сравнимую по величине с аналогичной характеристикой модифицированных пленок проводящих полимеров.

2. Фуллереновые пленки, полученные методом электрофореза

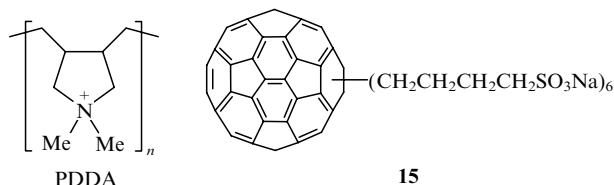
Наряду с методами испарения растворителя (поливом) и электростатического натирания в качестве способа получения фазовых пленок C_{60} предложен электрофорез (см. работу⁵³ и библиографию в ней). Обычно используют раствор фуллерена в низкополярном толуоле, при добавлении к которому избытка ацетонитрила или этанола происходит высаливание фуллерена с образованием суспензии. При приложении постоянного напряжения к суспензии, не содержащей какой-либо фоновой соли, на положительном электроде осаждается покрытие из нанокристаллитов фуллерена. Размер кристаллитов легко регулировать, меняя режим получения суспензии. Количество осажденного на электроде фуллерена увеличивается с ростом приложенного потенциала, но спектральные характеристики пленок не зависят от скорости осаждения.⁵⁴ Изучение электрохимического поведения электрофоретических пленок C_{60} в растворах соли ТБА в ацетонитриле показало, что редокс-поведение таких покрытий подобно поведению фуллерена, нанесенного на электрод в виде натертой или литой пленки, в аналогичной среде. На ЦВА пленок присутствуют пики восстановления C_{60} при -0.63 и -0.98 В (относительно нас.к.э.). Согласно спектроскопическим данным, в твердой фазе в зависимости от приложенного потенциала наблюдается образование анион-радикала и дианиона $[\text{C}_{60}]^{2-}$ фуллерена.⁵⁴

3. Исследование пленок фуллеренов методом атомно-силовой микроскопии

Электрохимические свойства тонких покрытий в значительной степени зависят от их морфологии, а именно: от формы частиц, от контакта частиц между собой и с поверхностью электрода, а также от дефектов покрытия. Анализ пленок с использованием атомно-силовой микроскопии позволяет получить необходимую информацию о структуре покрытия, в том числе о степени заполнения подложки, однородности покрытия, его толщине, а по анализу характера поверхности можно сделать предположение о морфологии пленки.

По данным АСМ, на поверхности электрофоретических пленок C_{60} присутствуют частицы сферической формы диаметром до 500 нм.⁵⁴ Эти образования, в свою очередь, состоят из трехмерных ансамблей нанокластеров C_{60} разной формы диаметром до 100–200 нм. Поскольку в таких ансамблях имеются полости,⁵⁵ плотная упаковка кластеров фулле-

ренов будет определять форму отдельных частиц. На морфологию пленки влияют потенциал и время электрофоретического осаждения.⁵³ Пленка на основе композиции гекса(сульфобутил)фуллерен **15**–PDDA (PDDA — поли(диаллилдиметил)аммонийхлорид), полученная методом послойного нанесения компонентов, имеет зернистую структуру. Средняя шероховатость, равная 1.04 нм, свидетельствует о ее относительной однородности.⁵⁶



Согласно данным АСМ, при адсорбции на высокоорганизованном пиролитическом графите фуллерен **13a** образует слоистые структуры длиной порядка 100 нм с линейной (1D) архитектурой.⁴⁹ Ориентация алкильных цепей молекул вдоль осей базальной плоскости графита обеспечивает упаковку фуллереновых фрагментов на поверхности. Высота слоя равна 6.3 нм, что при рассчитанной длине молекулы **13a** в 3.1 нм (*транс*-конфигурация всех CH_2 -групп) соответствует двум молекулам в слое. Производные **13a**–с формируют бислой со структурой «голова к голове» (см. рис. 5), в котором фуллереновые фрагменты молекулы расположены зигзагообразно, соединение **13e** с одной алкильной группой образует встречно-штыковой слой. Такая организация фуллереновых структур в покрытии свидетельствует об участии сил межмолекулярного взаимодействия. Самоорганизация молекул происходит с участием двух различных типов межмолекулярных взаимодействий — между фрагментами C_{60} (sp^2 -углеродные атомы) и между алкильными группами (sp^3 -углеродные атомы).⁵¹

На рис. 7 приведено АСМ-изображение участка поверхности литой пленки C_{60} .³² Покрытие получается мелкодисперсным (с размером частиц 0.2–0.5 мкм по горизонтали) и плотноупакованным (см. также работу²⁴). Поверхность литой пленки из фуллеренопирролидина **1a**, полученной в аналогичных условиях,³² более однородная — значения R_{rms} (см.[¶]) для покрытий C_{60} и соединения **1a** равны 17.88 и 0.82 нм соответственно. С учетом топографии поверхности, аморфности (согласно данным рентгеновской дифракции) соединения **1a** и наличия в последнем полярных заместителей можно объяснить наблюдаемые различия в электрохимическом поведении пленок незамещенного фуллерена C_{60} и его производного **1a**.

На примере пленок моно- и бисантраценовых аддуктов C_{60} показано влияние числа аддендов и их положения в молекуле на морфологию покрытия, а также на ее связь с электрохимическими свойствами пленок.⁵⁷ Атомно-силовая микроскопия позволяет охарактеризовать не только исходную пленку, но и изменение ее состояния *in situ*: в ходе электрохимического восстановления обычно уменьшаются размеры фуллереновых кластеров покрытия (см., например, работы^{33, 58}).

Согласно данным АСМ, структура поверхности восстановленного покрытия фуллерена **9h** зависит от природы катиона-допанта.⁴¹ Так, в случае Bu_4N^+ пленка получается

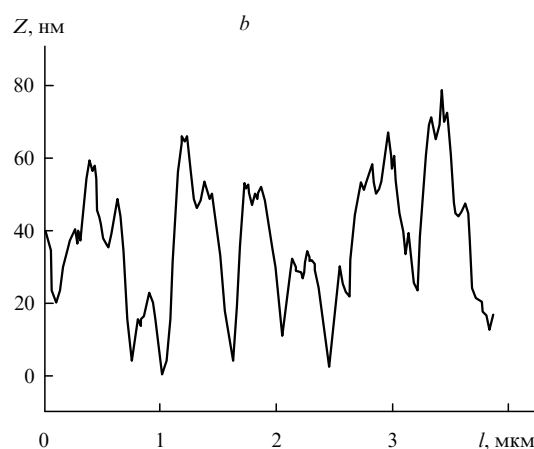
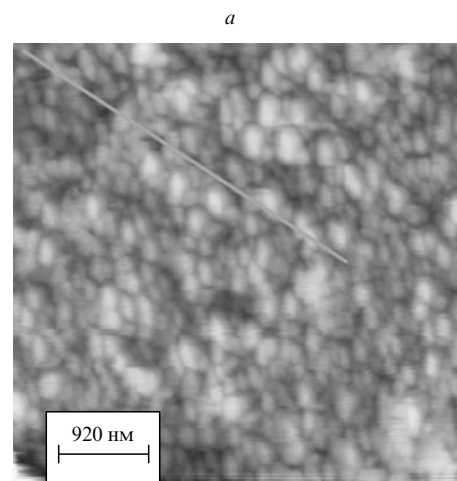


Рис. 7. АСМ-Изображение участка поверхности (a) и линейный профиль пленки C_{60} , нанесенной на ИТО (b).

однородной и структурно упорядоченной (зерна с размером ~ 240 нм), в то время как в случае катиона Li^+ на поверхности пленки присутствуют неоднородности в виде рыхлых хлопьевидных образований. Насколько упорядоченной является структура исходного покрытия из метанофуллерена **9h**, в работе⁴¹ не сообщается.

III. Фуллерены, диспергированные в липидных матрицах

Исследование электрохимических свойств гидрофобных фуллеренов в водных растворах возможно только после их солюбилизации. К солюбилизации приводит химическая функционализация — присоединение к фуллеренам высокополярных аддендов, образование супрамолекулярных комплексов (например, с циклодекстринами, каликсаренами) — или формирование коллоидов при ультразвуковой обработке фуллеренов в полярных растворителях. Первые везикулярные растворы C_{60} в водной среде были приготовлены с использованием липидов и липидоподобных соединений (диметилдиоктадециламмонийбромид, дипальмитоилфосфатидилхолина и дигексадецилфосфата).⁵⁹ Наблюдавшиеся при образовании везикул изменения в спектрах свидетельствовали о кластеризации фуллерена. При химическом восстановлении фуллерена в везикуле выход его анион-радикала

[¶] R_{rms} — характеристика шероховатости поверхности по данным АСМ.

$[C_{60}]^{\cdot-}$ был наибольшим при использовании катионного липида — четвертичной аммониевой соли.

Редокс-превращения фазовых пленок фуллеренов, особенно обладающих плотной кристаллической структурой, сильно заторможены (см. рис. 1). Для снятия торможения необходимо диспергирование фуллеренов до молекул или небольших ассоциатов.⁶⁰ Один из наиболее простых и эффективных методов диспергирования фуллеренов в твердой фазе — введение их в матрицу поверхностно-активного вещества (ПАВ[†]), в частности в матрицу четвертичной аммониевой соли (ЧАС) с длинными алкильными группами.⁶¹ Данный способ является очень мягким, поскольку в этом случае электронная система молекулы фуллерена затрагивается незначительно по сравнению, например, с методом химической функционализации. Кроме того, такая матрица является полярной средой для электроактивного компонента.

Число алкильных групп в аммониевом катионе и их длина определяют структуру супрамолекулярных агрегатов (см. работу⁶⁴). В случае образования бислоев происходит упорядочение за счет электростатических взаимодействий диполей положительно заряженный кватернизованный атом азота — анион. При создании солевых матриц для диспергирования фуллеренов в качестве аниона чаще всего используют Br^- , по-видимому, из-за его поляризуемости и большого размера. При этом необходимо выполнение дополнительных условий — соль должна плохо растворяться в воде и растворяться, как и фуллерены, в неполярных средах. Именно тогда испарение раствора, содержащего фуллерен и ЧАС, позволяет получить на твердой подложке поли(бислойные) фуллереновые пленки, устойчивые в воде. Для нанесения покрытия используют различные растворители — бензол, толуол, ксилолы, дихлорбензол, дихлорметан и т.д.

1. Композиции фуллерен — несимметричные четвертичные аммониевые соли

В водном растворе в качестве матриц для фуллерена были применены соли $(n-C_{12}H_{25})_3MeN^+Br^-$ (см.^{65,66}), $(n-C_{14}H_{29})_2Me_2N^+PSS^-$,⁶¹ $(n-C_{16}H_{33})_2Me_2N^+PSS^-$,^{61,66,67} где $PSS^- = [CH_2CH(C_6H_4SO_3^-)]_n$. Молярное соотношение между липидом и фуллереном в цитируемых работах составляло 19:1. В общем случае оно может меняться от 10:1 (наиболее распространенное) до 50:1. Электрохимические отклики для фуллерена C_{60} в пленке синтетического липида $(n-C_{14}H_{29})_2Me_2N^+PSS^-$ оказались наиболее стабильными.⁶¹ В отсутствие ЧАС фуллерен не восстанавливается — ни электрохимически в интервале потенциалов, доступных для водных растворов, ни химически под действием $Na_2S_2O_4$.⁶⁶

Методом рентгеновской дифракции показано,⁶⁷ что пленка C_{60} — ЧАС с неэквивалентными алкильными заместителями при атоме азота (например, $(n-C_{16}H_{33})_2Me_2N^+PSS^-$) имеет поли(бислойную) структуру с молекулярными слоями, расположенными под углом 47° к поверхности. Присутствие C_{60} в матрице таких ЧАС не изменяет структуру последних.

На рис. 8 представлена схема образования поли(бислойных) структур из несимметричных ЧАС на отрицательно заряженном электроде или на поверхности с отрицательно заряженными группами. Можно предположить, что на положительно заряженном электроде первый слой будет состоять из бромид-анионов. Для электрода при нулевом

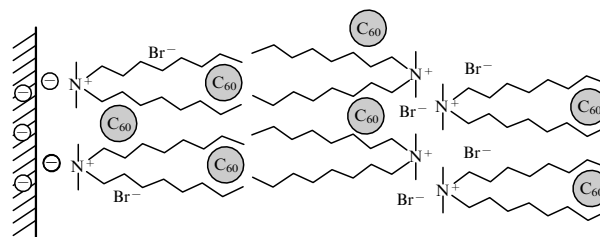


Рис. 8. Схематичное изображение структуры электроактивных слоев на основе фуллерена и несимметричных тетраалкиламмониевых солей.⁶⁰

заряде наиболее вероятен первый слой, включающий молекулы фуллерена.

Перечислим особенности электрохимического поведения C_{60} в матрице несимметричных ЧАС.

1. Обратимые и стабильные электрохимические процессы образования одно-, двух-, а иногда и трехзарядных анионов фуллерена. Анион-радикалы фуллерена в пленке ЧАС устойчивы, что не характерно для частицы $[C_{60}]^{\cdot-}$ в водных растворах. Образование анион-радикала фуллерена подтверждено спектроскопическими методами.⁶⁶

2. Значительное положительное смещение (по сравнению с растворами) потенциалов восстановления фуллерена, обусловленное связыванием образующихся анионов фуллерена с катионами матрицы. На это указывает утрата способности фуллерена к восстановлению при замене катионного липида на анионный или цвиттер-ионный в выбранных экспериментальных условиях.⁶⁸ Присутствие ЧАС, вероятно, предотвращает образование фазы кристаллического фуллерена при высыхании раствора, взятого для приготовления покрытия, и при формировании пленки на поверхности электрода. При этом за счет длинных алкильных заместителей катиона создается микроокружение для C_{60} , способствующее протеканию обратимых электрохимических процессов.

3. Как правило, в липидных пленках с внедренным фуллереном для сохранения электронейтральности объема пленки при восстановлении C_{60} происходит выход анионов солевой матрицы, а не вход в нее катионов фоновой соли.⁶⁶

4. Скорость редокс-превращений фуллерена в достаточно толстой пленке контролируется диффузией в ней ионов, что следует из степенной зависимости величины тока от скорости сканирования потенциала. Однако при очень низких скоростях такая зависимость приобретает линейный характер, и в превращениях участвует большая часть находящегося в пленке фуллерена.

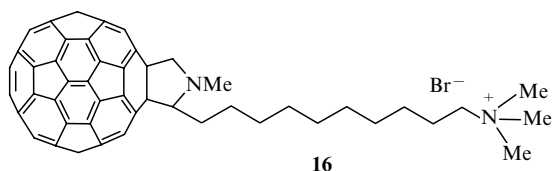
5. Наличие фазового перехода между твердым и жидкокристаллическим состояниями — одно из фундаментальных свойств липидных мембран. Изучение спектров ЯМР ^{13}C некоторых высших гомологов бромидов тетраалкиламмония $(n-C_nH_{2n+1})_4NBr$ ($n = 8, 10, 12, 18$) в широком температурном интервале, включающем все фазовые переходы, показало,⁶⁹ что конформационные изменения, ведущие к разупорядочению и движению в кристалле, начинаются (последовательно или ступенчато) с концевой метильной группы алкильной цепи (см. также работу⁷⁰). При температурах ниже температуры фазового перехода жесткая конформация алкильных цепей в катионе ЧАС препятствует диффузии C_{60} , и композиция фуллерен — ЧАС становится электрохимически малоактивной. В то же время при темпе-

[†] Роли ПАВ в электрохимии посвящены, например, работы^{62,63}.

ратуре выше температуры фазового перехода наблюдаются два или три обратимых редокс-превращения фуллерена. Фуллерен, введенный в матрицу искусственного липида $(n\text{-C}_{14}\text{H}_{29})_2\text{Me}_2\text{N}^+\text{PSS}^-$, как уже упоминалось, не нарушает характерной структуры бислоевой мембраны, поскольку фазовый переход и для аммониевой соли, и для композиции $\text{C}_{60}-(n\text{-C}_{14}\text{H}_{29})_2\text{Me}_2\text{N}^+\text{PSS}^-$ происходит при температуре $\sim 27^\circ\text{C}$.

Изменения, происходящие с пленкой C_{70} -дидодецилдиметиламмонийбромид в процессе ее приготовления и восстановления в водном растворе, изучены в работе⁷¹. Авторы приводят спектральные доказательства протекания химического и обратимого электрохимического восстановления фуллерена C_{70} в липидной пленке^{66,71} с образованием анионных форм, как и в случае композиции C_{60} -тетраоктил-аммонийбромид (ТОАБ).⁷²

В отличие от пленки C_{60} , не восстанавливающейся в водном растворе KCl на пиролитическом графите в интервале потенциалов $-1.0 \div 0$ В, на ЦВА литого покрытия из фуллеренопирролидина **16**[‡] присутствует, хотя и уширенный, пик, отвечающий восстановлению фуллеренового фрагмента (при $-0.5 \div -0.6$ В, нас.к.э.) до анион-радикала.⁷³



Последующее циклирование приводит к уменьшению тока. Форма ЦВА позволила авторам работы⁷⁴ высказать предположение о неомогенности пленки соединения **16**, связанной в том числе с набором структур, в основе которых, согласно данным рентгеновской дифракции, лежит бислой (рис. 9). Замена электролита KCl на хлориды тетраэтил-, тетрапропил- и особенно тетрабутиламмония способствовала протеканию редокс-процессов в пленке. Данный эффект вызван, вероятно, ростом константы связывания (как и при электрохимических реакциях липидоподобных фуллеренов^{45,46}) катиона электролита с образующимся при восстановлении анионом соединения **16** и изменением в результате этого структуры пленки.⁷⁴

Редокс-свойства фуллеренопирролидина **16**, внедренного в матрицу катионного липида (например, композиции **16**– $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{MeN}^+\text{Br}^-$), аналогичны электрохимическим свойствам пленки C_{60} , внедренного в эту же матрицу (см. выше). В то же время первый потенциал восстановления соединения **16** сдвигается в катодную область при использовании в качестве матрицы цвиттер-ионного (например, диолеилфосфатидилхолина) и, в особенности, отрицательно заряженного липида (дидодецилфосфата). Так, катодное смещение первого и второго потенциалов восстановления составляло соответственно 0.3 и 0.26 В для соединения **16** в случае композиции **16**–цвиттер-ионный липид относительно потенциалов для композиции **16**– $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_3\text{MeN}^+\text{Br}^-$. Восстановленное покрытие в случае композиции **16**–дидодецилфосфат было крайне нестабильным. Анализ поведения

‡ Соединение **16** представляет собой фуллеренсодержащее производное ЧАС и обладает гидрофильными свойствами из-за присутствия катионной аммонийной группы. Это обстоятельство и обуславливает его восстановление в литой пленке в водном растворе при меньших (по сравнению с C_{60} (см.²⁶)) отрицательных потенциалах.

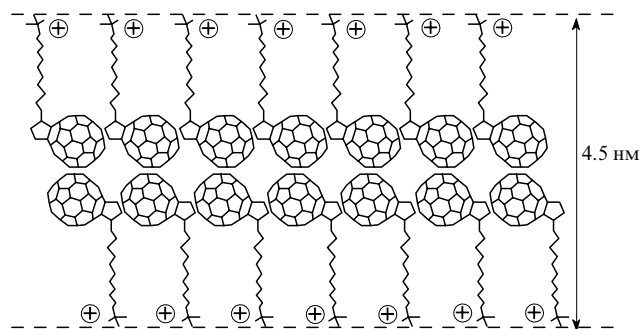


Рис. 9. Схематическое изображение бислоя для соединения **16**.⁷²

соединения **16** показал важность взаимодействия его восстановленных форм с катионом фонового электролита в случае цвиттер-ионного или отрицательно заряженного липида.^{73,74}

Таким образом, алкиламмонийная группа адденда в фуллерене **16**, по-видимому, не принимает прямого участия в стабилизации восстановленных форм соединения. Ее влияние на редокс-процессы, протекающие в пленке, проявляется в повышении полярности покрытия за счет его солеобразной природы, что облегчает вхождение молекул среды и катионов электролита в пленку при ее электрохимическом допировании в водном растворе. Наблюдаемая зависимость направления редокс-процесса от структуры катиона электролита подтверждает этот вывод. Известно также, что природа противоиона в фуллеренопирролидине с положительно заряженной аммонийной группой на коротком спейсере оказывает критическую для морфологии материала.⁷⁵

Электрохимические свойства внедренного фуллерена не зависят от метода приготовления пленок с использованием ЧАС в качестве матрицы. Например, стабильный ленгмюровский монослой, состоящий из фуллерена C_{60} (или C_{70}) и искусственного липида, получали на границе раздела воздух–вода и переносили на электрод из пиролитического графита как пленку Ленгмюра–Блоджетт.^{68,76} Показано, что и в такой пленке электрохимическое восстановление фуллерена в водном растворе возможно только в присутствии катионного компонента. Пленка оказалась стабильной при циклировании первого потенциала восстановления C_{60} , но в ходе дальнейшего восстановления фуллерена отслаивалась.

2. Высшие фуллерены, эндометаллофуллерены и металлокомплексы в липидных пленках

Обратимые редокс-превращения фуллеренов, введенных в матрицу ЧАС, характерны не только для фуллеренов C_{60} и C_{70} , но и для высших фуллеренов и эндометаллофуллеренов. Например, [84]фуллерен восстанавливается с образованием многозарядных анионов.⁷⁷ В водных растворах изучены электрохимические свойства электродов, модифицированных пленками эндометаллофуллерена $\text{La}@\text{C}_{82}$ или $\text{La}@\text{C}_{82}$, внедренного в матрицу искусственного липида — бромид тридодецилметиламмония.⁷⁸ Редокс-превращения $\text{La}@\text{C}_{82}$, как и в случае C_{60} или C_{70} , происходят только в присутствии матрицы ЧАС. Так, на электроде, покрытом пленкой $\text{La}@\text{C}_{82}$ –тридодецилметиламмонийбромид, наблюдаются пики восстановления при -0.28 , -0.69 и -1.0 В (относительно нас.к.э.), относящиеся к аниону, дианиону и три-

аниону эндометаллофуллера соответственно. Внедренный в липидную пленку, нанесенную на электрод, $\text{La}@\text{C}_{82}$ достаточно стабилен на воздухе.

Поскольку потенциал окисления низших фуллеренов (и, соответственно, пленок на их основе) очень высокий, для них более характерны электровосстановительные свойства, а не электроокислительные. В случае эндометаллофуллеренов появляется возможность их окисления в пленке. Так, на ЦВА (электрод — стеклоуглерод, золото или ИТО; водный раствор) эндометаллофуллера $\text{Dy}@\text{C}_{82}$, внедренного в пленку катионного липида (бромид дидодецилдиметиламмония), наблюдаются четыре пары обратимых редокс-пиков. Одна пара ($E_{1/2}^1 = 0.471$ В) соответствует процессу окисления и три — процессу восстановления ($E_{1/2}^2 = 0.234$ В, $E_{1/2}^3 = -0.405$ В и $E_{1/2}^4 = -1.08$ В).^{79, 80} Следует отметить, что $\text{Dy}@\text{C}_{82}$, его анион, а также ди- и трианионы в липидной пленке устойчивы к действию кислорода и воды, но дальнейшее восстановление сопровождается химическими реакциями. В идентичных условиях анион $[\text{Dy}@\text{C}_{82}]^-$ оказался стабильнее катиона $[\text{Dy}@\text{C}_{82}]^+$. При восстановлении $\text{Dy}@\text{C}_{82}$ в матрице катионного типа его анионы связываются с катионом матрицы (например, с $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_2\text{Me}_2\text{N}^+$), а при окислении анион фонового электролита внедряется в покрытие для компенсации заряда.

Редокс-превращения $\text{Dy}@\text{C}_{82}$ изучены с использованием спектрофотометрии в ближней ИК-области. Поведение электрода, модифицированного эндометаллофуллереном $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ в матрице катионного липида, подобно поведению электродов, модифицированных другими эндометаллофуллеренами; в частности, он стабилен в водном растворе. В интервале потенциалов от 0.6 до -1.0 В наблюдаются процессы окисления и восстановления металлофуллера $\text{Gd}@\text{C}_{82}$. Скорость переноса электрона в восстановительных превращениях с участием $\text{Gd}@\text{C}_{82}$ повышается благодаря присутствию липидной матрицы.⁸¹

Рассматриваемый подход — введение электроактивного вещества в матрицу ПАВ — распространен и на металлокомплексы. На пиролитическом графите, модифицированном пленками комплекс рутения — ПАВ (ПАВ — аммониевые соли с длинными алкильными цепями, например искусственный липид $(n\text{-C}_{14}\text{H}_{29})_2\text{Me}_2\text{N}^+\text{PSS}^-$), изучено электрохимическое поведение иона рутения в водном растворе.⁸² Как и в случае фуллера^{65, 66, 72} или его производных,²⁶ роль матрицы ЧАС заключается в создании необходимого микроокружения для электроактивного вещества — комплекса металла.⁸² Степень связывания восстановленных форм металлокомплекса с катионом матрицы и в этом случае влияет на его электрохимические свойства. Это позволяет наблюдать редокс-процессы, которые не протекают в неводных растворах или в водных средах для пленок без липидного катиона. На электрохимические реакции комплексов рутения в матрице ЧАС и взаимодействие их с оксидом углерода, как и случае пленки фуллерен — липид, влияет фазовый переход в липидной пленке.⁸³ Композиция комплекс рутения — липид может быть использована в качестве модели для разработки каталитически активных материалов и газовых сенсоров.

При восстановлении комплексов лютеция $[(n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{S})_8\text{Pc}]_2\text{Lu}$ и $[(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_4\text{Pc}]_2\text{Lu}$ (Pc — фталоцианин), внедренных в катионную матрицу тетраоктилфосфонийбромида, показано, что ступенчатое присоединение электронов к металлофталоцианинам сопровождается увеличением числа связанных с ними катионов матрицы. Соотношение изменяется от 1 : 1 (для однозарядных анионных производ-

ных фталоцианина) до 1 : 5 (для пятизарядных — $[(n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{S})_8\text{Pc}]_2\text{Lu}^{5-}$ или $[(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S})_4\text{Pc}]_2\text{Lu}^{5-}$). Это доказывает, что в ходе восстановления металлофталоцианинов, внедренных в матрицу $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_4\text{P}^+\text{Br}^-$, образующиеся анионы связываются с катионами фосфония. Именно это связывание, как и в случае фуллеренов, ответственно за наблюдаемый положительный сдвиг значений потенциалов восстановления по сравнению со значениями последних в электродной реакции в неводных растворах.^{84, 85}

3. Фуллерены в пленках бромидов тетраоктиламмония и фосфония

При электрохимическом восстановлении фуллера в водном растворе в качестве матриц изучены также симметричные четвертичные аммонийные соли с алкильными группами, в которых число углеродных атомов составляет от 5 до 8, а также 10, 12 и 16.^{66, 72, 86} Матрица катионного типа приобретает функциональные свойства липидной пленки только при наличии в каждом алкильном остатке не менее семи атомов углерода.⁶⁶ В этом случае в ней обратимо осуществляется до трех ступеней восстановления иммобилизованного фуллера, причем образование моно- и дианионов подтверждено спектроскопическими методами.⁷² В качестве матриц обычно используют бромиды четвертичных аммониевых солей (чаще всего бромид тетраоктиламмония) и бромид тетраоктилфосфония.⁸⁶ Электрохимическое поведение C_{60} в этих двух матрицах практически идентично, хотя ТОАБ имеет кристаллическую структуру, а соль фосфония дает гелеобразную фазу. Общие закономерности поведения C_{60} в матрицах симметричных ЧАС аналогичны таковым для матриц несимметричных ЧАС с очень длинными алкильными заместителями (см. выше). В отсутствие ТОАБ восстановления C_{60} в доступном для водных растворов интервале потенциалов не происходит.⁷²

На рис. 10 приведены ЦВА для $[\text{C}_{60}]$ фуллера в пленке ТОАБ. В 0.5 М водном растворе KCl фуллерен C_{60} подвергается двум обратимым редокс-переходам.^{26, 66, 72} В пленке ТОАБ при скоростях сканирования потенциала 0.05–1.0 В · с⁻¹ процесс восстановления фуллера контролируется диффузией, а при скоростях < 0.01 В · с⁻¹ токи про-

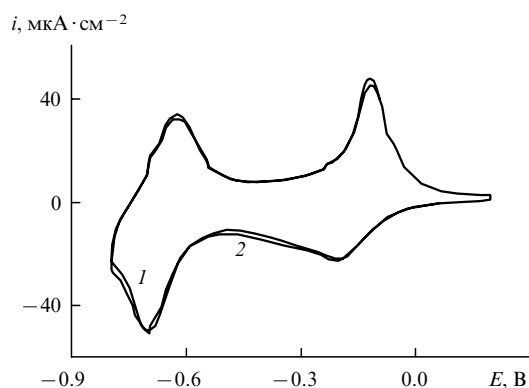
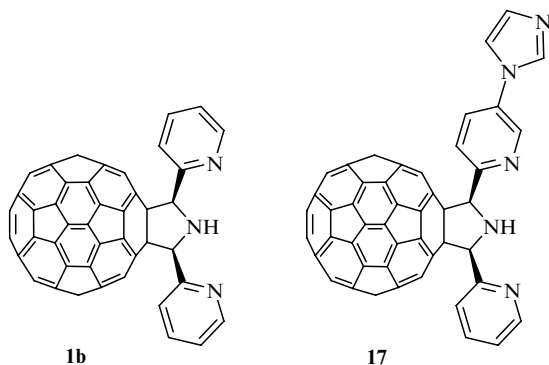


Рис. 10. Циклические вольтамперограммы, полученные на пленке фуллера C_{60} (кривые 1 и 2 обозначают 3-й и 6-й циклы) в 0.5 М водном растворе KCl при сканировании потенциала со скоростью 0.1 В · с⁻¹.

Соединение иммобилизовано в солевой матрице ТОАБ (соль : $\text{C}_{60} = 10 : 1$), рабочий электрод — ИТО, электрод сравнения — водный нас.к.э.^{26, 32}

порциональны скорости сканирования. В последнем случае, когда «работает» весь объем пленки, фуллерен электроактивен на 97%.⁸⁶ В липидных пленках с внедренным фуллереном электронейтральность покрытия при восстановлении C_{60} поддерживается тем, что анионы ЧАС покидают солевую матрицу.^{66, 72} Наличие предпика в первом цикле восстановления C_{60} указывает на структурные изменения в пленке C_{60} –ТОАБ,⁷² которые могут происходить в результате удаления растворителя, захваченного пленкой в ходе ее приготовления, формирования ионных пар между катионом липида и анионными формами фуллерена, а также частичного обмена анионов в пленке.

Электрохимические превращения для фуллеренопирролидинов в солевых матрицах аналогичны превращениям C_{60} ; в частности, для соединений **1a,b** наблюдаются две ступени восстановления–окисления. Однако, в отличие от покрытий с фуллереном, пленки **1b**–ТОАБ при циклировании постепенно теряют редокс-активность (рис. 11). Еще быстрее этот процесс происходит для соединения **17**.



Возможными причинами такого падения активности могут быть растворение восстановленного покрытия (переход в раствор анион-радикала и двухзарядного аниона соединений **1a,b** и **17**), а также снижение степени стабилизации пиридилзамещенных фуллеренопирролидинов в солевой матрице, например, из-за наличия пространственных затруднений и электронного влияния со стороны аддендов.

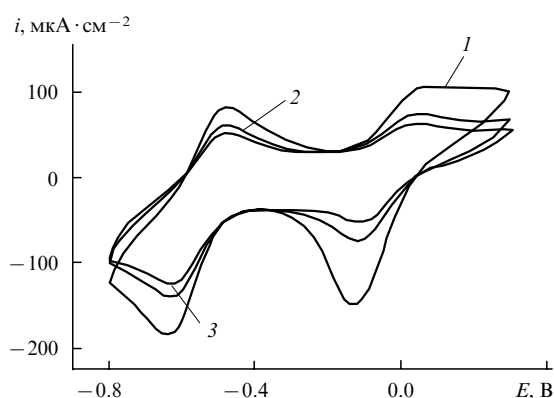
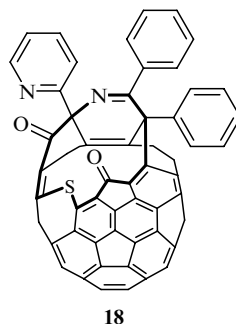


Рис. 11. Циклические вольтамперограммы, полученные на пленке фуллеренопирролидина **1a** (кривые 1–3 обозначают соответствующие циклы) в 0.5 М водном растворе KCl при сканировании потенциала со скоростью $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$. Соединение иммобилизовано в солевой матрице ТОАБ (соль : **1a** = 10 : 1), рабочий электрод — ИТО, электрод сравнения — водный нас.к.э.³²

По-видимому, со стерической доступностью атома азота в адденде и увеличением объема (молекулярной массы) адденда (переход от соединений **1** к соединению **17**) стабильность восстановленных форм фуллеренопирролидинов уменьшается.

Электрохимические свойства замещенного фуллероида **18** с «открытой» структурой изучены как в фазовой пленке, так и в матрице ТОАБ.⁸⁷ Как и в предыдущих случаях, катионная матрица играет определяющую роль в обратимом восстановлении этого соединения. Первые потенциалы восстановления соединения **18** были близки к формальным потенциалам восстановления C_{60} в матрице ТОАБ.⁷² Однако по сравнению с [60]фуллереном анион-радикал и дианион соединения **18** оказались менее стабильными. По своему электрохимическому поведению соединение **18** ближе к пиридилзамещенным фуллеренопирролидинам **1a,b**.



Для лучшего понимания липидоподобной функции симметричных катионов ЧАС необходимо изучить способы их упаковки. Кристаллические структуры тетраалкиламмоний- и тетраалкилфосфонийгалогенидов с четырьмя одинаковыми *n*-алкильными группами, содержащими от 10 до 18 атомов углерода, приведены в работе⁸⁸. На основании данных о кристаллической структуре таких солей и молекулярного моделирования сделан вывод о том, что в зависимости от длины алкильных групп реализуется различная конформация катиона: с попарно ассоциированными («бидиальная» конформация) или отдельно расположенными («тетрадиальная» конформация) алкильными цепями (рис. 12). В обоих случаях первые атомы углерода алкильных

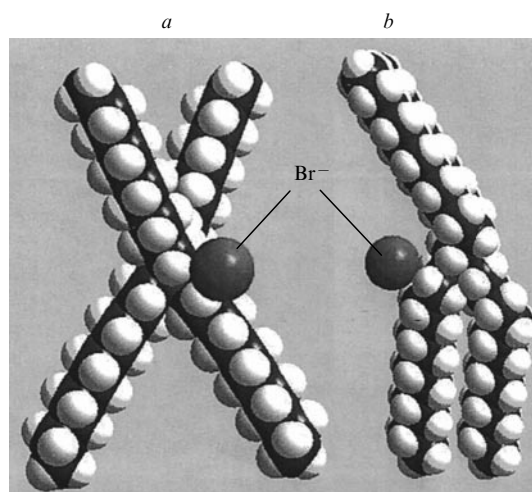


Рис. 12. Молекулярные структуры $(n\text{-C}_{10}\text{H}_{21})_4\text{PBr}$ (a) и $(n\text{-C}_{12}\text{H}_{25})_4\text{NBr}$ (b).⁸⁶

цепей формируют тетраэдрическое окружение вокруг атома азота катиона. Переход между этими формами симметричных ЧАС происходит, когда выигрыш энергии ассоциации двух алкильных остатков (как в упаковке парафинов) превышает затраты энергии на точечное нарушение зигзагообразной структуры одного из алкильных заместителей. Эта ситуация реализуется, если число углеродных атомов в цепочке достигает 12; например, ТОАБ существует в тетра-радиальной форме.

С позиций теории ЖМКО большие липофильные четвертичные катионы являются «мягкими» кислотами. В результате они могут образовывать ионные пары с наиболее «мягкими» анионами. Так, симметричный катион тетраалкиламмония $(n-C_nH_{2n+1})_4N^+$ в ксилоле существует в виде ионной пары $(n-C_nH_{2n+1})_4N^+ \cdots X^-$, которая частично димеризуется с образованием $\{(n-C_nH_{2n+1})_4N^+ \cdots X^-\}_2$.⁸⁹ Димеризация такой пары наблюдается и в других растворителях с низкой диэлектрической постоянной. При концентрации ТОАБ $> 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$ этот процесс является основным. Неорганические анионы X^- в димерной ионной паре окружены алкильными группами катиона.⁹⁰ Эти данные были использованы нами при создании модели структуры пленки ТОАБ с внедренным фуллереном.

В оптических спектрах пленок соединения **1a** и композиции **1a**–ТОАБ (1:10) на кварце присутствуют полосы при 223, 267, 336 нм и 215, 260, 329 нм соответственно.³² По поглощению в области 400 нм можно судить как о типе присоединения аддендов к C_{60} , так и об агрегатном состоянии фуллерена.^{39,91} Из рис. 13 видно, что в спектрах пленок соединения **1a** и композиции **1a**–ТОАБ отсутствует характерная для фуллеренопирролидинов полоса при 430 нм. Вероятно, это связано с ее уширением, причиной которого может быть неоднородность окружения, и указывает на наличие взаимодействия между фуллереновыми фрагментами соседних молекул. Аналогичная картина характерна и для пленок других соединений фуллерена. Понижение объемной молярной концентрации фуллерена в случае композиции **1a**–ТОАБ и способность молекул фуллеренов концентрировать вокруг себя гидрофобные участки матрицы уменьшают агрегацию электроактивного вещества и способствуют его более равномерному распределению в объеме пленки. Это и

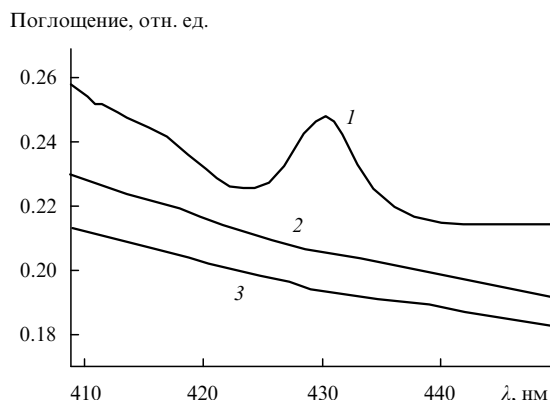


Рис. 13. Спектры поглощения соединения **1b** в растворе в CH_2Cl_2 (1) и пленок на кварце соединения **1a** (2) и его композиции с ТОАБ (3).³² Концентрация соединения **1b** равна $2 \cdot 10^{-5}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$, соотношение **1a** : ТОАБ = 1:10.

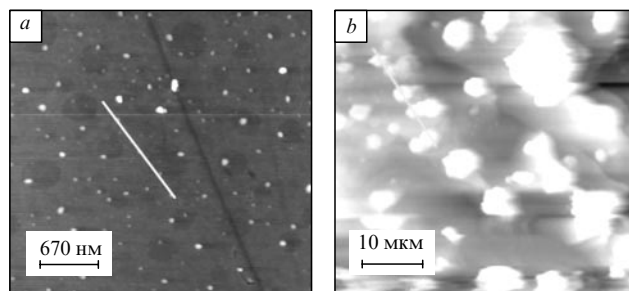


Рис. 14. АСМ-Изображения поверхности нанесенных на ИТО покрытий ТОАБ (a) и композиции C_{60} – ТОАБ (b).

отражается в положении полос поглощения в спектрах покрытий на основе соединения **1a** и композиции **1a**–ТОАБ.

Согласно дифракционным данным, на рентгенограмме покрытия из соединения **1a** присутствует широкий пик, соответствующий межплоскостному расстоянию 4.149 Å.³² Он, в соответствии с данными для других производных C_{60} ,⁹² приписан аморфной фазе. Межплоскостные расстояния 9.408, 6.259, 4.695 и 3.754 Å для ТОАБ в покрытии **1a**–ТОАБ (1:10) практически соответствуют их положению на дифрактограмме индивидуальной соли. Это свидетельствует о сохранении структуры ТОАБ в пленке, которая, в соответствии с выводами работ^{93,94}, близка к слоистой. Сохранение структуры является общим свойством матриц на основе четвертичных аммониевых солей.⁶⁷

Как упоминалось выше, в случае литых пленок C_{60} покрытие является мелкодисперсным и плотноупакованным. Из рис. 7 и 14 видно, как меняется поверхность пленок индивидуальных фуллеренов и ТОАБ в результате введения C_{60} в матрицу бромид тетраоктиламмония (фуллерен : ТОАБ = 1:10).³²

Возникает вопрос о том, насколько важна слоистая структура ониевой соли для обратимого функционирования электроактивного покрытия на основе фуллерена в водном растворе? Структура фуллерида $(Ph_4P)_2C_{60}Br$ стабилизируется за счет взаимодействия между р-орбиталями атомов углерода при двойных связях фуллерена и соответственно ориентированных бензольных колец катиона.⁹⁵ Полезно провести сравнение двух нанесенных на электрод композиций — ТОАБ–фуллерен и бромид тетрафенилфосфония–фуллерен — в редокс-превращениях C_{60} , а именно, участие СН/π- (см. ниже) и π–π-взаимодействий в организации электроактивного слоя и его функционировании в случае ТОАБ и PPh_4Br соответственно. На ЦВА пленок фуллерена C_{60} , иммобилизованного в матрице бромид тетрафенилфосфония, полученных в 0.5 М водных растворах KCl, обнаружен один практически необратимый редокс-переход.³² Методика измерений включала регистрацию 1-го и 2-го циклов, затем 10 циклов пропускали и регистрировали 13-й цикл (рис. 15).

При значительном увеличении скорости развертки потенциала на анодном участке ЦВА появляется возможность зафиксировать окисление анион-радикала C_{60} (рис. 16). Первый редокс-переход фуллерена C_{60} (по данным измерений с разными скоростями для катодных и анодных участков) в матрице PPh_4Br происходил при формальном потенциале $-0.53 \div -0.55$ В, заметно смещенным в катодную область по сравнению с аналогичным переходом C_{60} в матрице ТОАБ ($E_f = -0.16$ В (нас.к.э)). Тем не менее фуллерен в матрице PPh_4Br диспергирован, что следует из сравнения формальных потенциалов композиции C_{60} – PPh_4Br с потенциалом

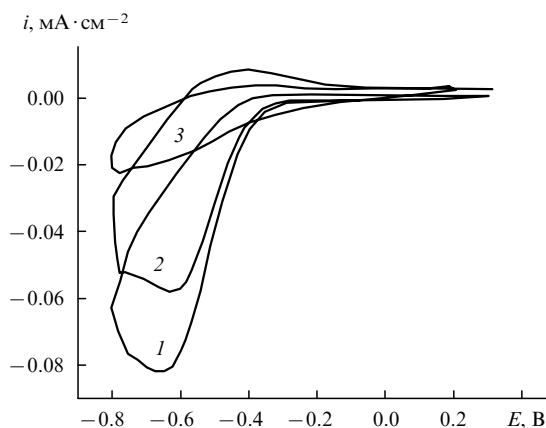


Рис. 15. Циклические вольтамперограммы, полученные на отлитой пленке C_{60} -Ph₄PVB в 0.5 М водном растворе KCl при сканировании потенциала со скоростью $0.1 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$.³² $S_{\text{эл}} = 1 \text{ см}^2$, рабочий электрод — ИТО.

восстановления для натертой пленки C_{60} ($E \sim -1.2 \text{ В}$). Поэтому наблюдаемые различия в редокс-свойствах C_{60} , внедренного в пленку тетрафенилфосфонийбромида или ТОАБ (либо тетраоктилфосфонийбромида⁸⁶), демонстрируют важную роль слоистой структуры матрицы ТОАБ в осуществлении обратимых электрохимических процессов с участием фуллерена в водном растворе.

Механизм восстановления фуллерена в липидной пленке катионного типа отличается от механизма для электродов, модифицированных пленками из чистого фуллерена и липидоподобного производного фуллерена **16**. Для последнего катион электролита регулирует потенциалы восстановления фуллерена,^{27, 74} а в случае электрода с внедренным в катионную липидную матрицу фуллереном процесс регулируется анионом электролита.^{66, 72} Так, в рентгенофотоэлектронных спектрах фуллерена, восстановленного в матрице дидодецилдиметиламмонийбромида в 0.5 М водном растворе KCl, в покрытии присутствовал пик с энергией связи ($E_{\text{св}}$), характер-

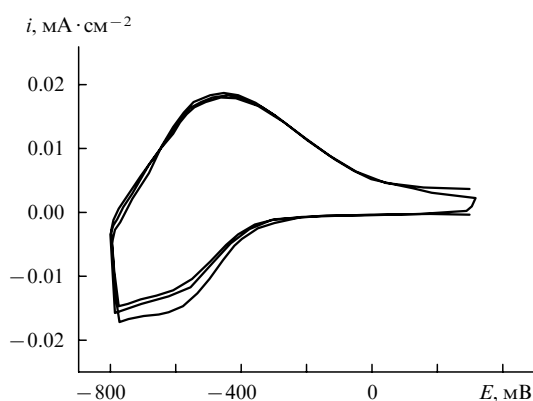


Рис. 16. Циклические вольтамперограммы, полученные на отлитой пленке C_{60} -Ph₄PVB (рабочий электрод ИТО, площадь 1 см^2) в 0.5 М водном растворе KCl при сканировании потенциала со скоростями 0.05 и $0.4 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$ в катодной и анодной областях соответственно.³² $S_{\text{эл}} = 1 \text{ см}^2$, рабочий электрод — ИТО, электрод сравнения — водный нас.к.э.

ной для атома хлора, в то время как пик с $E_{\text{св}}$ для атома калия в спектре отсутствовал. Это означает, что присутствующий в пленке катион тетраалкиламмония является противоионом для анион-радикала и дианиона фуллерена, а процесс восстановления фуллерена сопровождается обменом анионов между покрытием и раствором.⁹⁶

IV. Роль нековалентных взаимодействий

В случае композиций фуллерен-катионный липид (четвертичные аммониевые соли) следует говорить о самоорганизации компонентов покрытия. Это спонтанный процесс, который протекает с выигрышем свободной энергии и осуществляется за счет универсальных дисперсионных, поляризационных и индукционных сил, а также специфического нековалентного взаимодействия. К последнему относятся СН/ π - ($\text{см.}^{\S}$) и π - π -взаимодействия. Хотя образующиеся связи и слабы (0.2 – $2.5 \text{ ккал} \cdot \text{моль}^{-1}$ в случае СН/ π -взаимодействий⁹⁷), они дают дополнительный вклад в энергию самоорганизации, в особенности в сочетании с другими межмолекулярными взаимодействиями, что, по-видимому, имеет значение для функционирования системы. При переносе электрона на молекулу фуллерена возможно усиление таких взаимодействий.

Действительно, в фуллеридных комплексах по сравнению с фуллереновыми наблюдаются более короткие СН/ π -контакты.⁹⁸ При восстановлении липидоподобных соединений фуллеренов в пленке взаимодействие, ведущее к их связыванию с входящим из раствора катионом, зависит от энергии гидратации последнего и может включать электростатическое взаимодействие между образующимся анионом фуллерена и алкильными цепями катиона Alk_4N^+ , входящего в покрытие.⁴⁶ При иерархической организации производного фуллерена **13a** образуются супрамолекулярные ансамбли с 1D-, 2D- и 3D-архитектурой. Как и в случае сверхгидрофобных материалов на основе других производных фуллерена (например, в случае соединения **13b** с тремя эйкозилоксиалифатическими группами), это связано с π - π - и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями фуллереновых фрагментов молекулы и асимметричных алкильных цепей соответственно.⁵¹ Степень взаимодействия фуллереновых фрагментов с алкильными группами адденда зависит от окружения. Процессом самоорганизации и агрегации производных фуллерена можно руководить, подбирая системы растворителей.⁹⁹

В супрамолекулярной химии фуллерена наряду с ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями важную роль играют и водородные СН/ π -связи.⁹⁸ Анализ структурных данных молекулярных комплексов фуллерена показал, что алифатические группы и ароматические фрагменты взаимодействуют со сферической молекулой фуллерена как СН-доноры. Частоты С-Н-связей триптицена (ТПЦ) в комплексе ТПЦ- C_{60} чувствительны к координации ТПЦ с фуллереном.¹⁰⁰ При этом наблюдается смещение на $\sim 6 \text{ см}^{-1}$ валентных колебаний связей С-Н_{аром} в области 3000 – 3100 см^{-1} и на 20 см^{-1} — колебаний третичных связей С-Н_{алиф} в области 2950 – 2980 см^{-1} . При совместном осаждении фуллерена C_{60} и 1,3,5,7-тетрафениладамантана (ТФА) на поверхности золота образуются наноструктуры, в которых каждая молекула C_{60} окружена тремя молекулами

[§] СН/ π -Взаимодействия — это водородная связь «мягкой» СН-кислоты с «мягким» основанием (π -системой).⁹⁷

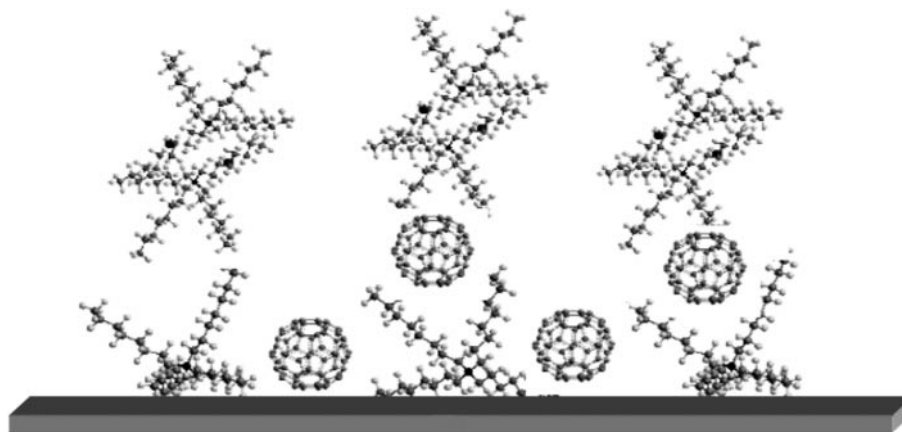


Рис. 17. Схематическое изображение молекулярной организации полислоистого покрытия C_{60} –ТОАБ.

ТФА.¹⁰¹ Роль ТФА двоякая: с одной стороны, он способствует уменьшению взаимодействия C_{60} –металл, с другой — стабилизирует C_{60} в наноструктурах. Наблюдаемая стабилизация является результатом выигрыша в энергии за счет межмолекулярных локальных взаимодействий.

Прямые доказательства взаимодействия алкильных цепей ТОАБ с молекулой C_{60} в пленке пока не получены, но косвенные свидетельства такой возможности имеются. Прежде всего, это обратимость редокс-превращений фуллерена в матрице ТОАБ в водном растворе,^{26, 66, 72} которая невозможна без формирования специфического микроокружения молекул фуллерена в пленке. О такой возможности свидетельствуют наблюдаемое разделение пучков углеродных нанотрубок в присутствии ТОАБ и стабилизация образовавшейся суспензии (по сравнению с агрегацией и осаждением в полярных растворителях), которые трудно объяснить иначе, как связыванием ТОАБ с поверхностью нанотрубок за счет гидрофобных взаимодействий.¹⁰² Различие положений полос в спектрах поглощения литых пленок индивидуальных фуллеренов и покрытий фуллерен–ТОАБ также указывает на диспергирование фуллерена в твердой матрице в результате взаимодействия с гидрофобными участками последней.³² Наконец, участие C_{60} в переносе электрона через бислойные мембраны возможно только при его растворении в гидрофобном слое мембраны.¹¹ Все эти обстоятельства указывают на участие нековалентных, в частности СН/ π -взаимодействий, в структурной организации покрытия фуллерен–липид (ТОАБ) и позволяют предложить модель твердого полислоистого покрытия, показанную на рис. 17.

1. Взаимодействие фуллерена с молекулами окружения в композиции C_{60} –ТОАБ

Наши расчеты, выполненные методом неэмпирического функционала плотности РВЕ¹⁰³ с использованием расширенного базиса для SBK-псевдопотенциала¹⁰⁴ с помощью программы ПРИРОДА¹⁰⁵ (для этих вычислений использовались ресурсы Межведомственного вычислительного центра РАН), позволили получить информацию об энергии и структурных проявлениях взаимодействия фуллерена с молекулами окружения. В качестве примера на рис. 18 приведена структура комплекса $\{[C_{60}]^{-\bullet}(n-C_8H_{17})_4N^+\}$. Такой комплекс может присутствовать в пограничном с водной фазой слое липида, поскольку при восстановлении фуллерена в матрице ТОАБ

анион Bg^- переходит в раствор. Видно, что в этом комплексе реализуются три достаточно коротких контакта (порядка 2.77–2.81 Å) между атомами углерода фуллерена и атомами Н алкильных заместителей. Эти контакты являются вынужденными из-за сильных кулоновских взаимодействий ионов противоположного знака. Интересно, что значение энергии взаимодействия, равное 43.2 ккал·моль⁻¹, довольно точно совпадает с его формальной оценкой по кулоновскому закону (42.7 ккал·моль⁻¹) для расстояния в 7.76 Å между центром фуллерена и атомом азота катиона тетраоктиламмония в этом комплексе. Ясно, что это совпадение является случайным, поскольку помимо кулоновских взаимодействий в системе реализуются и другие взаимодействия. Так, имеет место заметный эффект поляризации иона $[C_{60}]^{-\bullet}$ под действием электрического поля катиона $(n-C_8H_{17})_4N^+$, в результате которого электронная плотность на тех атомах углерода молекулы фуллерена, которые более всего приближены к атому N — центру распределения положительного заряда, — увеличивается. Одновременно часть электронной плотности (0.13 e) переносится с анион-радикала $[C_{60}]^{-\bullet}$ на катион тетраоктиламмония. При этом оказывается, что увеличение электронной плотности на каждом из двух атомов Н, находящихся на кратчайших расстояниях до $[C_{60}]^{-\bullet}$ (см. рис. 18),

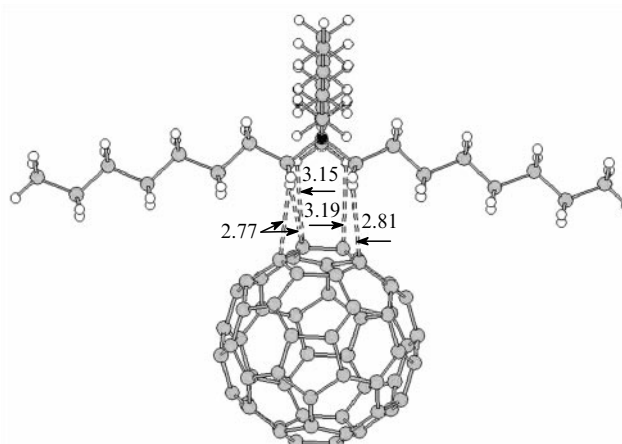


Рис. 18. Структура комплекса $\{[C_{60}]^{-\bullet}(n-C_8H_{17})_4N^+\}$ по данным расчета методом РВЕ/SBK (здесь и на рис. 19 расстояния указаны в Å).

составляет половину этой величины; а на трех атомах С, находящихся в коротких контактах с атомами Н, находится суммарно на 0.15е электронной плотности больше, чем в свободном анионе фуллерена. При указанном перетекании заряда на связи С–Н их длины не меняются в пределах 0.001 Å, равно как и заряды на соответствующих атомах углерода.

Энергия взаимодействия анион-радикала $[C_{60}]^{\cdot-}$ с ионной парой $(n-C_8H_{17})_4N^+ Br^-$ уменьшается до 7.8 ккал·моль⁻¹, а величина контактов $C\cdots H$ при этом увеличивается до 3.20–3.56 Å. Соответственно, перенос электронной плотности уменьшается до 0.05е. В данном случае формальная оценка энергии взаимодействия по закону заряд–диполь $N^+ Br^-$ дает величину 12.8 ккал·моль⁻¹, которая на 5 ккал·моль⁻¹ выше рассчитанной. Это несоответствие связано с различным характером зависимости от расстояния поправок к кулоновскому закону, возникающих за счет поляризационных взаимодействий и эффектов межмолекулярного отталкивания, которые в предыдущем случае примерно компенсировали друг друга. При отсутствии заряда на молекуле C_{60} (композиция C_{60} –ТОАБ до восстановления) энергия ее взаимодействия с $(n-C_8H_{17})_4N^+ Br^-$ уменьшается до типичной величины 4.9 ккал·моль⁻¹ для ван-дер-ваальсовых $C\cdots H$ -контактов длиной 3.72–3.89 Å (принятое значение для CH/π -контактов в супрамолекулярной химии¹⁰⁶), которые растут параллельно с увеличением расстояния между центром фуллерена и атомом N — с 8.21 Å в комплексе $\{[C_{60}]^{\cdot-}-(n-C_8H_{17})_4N^+ Br^-\}$ до 8.71 Å.

При взаимодействии $[C_{60}]^{\cdot-}$ с двумя ионными парами ТОАБ локальный мотив и величины контактов $C\cdots H$ сохраняются. На рис. 19 представлена структура комплекса $\{Br^-(n-C_8H_{17})_2N^+(n-C_8H_{17})_2[C_{60}]^{\cdot-}(n-C_8H_{17})_2N^+(n-C_8H_{17})_2Br^-\}$, которая может реализоваться в объеме пленки при переходе электрона на молекулу фуллерена. Из рисунка следует, что в композициях фуллерен–ЧАС с достаточно длинными ал-

кильными заместителями, линейный размер которых вдвое превосходит по размеру молекулу фуллерена, из-за стерических препятствий $[C_{60}]^{\cdot-}$ способен к взаимодействию лишь с двумя молекулами $(n-C_8H_{17})_4N^+ Br^-$. Суммарная энергия взаимодействия, равная 13.6 ккал·моль⁻¹, примерно в два раза выше, чем энергия взаимодействия анион-радикала с одной ионной парой. Это позволяет сделать вывод, что при отсутствии стерических препятствий более выгодным является окружение фуллерена как можно большим количеством ЧАС. Очевидно, такая возможность возникает при уменьшении длины углеводородных заместителей.

При более полном экранировании C_{60} ионными парами, т.е. при увеличении числа неорганических противоионов, становится весьма вероятным формирование наружного слоя из галогенид-ионов. Это приводит к увеличению расстояния между молекулами фуллерена до таких величин, когда вероятность перескока электрона между ними в ходе редокс-процесса станет крайне малой, что согласуется с отсутствием восстановления фуллерена, внедренного в матрицу ЧАС с числом атомов углерода в алкильной группе < 7 (см.⁶⁶). Для несимметричных тетраалкиламмониевых катионов с двумя длинными и двумя короткими алкильными заместителями при определенных условиях, по-видимому, можно добиться более полного экранирования C_{60} с сохранением достаточно коротких расстояний между молекулами фуллеренов. Вероятно, это одна из причин широкого использования дидодецилдиметиламмонийбромид для иммобилизации фуллерена на поверхности электрода.

На основании проведенных расчетов можно определить изменение сродства к электрону фуллерена C_{60} в окружении тетраалкиламмониевой соли. В присутствии одной и двух ионных пар $(n-C_8H_{17})_4N^+ Br^-$ оно увеличивается на 124 и 334 мэВ соответственно. Эти значения являются разумным вкладом ближайшего окружения в смещение (на ~0.5 В)

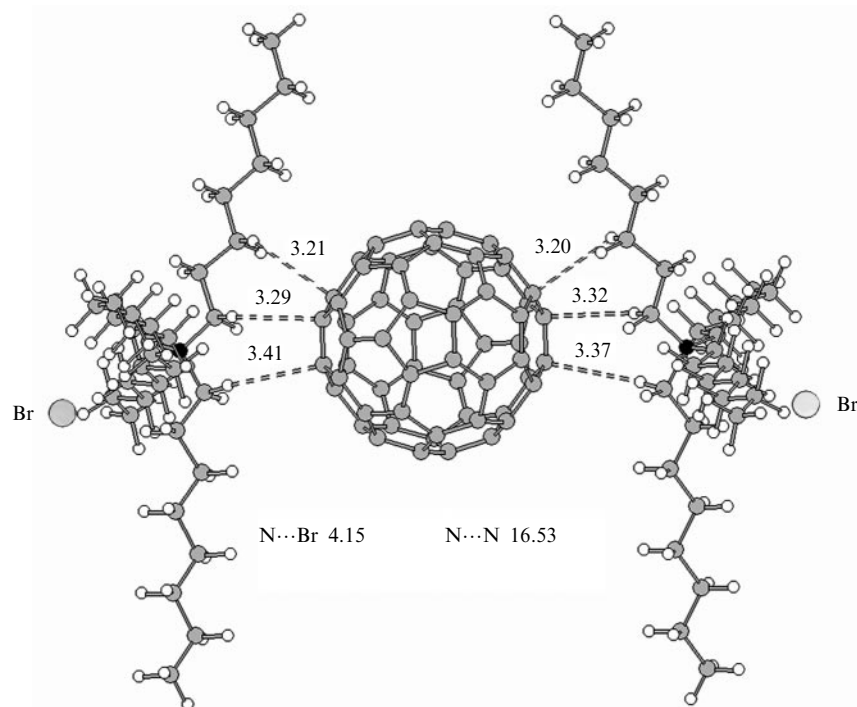


Рис. 19. Структура комплекса $\{Br^-(n-C_8H_{17})_4N^+[C_{60}]^{\cdot-}(n-C_8H_{17})_4N^+ Br^-\}$ по данным расчета методом PBE/SBK.

Таблица 1. Формальные потенциалы редокс-переходов растворов и пленок на основе фуллеренов C₆₀ и **1a,b** (электрод сравнения — Fc/Fc⁺).⁶⁰

Фуллерен	Система	$-E_f^I$, В	$-E_f^{II}$, В
<i>В растворе</i>			
C ₆₀	Bu ₄ ⁿ NBF ₄ –PhMe–DMF	0.87	1.36
1a	Bu ₄ ⁿ NBF ₄ –PhMe–DMF	0.99	1.48
1b	Bu ₄ ⁿ NBF ₄ –PhMe–DMF	1.02	1.51
<i>В матрице ТОАБ</i>			
C ₆₀	KCl–H ₂ O	0.31	0.81
1a	KCl–H ₂ O	0.24	0.79
1b	KCl–H ₂ O	0.17	0.70

редокс-потенциала для композиций фуллерен C₆₀–четвертичные аммониевые соли относительно раствора (табл. 1).

Расстояние между атомами азота двух ионных пар и контакты C...N для комплекса {Br[−]N⁺(n-C₈H₁₇)₄C₆₀·(n-C₈H₁₇)₄N⁺Br[−]} после акцептирования фуллереном электрона уменьшаются на 0.9 и 0.5 Å соответственно. При этом расстояние между центром фуллереновой сферы и атомами азота, равное 8.27 Å, и набор коротких контактов C...N длиной 3.20–3.57 Å практически такие же, как и в аддукте с одной ионной парой. Однако эти изменения геометрии молекулы приводят лишь к незначительному уменьшению (на 65 мэВ) вертикального сродства к электрону по сравнению с адиабатическим. Для обратного процесса отрыва электрона от [C₆₀]^{−•} разница между вертикальной энергией отрыва и адиабатической еще меньше (53 мэВ). Таким образом, эти различия составляют величину порядка kT , и эффекты реорганизации в покрытии не могут существенно снижать скорость электронного переноса. В связи с этим следует отметить, что обратимость редокс-процесса, характеризующаяся разностью потенциалов катодного и анодного пиков ($\Delta E_{c/a}$), заметно ухудшается при переходе от систем C₆₀–солевая матрица и C₆₀–раствор (значения $\Delta E_{c/a}$ составляют 0.08 и 0.06 В соответственно) к системе с натертой пленкой C₆₀ (стеклоуглерод, Bu₄ⁿNBF₄, MeCN), где $\Delta E_{c/a} = 0.73$ В.²⁶

2. Особенности функционирования композиции C₆₀–ТОАБ в ходе электрохимических превращений фуллерена

Электрохимические свойства фуллеренов в натертых покрытиях и в матрицах из бромидов тетраалкиламмониевых солей, например бромида тетраоктиламмония, в водных растворах существенно различаются. Это проявляется в обратимости и высокой стабильности электрохимического процесса и значительном смещении формальных потенциалов катодного допирования к менее отрицательным значениям для фуллерена в матрице.^{26, 66, 72} Подобные эффекты наблюдаются и для иммобилизованных систем других типов. Так, присутствие K⁺ вблизи полости краун-эфира, в которой находится фуллерен, приводит к заметному анодному сдвигу (90 мВ) на первой стадии восстановления C₆₀ → [C₆₀]^{−•}.¹⁰⁷

Различия в конформации алкильных групп ЧАС с длинными углеводородными заместителями и ТОАБ позволяют понять, почему для функционирования покрытия катионного типа с внедренным фуллереном фазовый переход нужен только в первом случае. Конформационная жесткость длинных алкильных цепей катиона при температуре ниже темпе-

ратуры фазового перехода препятствует приближению восстанавливаемого фуллерена к атому азота и создает неблагоприятные условия для перескока электрона в ходе редокс-превращения. Фазовый переход матрицы в жидкокристаллическое состояние облегчает диффузию в ней фуллерена и при условии сохранения необходимого микроокружения создает возможность протекания обратимых редокс-превращений фуллерена.⁶⁶ В случае ТОАБ пространственное расположение более коротких алкильных цепей и геометрические размеры молекулы (длина октильной цепи 9.0 Å) позволяют фуллерену сразу занять положение, оптимальное как для взаимодействия нейтрального фуллерена с алкильными радикалами, так и для связывания аниона фуллерена с атомом азота катиона (см. выше).

Можно считать, что способность ТОАБ образовывать слоистые структуры и создавать за счет нековалентных СН/π-взаимодействий подходящее гидрофобное микроокружение вокруг молекул фуллерена позволяет последним формировать протяженные упорядоченные наноструктуры и в случае достаточно толстых слоев искусственных липидов катионного типа (см. рис. 17). При восстановлении фуллерена электрон передается по таким супрамолекулярным образованиям от границы подложка–липид к границе липид–раствор. При подходящей молекулярной структуре ЧАС присутствие фуллерена в матрице тетраалкиламмониевой соли не нарушает ее слоистой упаковки, а взаимодействие с гидрофобными участками матрицы обеспечивает фуллерену необходимое микроокружение и протекание обратимых электрохимических реакций. Далее возможны два направления развития процесса. Если в растворе присутствует частица, способная принять электрон, то последний переходит на нее как на конечный акцептор. Состав композиции при этом не меняется, а фуллерен выступает в качестве переносчика электрона. Прыжковый механизм — один из наиболее вероятных путей переноса электрона в плоских бислойных мембранах.^{11, 108} Согласно расчетам¹⁰⁹, наличие в липидном бислое агрегированных форм фуллерена, даже димерных пар, способствует разрушению бислоя.

При отсутствии в растворе частицы, способной восстановиться при потенциалах редокс-превращений фуллерена, электрон остается в покрытии в составе аниона фуллерена, образование которого подтверждено спектральными методами (см. работу⁷²). Для сохранения электронейтральности твердой фазы покидает ее и переходит в раствор более гидрофильный неорганический анион липидной матрицы.^{66, 72} В результате слой ЧАС, граничащий с раствором, будет содержать анион [60]фуллерена, электростатически связанный с катионом ЧАС (см. рис. 17). В рентгенофотоэлектронном спектре такого покрытия появляется пик с энергией связи, отнесенной к энергии связи атома азота в образовавшейся ионной паре.⁹⁶ Аналогичная картина характерна и для композиции C₇₀–липид.⁷¹

Если на стадии формирования покрытия важную роль играют нековалентные взаимодействия, в результате которых фуллерен (в виде отдельных молекул или небольших кластеров) оказывается в канале со стенками из гидрофобных алкильных групп ТОАБ, то на стадии восстановления большое значение приобретает степень связывания аммонийного атома азота катиона с восстановленными формами фуллерена. Это и показали расчеты структуры и энергии взаимодействия компонентов пленки (см. выше). Фуллерен C₆₀ и его производные **1a,b** претерпевают обратимое двухступенчатое восстановление. Формальные потенциалы этих процессов представлены в табл. 2. Для обеих ступеней восстановления

Таблица 2. Формальные потенциалы редокс-переходов растворов и пленок на основе фуллеренов C_{60} и **1a,b** (электрод сравнения — водный нас.к.э.).^{26, 110}

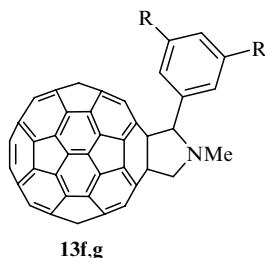
Фуллерен	$-E_f^I$, В	$-E_f^{II}$, В
<i>В растворе^a</i>		
C_{60}	0.302	0.791
1a	0.407	0.898
1b	0.439	0.930
<i>В матрице ТОАБ^b</i>		
C_{60}	0.160	0.663
1a	0.100	0.647
1b	0.032	0.558

^a Рабочий электрод — стеклоглерод, растворитель — смесь толуола и ДМФА; ^b рабочий электрод — ИТО.

фуллеренов в липидной пленке E_f сдвигаются в сторону отрицательных значений в ряду **1b** → **1a** → C_{60} . Наблюдаемая последовательность противоположна ряду изменения формальных потенциалов данных соединений в растворе (см. табл. 2).¹¹⁰ Изменение последовательности E_f при переходе к матрице можно связать с тем, что наличие донорных заместителей в молекуле фуллерена увеличивает энергию взаимодействия продуктов восстановления фуллеренов (анион-радикалов и двухзарядных анионов) с катионами тетраоктиламмония. Результатом усиления взаимодействия и является анодный сдвиг E_f . Этот сдвиг тем больше, чем выше донорная способность заместителя.

3. Спектральные проявления нековалентных взаимодействий в покрытиях на основе других производных фуллеренов

Нековалентные взаимодействия широко распространены в химии фуллеренов. Так, общей характеристикой спектров поглощения фуллереносодержащих монослойных пленок независимо от способа их получения является уширение полос и батохромный сдвиг, что свидетельствует о наличии π – π -взаимодействий в покрытии. Спектры поглощения фазовых пленок (толщина ~2–3 мкм) кластеров фуллерена C_{60} и фуллеренопирролидинов **13f,g** на подложке ИТО–SnO₂ подобны спектрам растворов кластеров — широкое бесструктурное поглощение в видимой и ближней ИК-области в сочетании с высоким коэффициентом молярного поглощения.¹¹¹



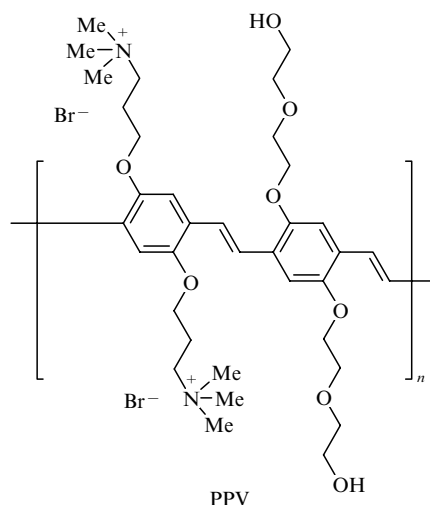
R = H (**f**), OC₁₈H₃₇-n (**g**).

Согласно данным АСМ, в покрытиях на основе фуллеренопирролидина **13g**, содержащего две C₁₈H₃₇-группы, наблюдается формирование дискообразных структур. Последние, несмотря на гидрофобную природу обоих фрагментов (C_{60} и C₁₈-алкильных групп), могут быть везикулами

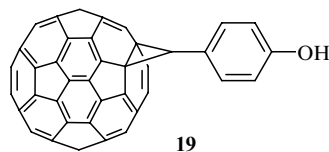
толщиной в два бислоя. С введением объемных заместителей (при переходе от производного фуллерена **13f** к соединению **13g**) эффективность фотопереноса электрона в покрытии уменьшается.

Для покрытия с упорядоченной структурой, полученного путем послойного нанесения хлорида поли(диаллилдиметиламмония) и гекса(сульфобутил)фуллерена **15** (см. раздел II.3), характерны широкое поглощение в УФ-области с $\lambda_{\text{макс}} = 225$ нм и нелинейные оптические свойства.⁵⁶

Изменения в спектрах поглощения пленок Ленгмюра — Блоджетт пирролидинофуллерена **7**, содержащего алкильную цепочку с концевой карбоксильной группой, по сравнению со спектрами в растворе CHCl₃ и его композиции с полифениленвинилом (PPV) указывают на наличие взаимодействия компонентов, причем в случае пленки соединения **7** они являются результатом контакта соседних фуллереносодержащих молекул внутри слоя.



Батохромный сдвиг и уширение полос поглощения в этом случае относят к образованию J-подобных агрегатов.^{39, 112} Взаимодействия в композитной пленке **7**–PPV могут свидетельствовать о контактах фуллереновых фрагментов соединения **7** и фениленовых фрагментов PPV, т.е. о наличии π – π -взаимодействия внутри слоев.¹¹³



Уширение полос поглощения и наблюдаемый длинноволновый сдвиг для n-гидроксифенилметано[60]фуллерена **19** в пленке (227, 267 и 333 нм) по сравнению с раствором (210, 266 и 330 нм) связаны с плотной упаковкой молекул в слое и взаимодействием между ними.¹¹⁴

На спектр поглощения соединения **1a** в растворе практически не влияет присутствие ТОАБ. Однако отсутствие полосы поглощения при 430 нм в спектрах пленок соединения **1a** и композиции **1a**–ТОАБ (см. рис. 13) явно указывает на наличие взаимодействия между соседними молекулами фуллерена в покрытии.³²

V. Заключение

В обзоре проанализированы условия формирования и функционирования (преимущественно в водной среде) электро-

активных покрытий на основе фуллерена и его соединений. Характерными свойствами фуллерена, внедренного в липидную матрицу катионного типа, являются обратимость редокс-процессов и высокая степень восстановления. Расчеты, проведенные с использованием метода функционала плотности для системы фуллерен C_{60} –ТОАБ, подчеркивают роль супрамолекулярных взаимодействий в самоорганизации и последующем функционировании фуллеренсодержащего покрытия и качественно согласуются с экспериментальными данными. Так, энергия взаимодействия фуллерена C_{60} с молекулами окружения уменьшается в ряду $\{(n-C_8H_{17})_2N^+(n-C_8H_{17})_2[C_{60}]^{-}\} > \{Br^-(n-C_8H_{17})_2N^+ \cdot (n-C_8H_{17})_2[C_{60}]^{-}\} > \{Br^-(n-C_8H_{17})_2N^+(n-C_8H_{17})_2C_{60} \cdot (n-C_8H_{17})_2N^+(n-C_8H_{17})_2Br^-\}$. Напротив, расстояния (величины контактов) между атомами водорода октильной группы ТОАБ и атомами углерода фуллереновой сферы в этом же ряду увеличиваются и находятся в интервалах 2.77–2.81, 3.20–3.56 и 3.72–3.89 Å соответственно. Именно эти взаимодействия обеспечивают молекулам фуллерена микроокружение, необходимое для функционирования покрытия в водном растворе.

Нековалентные взаимодействия, такие как π – π и CN/π , между мицеллами тритона X-100 (неионного ПАВ, (трет-октил)фенилполиэтиленгликоля) и молекулами C_{60} приводят к солубилизации последнего с образованием стабильной водной дисперсии.¹¹⁵ При этом наблюдается смещение (на 7–10 cm^{-1}) полос валентных колебаний связи $C-H$ фенильного кольца и CH_2 -групп тритона X-100 при 3066 и 2823 cm^{-1} соответственно, что свидетельствует о наличии взаимодействия этих групп с атомами C фуллерена, т.е. о нахождении C_{60} внутри гидрофобного ядра мицеллы.

Способность электродов на основе фуллерена, иммобилизованного в матрице катионного типа, функционировать в водном растворе находит практическое применение. Фуллерен C_{60} благодаря своим уникальным свойствам — сферической форме молекулы, ее гидрофобности, полупроводниковым свойствам, а также легкости восстановления — используется в качестве переносчика электронов в бислойных липидных мембранах.^{11,116,117} Электрохимически стабильные электроды, модифицированные фуллереном (C_{60} или C_{70}) либо эндометаллофуллереном в липидной пленке, оказались эффективными электрокатализаторами восстановления хлорорганических кислот (моно- и трихлоруксусной)¹¹⁸ и биомакромолекул (гемоглобина,^{71,96} миоглобина и цитохрома c^{81}) в водном растворе. Осуществление таких реакций стало возможным благодаря тому, что фуллерен выступает как активный медиатор транспорта электронов. Участие эндометаллофуллеренов в подобных электрокаталитических превращениях особенно интересно с точки зрения их потенциального применения в медицинской химии. Так, электрокаталитическое восстановление кислорода протекает значительно более эффективно в присутствии композиции $Hb-Dy@C_{82}-(n-C_{12}H_{25})_2Me_2N^+Br^-$, чем в присутствии $Hb-(n-C_{12}H_{25})_2Me_2N^+Br^-$ (Hb — гемоглобин), что свидетельствует о высоких электронотранспортных свойствах $Dy@C_{82}$ в матрице катионного типа.⁸⁰ Иммобилизации биомолекул в пленках из самоорганизованных слоев, Ленгмюра–Блоджетт и ансамблей LbL , а также развитию исследований в этой области посвящен обзор¹¹⁹.

Липидные матрицы катионного типа играют важную роль в электрохимических процессах с участием нанотрубок при их использовании в качестве электроактивных материалов. Функция катионного липида заключается в изменении микроокружения, а также в повышении

скорости переноса электронов на электроактивную частицу, находящуюся в пленке на электроде. Например, электрод, модифицированный пленкой из одностенных углеродных нанотрубок (ОУНТ) в матрице дидодецилдиметиламмоний-бромид, показал высокую электрокаталитическую активность в анодном окислении аскорбиновой кислоты. Присутствие ОУНТ обеспечивало заметное ускорение электронного переноса в ходе электрохимического процесса.¹²⁰

В процессе получения молекулярных наноструктур на твердых поверхностях большая роль принадлежит молекулам фуллеренов, содержащим длинные алкильные заместители. Молекулярный дизайн таких соединений позволяет контролировать строение проводящего слоя и открывает перспективы практического использования новых материалов на основе нанотрубок.^{49,99,121,122}

Высокая чувствительность и селективность вольтамперометрического определения парацетамола¹²³ и атенолола¹²⁴ реализована для электрода из стеклоуглерода, модифицированного C_{60} . Отличия электрохимического поведения соединений фуллерена по сравнению с исходным углеродным кластером таят в себе новые возможности для их использования в качестве медиаторов в электрокаталитических процессах. При этом существенное значение имеют изменения как структурных, так и электронных свойств производных фуллерена. Именно на пути изучения и моделирования процессов с их участием открываются широкие перспективы молекулярного дизайна электродов для создания высокочувствительных и селективных биосенсоров различного типа.

Литература

1. J.L.Delgado, M.A.Herranz, N.Martín. *J. Mater. Chem.*, **18**, 1417 (2008)
2. H.W.Kroto, J.R.Heath, S.C.O'Brien, R.F.Curl, R.E.Smalley. *Nature (London)*, **318**, 162 (1985)
3. W.Krätschmer, L.D.Lamb, K.Fostropoulos, D.R.Huffman. *Nature (London)*, **347**, 354 (1990)
4. H.Hoppe, N.S.Sariciftci. *J. Mater. Chem.*, **16**, 45 (2006)
5. H.Hoppe, N.S.Sariciftci. *J. Mater. Res.*, **19**, 1924 (2004)
6. П.А.Трошин, Р.Н.Любовская, В.Ф.Разумов. *Российские нанотехнологии*, **3**, 242 (2008)
7. S.Fukuzumi, T.Kojima. *J. Mater. Chem.*, **18**, 1427 (2008)
8. N.F.Goldshleger. *Full. Sci. Technol.*, **9**, 255 (2001)
9. D.Bonifazi, O.Enger, F.Diederich. *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 390 (2007)
10. M.Braun, A.Hirsch. *Carbon*, **38**, 1565 (2000)
11. K.Asaka, A.Ottova, H.T.Tien. *Thin Solid Films*, **354**, 201 (1999)
12. S.Stepanow, N.Lin, J.V.Barth, K.Kern. *Chem. Commun.*, 2153 (2006)
13. J.Chlistunoff, D.Cliffel, A.J.Bard. *J. Thin Solid Films*, **257**, 166 (1995)
14. L.Echegoyen, L.E.Echegoyen. *Acc. Chem. Res.*, **31**, 593 (1998)
15. B.S.Sherigara, W.Kutner, F.D'Souza. *Electroanalysis*, **15**, 753 (2003)
16. Y.Nishibayashi, M.Saito, S.Uemura, S.-i.Takekuma, H.Takekuma, Z.-i.Yoshida. *Nature (London)*, **428**, 279 (2004)
17. L.Pospíšil, J.Buličková, M.Hromadová, M.Gál, S.Civiš, J.Cihelka, J.Tarábek. *Chem. Commun.*, 2270 (2007)
18. M.F.Suárez, F.Marken, R.G.Compton, A.M.Bond, W.Miao, C.L.Raston. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 5637 (1999)
19. W.T.Tan, E.B.Lim, A.M.Bond. *J. Solid State Electrochem.*, **7**, 134 (2003)
20. J.Puigmarti-Luis, A.Minoia, A.Pérez del Pino, G.Ujaque, C.Rovira, A.Lledòs, R.Lazzaroni, D.B.Amabilino. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 9161 (2006)

21. E.Gomar-Nadal, J.Puigmartí-Luis, D.B.Amabilino. *Chem. Soc. Rev.*, **37**, 490 (2008)
22. X.Zhang, H.Chen, H.Y.Zhang. *Chem. Commun.*, 1395 (2007)
23. K.Ariga, J.P.Hill, Q.M.Ji. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **9**, 2319 (2007)
24. Á.Szücs. *J. Electroanal. Chem.*, **505**, 159 (2001)
25. W.T.Tan, E.B.Lim, J.K.Goh. *J. Solid State Electrochem.*, **9**, 30 (2005)
26. Н.Ф.Гольдшлегер, Е.В.Овсянникова, А.Н.Лапшин, О.Н.Ефимов, Р.Н.Любовская, Н.М.Алпатова. *Электрохимия*, **42**, 853 (2006)
27. Á.Szücs, A.Loix, J.B.Nagy, L.Lamberts. *J. Electroanal. Chem.*, **397**, 191 (1995)
28. Á.Szücs, M.Tölgyesi, M.Csiszár, J.B.Nagy, M.Novák. *J. Electroanal. Chem.*, **442**, 59 (1998)
29. Á.Szücs, A.Loix, J.B.Nagy, L.Lamberts. *J. Electroanal. Chem.*, **402**, 137 (1996)
30. Á.Szücs, V.Budavári, J.B.Nagy, M.Novák. *J. Electroanal. Chem.*, **528**, 153 (2002)
31. Á.Szücs, M.Novák. *J. Solid State Electrochem.*, **9**, 304 (2005)
32. N.F.Goldshleger, V.I.Zolotarevsky, A.M.Kolesnikova, E.V.Ovsyannikova, N.M.Alpatova. *Synth. Met.*, **157**, 876 (2007)
33. M.Krause, D.Deutsch, P.Janda, L.Kavan, L.Dunsch. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **7**, 3179 (2005)
34. Á.Szücs, V.Budavári, O.Berkési, M.Novák. *J. Electroanal. Chem.*, **548**, 131 (2003)
35. W.-J.Wang, H.-S.Chiu, L.-J.Yu, B.-C.Wang. *Synth. Met.*, **70**, 1465 (1995)
36. G.Ridolfi, N.Camaioni, G.Casalbore-Miceli, A.M.Fichera, M.Maggini, G.Possamai. *J. Solid State Electrochem.*, **8**, 277 (2004)
37. S.Zhang, O.Lukoyanova, L.Echegoyen. *Chem. – Eur. J.*, **12**, 2846 (2006)
38. S.-Y.Oh, S.-H.Han. *Langmuir*, **16**, 6777 (2000)
39. S.-Z.Kang, S.-L.Xu, H.-M.Zhang, L.-B.Gan, C.Wang, L.-J.Wan, C.-L.Bai. *Surf. Sci.*, **536**, L408 (2003)
40. W.Kutner, K.Noworyta, G.R.Devipasad, F.D'Souza. *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2647 (2000)
41. H.Zhang, X.Huang, L.Z.Fan, B.Nin, Y.Q.Wu, L.P.Zheng, Y.Cao. *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 3634 (2006)
42. S.S.Gayathri, A.Patnaik. *Langmuir*, **23**, 4800 (2007)
43. S.S.Gayathri, A.Patnaik. *J. Chem. Phys.*, **124**, 131104 (2006)
44. H.Murakami, Y.Watanabe, N.Nakashima. *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 4484 (1996)
45. T.Nakanishi, M.Morito, H.Murakami, T.Sagara, N.Nakashima. *Chem. – Eur. J.*, **8**, 1641 (2002)
46. T.Nakanishi, H.Murakami, T.Sagara, N.Nakashima. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 304 (1999)
47. C.J.Chancellor, A.A.Thorn, C.M.Beavers, M.M.Olmstead, A.L.Balch. *Cryst. Growth Des.*, **8**, 976 (2008)
48. K.-D.Kampe, N.Egger. *Liebigs Ann. Chem.*, 115 (1995)
49. T.Nakanishi, N.Miyashita, T.Michinobu, Y.Wakayama, T.Tsuruoka, K.Ariga, D.G.Kurth. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 6328 (2006)
50. T.Nakanishi, W.Schmitt, T.Michinobu, D.G.Kurth, K.Ariga. *Chem. Commun.*, 5982 (2005)
51. T.Nakanishi, K.Ariga, T.Michinobu, K.Yoshida, H.Takahashi, T.Teranishi, H.Möhlwald, D.G.Kurth. *Small*, **3**, 2019 (2007)
52. T.Michinobu, T.Nakanishi, J.P.Hill, M.Funahashi, K.Ariga. *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10384 (2006)
53. W.Kutner, P.Pieta, R.Nowakowski, J.W.Sobczak, Z.Kaszur, A.L.McCarty, F.D'Souza. *Chem. Mater.*, **17**, 5635 (2005)
54. S.Barazzouk, S.Hotchandani, P.V.Kamat. *Adv. Mater.*, **13**, 1614 (2001)
55. S.Q.Zhou, C.Burger, B.Chu, M.Sawamura, N.Nagahama, M.Toganoh, U.E.Hackler, H.Isobe, E.Nakamura. *Science*, **291**, 1944 (2001)
56. H.Li, Y.Zhou, Y.Li, Y.Song, H.Fang, S.Xiao, H.Liu, H.Gan, T.Jiu, D.Zhu. *Chem. Phys. Lett.*, **383**, 230 (2004)
57. M.Rendón, M.E.Hyde, M.F.Suárez, A.Duarte-Ruiz, R.G.Compton. *Synth. Met.*, **149**, 99 (2005)
58. D.Deutsch, J.Tarübek, M.Krause, P.Janda, L.Dunsch. *Carbon*, **42**, 1137 (2004)
59. H.Hungerbühler, D.M.Guldi, K.D.Asmus. *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 3386 (1993)
60. Н.М.Алпатова, Н.Ф.Гольдшлегер, Е.В.Овсянникова. *Электрохимия*, **44**, 1 (2008)
61. N.Nakashima, T.Tokunaga, Y.Nonaka, T.Nakanishi, H.Murakami, T.Sagara. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 2671 (1998)
62. A.-E.F.Nassar, J.M.Bobbitt, J.D.Stuart, J.F.Rusling. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 10986 (1995)
63. R.Vittal, H.Gomathi, K.-J.Kim. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **119**, 55 (2006)
64. T.Kunitake, N.Kimizuka, N.Higashi, N.Nakashima. *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 1978 (1984)
65. N.Nakashima, T.Kuriyama, T.Tokunaga, H.Murakami, T.Sagara. *Chem. Lett.*, **27**, 633 (1998)
66. T.Nakanishi, H.Ohwaki, H.Tanaka, H.Murakami, T.Sagara, N.Nakashima. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 7754 (2004)
67. N.Nakashima, Y.Nonaka, T.Nakanishi, T.Sagara, H.Murakami. *J. Phys. Chem. B*, **102**, 7328 (1998)
68. T.Nakanishi, K.Ariga, M.Morita, H.Kozai, N.Taniguchi, H.Murakami, T.Sagara, N.Nakashima. *Colloids Surf., A*, **284–285**, 607 (2006)
69. J.Cheng, A.Xenopoulos, B.Wunderlich. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **225**, 337 (1993)
70. M.A.Osman, M.Ernst, B.H.Meier, U.W.Suter. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 653 (2002)
71. M.Li, M.Xu, N.Li, Z.Gu, X.Zhou. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 4197 (2002)
72. F.Song, L.Echegoyen. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 5844 (2003)
73. H.Murakami, M.Shirakusa, T.Sagara, N.Nakashima. *Chem. Lett.*, **28**, 815 (1999)
74. N.Nakashima, T.Ishii, M.Shirakusa, T.Nakanishi, H.Murakami, T.Sagara. *Chem. – Eur. J.*, **7**, 1766 (2001)
75. P.Brough, D.Bonifazi, M.Prato. *Tetrahedron*, **62**, 2110 (2006)
76. T.Nakanishi, H.Kozai, M.Morita, H.Murakami, T.Sagara, K.Ariga, N.Nakashima. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 1779 (2006)
77. N.Nakashima, N.W.B.Wahab, M.Mori, H.Murakami, T.Sagara. *Chem. Lett.*, **30**, 748 (2001)
78. N.Nakashima, M.Sakai, H.Murakami, T.Sagara, T.Wakahara, T.Akasaka. *J. Phys. Chem. B*, **106**, 3523 (2002)
79. Y.Wu, L.Fan, S.Yang. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 17831 (2005)
80. L.Fan, S.Yang, S.Yang. *J. Electroanal. Chem.*, **574**, 273 (2005)
81. M.X.Li, J.X.Wang, B.Y.Sun, N.Q.Li, Z.N.Gu. *J. Electrochem. Soc.*, **151**, E271 (2004)
82. T.Nakanishi, A.Thuriere, J.L.Bear, K.M.Kadish. *Electrochem. Solid-State Lett.*, **7**, E6 (2004)
83. T.Nakanishi, K.Ariga, A.Thuriere, J.L.Bear, K.M.Kadish. *Thin Solid Films*, **499**, 349 (2006)
84. K.M.Kadish, T.Nakanishi, A.Gürek, V.Ahsen, I.Yilmaz. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 9817 (2001)
85. T.Nakanishi, I.Yilmaz, N.Nakashima, K.M.Kadish. *J. Phys. Chem. B*, **107**, 12789 (2003)
86. T.Nakanishi, H.Murakami, T.Sagara, N.Nakashima. *Chem. Lett.*, **29**, 340 (2000)
87. K.Watanabe, M.Komatsu, Y.Niidome, M.Murata, Y.Murata, K.Komatsu, N.Nakashima. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6500 (2007)
88. D.J.Abdallah, R.E.Bachman, J.Pearlstein, R.G.Weiss. *J. Phys. Chem. B*, **103**, 9269 (1999)
89. K.Sawada, T.Sohara, Y.Kikuchi. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **91**, 643 (1995)
90. K.Sawada, E.Takahashi, T.Horie, K.Satoh. *Monatsh. Chem.*, **132**, 1439 (2001)
91. H.Liu, G.-H.Tao, D.G.Evans, Y.Kou. *Carbon*, **43**, 1782 (2005)
92. G.Possamai, N.Camaioni, G.Ridolfi, L.Franco, M.Ruzzi, E.Menna, G.Casalbore-Miceli, A.-M.Fichera, G.Scorrano, C.Corvaja, M.Maggini. *Synth. Met.*, **139**, 585 (2003)

93. S.Wu, F.Zeng, H.Zhu, Z.Tong, *Macromolecules*, **39**, 2606 (2006)
94. A.F.Thünnemann. *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 1473 (2002)
95. В.В.Гриценко, О.А.Дьяченко, Г.В.Шилов, Н.Г.Спицына, Э.Б.Ягубский. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1982 (1997)
96. M.Li, N.Li, Z.Gu, X.Zhou. *Electroanalysis*, **15**, 982 (2003)
97. M.Nishio. *Tetrahedron*, **61**, 6923 (2005)
98. H.Suezawa, T.Yoshida, S.Ishihara, Y.Umezawa, M.Nishio. *Cryst. Eng. Commun.*, **5**, 514 (2003)
99. T.Nakanishi, T.Michinobu, K.Yoshida, N.Shirahata, K.Ariga, H.Möhwald, D.G.Kurth. *Adv. Mater.*, **20**, 443 (2008)
100. D.V.Konarev, Ya.V.Zubavichus, E.F.Valeev, Yu.L.Slovokhotov, Yu.M.Shul'ga, R.N.Lyubovskaya. *Synth. Met.*, **103**, 2364 (1999)
101. K.J.Franke, G.Schulze, N.Henningsen, I.Fernandez-Torrente, J.I.Pascual, S.Zarwell, K.Rück-Braun, M.Cobian, N.Lorente. *Phys. Rev. Lett.*, **100**, 036807 (2008)
102. G.Girishkumar, K.Vinodgopal, P.V.Kamat. *J. Phys. Chem. B*, **108**, 19960 (2004)
103. J.P.Perdew, K.Burke, M.Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, **77**, 3865 (1996)
104. W.J.Stevens, H.Basch, M.J.Krauss. *J. Chem. Phys.*, **81**, 6026 (1984)
105. Д.Н.Лайков, Ю.А.Устынюк. *Изв. АН. Сер. хим.*, 804 (2005)
106. M.Nishio. In *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*. (Eds J.L.Atwood, J.W.Steed). Marcel Dekker, New York, 2004. P. 1576
107. F.Diederich. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 362 (1988)
108. H.Shiba, K.Maeda, N.Ichida, M.Kasuno, Y.Yoshida, O.Shirai, S.Kihara. *J. Electroanal. Chem.*, **556**, 1 (2003)
109. L.Li, H.Davande, D.Bedrov, G.D.Smith. *J. Phys. Chem. B*, **111**, 4067 (2007)
110. Н.Ф.Гольдшлегер, А.Н.Лапшин, Е.И.Юданова, Н.М.Алпатова, Е.В.Овсянникова. *Электрохимия*, **42**, 19 (2006)
111. H.Hotta, S.Kang, T.Umeyama, Y.Matano, K.Yoshida, S.Isoda, H.Imahori. *J. Phys. Chem. B*, **109**, 5700 (2005)
112. H.Imahori, H.Yamada, Y.Nishimura, I.Yamazaki, Y.Sakata. *J. Phys. Chem. B*, **104**, 2099 (2000)
113. S.-Z.Kang, S.L.Xu, M.J.Han, S.Lei, C.Wang, L.J.Wan, C.L.Bai. *Colloids Surf., A*, **257–258**, 195 (2005)
114. A.Gulino, S.Bazzano, G.G.Condorelli, S.Giuffrida, P.Mineo, C.Satriano, E.Scamporrino, G.Ventimiglia, D.Vitalini, I.Fragala. *Chem. Mater.*, **17**, 1079 (2005)
115. I.Ramakanth, A.Patnaik. *Carbon*, **46**, 692 (2008)
116. H.T.Tien, L.-G.Wang, X.Wang, A.L.Ottova. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **42**, 161 (1997)
117. H.Gao, G.Luo, J.Feng, A.L.Ottova, H.T.Tien. *J. Electroanal. Chem.*, **496**, 158 (2001)
118. M.X.Li, Z.Li, F.F.Wang, Z.W.Zhu, N.Q.Li, Z.N.Gu, X.H.Zhou. *Chin. J. Anal. Chem.*, **33**, 1211 (2005)
119. K.Ariga, T.Nakanishi, T.Michinobu. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **6**, 2278 (2006)
120. В.Чен, Г.Жин, Ю.Жан. *Электрохимия*, **41**, 1193 (2005)
121. K.Ariga, T.Nakanishi, J.P.Hill. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **12**, 106 (2007)
122. T.Nakanishi, H.Takahashi, T.Michinobu, M.Takeuchi, T.Teranishi, K.Ariga. *Colloids Surf., A*, **321**, 99 (2008)
123. R.N.Goyal, S.P.Singh. *Electrochim. Acta*, **51**, 3008 (2006)
124. R.N.Goyal, S.P.Singh. *Talanta*, **69**, 932 (2006)

THE FORMATION AND FUNCTIONING OF ELECTROACTIVE COATINGS BASED ON FULLERENES AND THEIR DERIVATIVES. THE ROLE OF NON-COVALENT INTERACTIONS

N.F.Goldshleger, A.F.Shestakov, E.V.Ovsyannikova, N.M.Alpatova

Institute of the Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences

1, Prosp. Akad. Semenova, 142432 Chernogolovka Moscow Region, Russian Federation,

Fax +7(496)515–5420

A.N.Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences

31, Leninsky prosp., 119991 Moscow, Russian Federation, Fax +7(495)952–0846

The results of studies on the preparation and mechanisms of action of electroactive coatings based on fullerenes and their derivatives are presented. Attention is focused on immobilisation of fullerene–cationic lipid composite films on electrodes. The role of non-covalent interactions in the formation and functioning of fullerene-containing coatings is discussed.

Bibliography — 124 references.

Received 28th May 2008