546.26+547.288.4+547.288.3+547.791.9+535.372

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.3.9

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА АЗОТСОДЕРЖАЩИХ БИСАДДУКТОВ ФУЛЛЕРЕНА C₆₀

© З. С. Кинзябаева*, Г. Л. Шарипов

*Институт нефтехимии и катализа УФИЦ РАН
Россия, Республика Башкортостан, 450075 г. Уфа, пр. Октября, 141.*

Тел./факс: +7 (347) 284 27 50.

*Email: zefa5@rambler.ru

Впервые изучены спектрально-люминесцентные характеристики смеси цис-2 и цис-3 бис-оксимов, бис-гидразонов и бис-триазолов фуллерена C₆₀. Обнаружена фотолюминесценция водных растворов этих соединений с максимумами излучения при 515 (бис-оксимы), ~470, ~650 (бис-гидразоны) и 530 (бис-триазолы) нм. Максимум фотолюминесценции бис-триазолов C₆₀ сдвинут батофлорно по сравнению с бис-оксимами и бис-гидразонами C₆₀. Квантовый выход фотолюминесценции для бис-оксимов C₆₀ составил значение ~3.6·10⁻⁴, что согласуется с литературными данными для бисаддуктов фуллерена C₆₀. Выявлена зависимость спектров фотолюминесценции от диэлектрической проницаемости растворителя для бис-гидразонов: квантовый выход люминесценции в ДМСО (~1.1·10⁻³) в 3 раза выше, чем в водном растворе. Среди полученных азотсодержащих аддуктов квантовый выход фотолюминесценции бис-триазолов фуллерена в ДМСО имеет наибольшее значение и составляет 1.7·10⁻².

Ключевые слова: фотолюминесценция, бисаддукты C₆₀, оксимы, гидразоны, 1,2,3-триазолы.

Молекула C₆₀ имеет высокую симметрию I_h [1–3], стабилизированную системой сопряженных двойных связей, что не позволяет отнести ее к классическим хромофорам, для которых характерна яркая (с квантовым выходом более 0.1) фотолюминесценция (ФЛ). При комнатной температуре фуллерен C₆₀ в растворе толуола обладает фотолюминесценцией (флуоресценцией) в области 600–850 нм с максимумом ~700 нм [4–5] и квантовым выходом 3.2·10⁻⁴ [6–7]. Функционализация C₆₀ понижает симметрию C₆₀, что приводит к увеличению выхода флуоресценции. Для производных фуллерена флуоресценция зависит от характера функциональных групп и мотива присоединения аддендов к каркасу C₆₀ [8–28]. По сравнению с флуоресценцией исходного C₆₀ [4–5] красное смещение максимума спектра ФЛ обычно регистрируется для моно-, бис- и трисаддуктов [8–16; 18–19], в то время как синий сдвиг наблюдается для гексакис- [22], октакис- [24] и декакисаддуктов [24; 26]. Есть примеры синего смещения спектров испускания для моноаддуктов фуллерена, содержащих пиразолиновые (λ_{max} = ~430 и 760 нм) [17] и кумариновые (λ_{max} = 340–520 и 670–800 нм) [29] фрагменты, а также для водорастворимого комплекса C₆₀ с γ-циклодекстрином (λ_{max} = 440 и 710 нм) [30]. Что касается бисаддуктов, то *цис*-2 [15], *е*- [10; 15–16], *транс*-2 [10; 16], *транс*-3 [10; 16] и *транс*-4 [18] бисаддукты имеют интенсивную полосу флуоресценции при ~700 нм и менее интенсивный максимум при ~780 нм. У региоизомеров *цис*-3 [19] и *транс*-1 [15] появляются дополнительные максимумы при 745 и 770 нм.

Большинство моно- и бисаддуктов C₆₀ имеют близкие к исходному фуллерену квантовые выходы, с максимумом люминесценции в ближнем инфракрасном диапазоне (700–1000 нм) [8–17; 31].

С увеличением количества аддендов на каркасе фуллерена увеличивается квантовый выход этих производных. Так, были синтезированы гексакисаддукты фуллеропирролидина с квантовыми выходами 0.020–0.024 (λ_{max} = 550 нм) [22], что позволило изготовить светодиода белого света на его основе [23]. Квантовые выходы декаарилфуллеренов достигают значений 0.18 [24; 32] и 0.21 [25–26]. Гексакисаддукт фуллеропирролидина C₆₀, содержащий фенилфлуореновые заместители, имеет рекордное значение квантового выхода флуоресценции 0.69 (λ_{max} = 414 нм) [33]. Дальнейшее развитие работ по синтезу люминесцентных производных фуллерена C₆₀ с высокими квантовыми выходами связано с созданием высокоэффективных светодиодов. К тому же, модификация C₆₀ открывает возможности получения новых люминофоров, излучающих свет в широком диапазоне длин волн. Важным аспектом при применении производных фуллеренов в оптических устройствах является их большая растворимость в органических и неорганических растворителях по сравнению с исходным C₆₀ [34].

Известно, что бисаддукты C₆₀ нашли применение в составе фотовольтаических устройств [35], жидкокристаллических мезоморфных материалов [36], в медицине бисаддукты фуллерена осуществляют доставку лекарств [37], используются для фотодинамической терапии [38]. Соединения фуллерена C₆₀, содержащие оксимную группу, перспективны в качестве комплексообразователей, биологически активных соединений, а также в качестве прекурсоров для синтеза новых соединений фуллерена C₆₀ с заданными свойствами [39–42]. Гидразоновые производные фуллерена C₆₀ зарекомендовали себя в качестве органических полупроводников [34].

Схема 1. Бис-оксимы (1), бис-гидразоны (2) и бис-триазолы (3) фуллерена C_{60} .

Рис 1. Спектры поглощения (1) и фотолуминесценции (2) раствора **1** ($l = 1$ см, H_2O , $1 \cdot 10^{-3}$ моль/литр); на вставке (1) более подробно дана область спектра 300–600 нм.

Рис. 2. Спектры фотолуминесценции **2** (сплошная линия) и **3** (пунктирная линия) ($l = 1$ см, H_2O , $1 \cdot 10^{-3}$ моль/литр; интенсивность уменьшена в 45 раз); красная линия – раствор **2** в ДМСО (интенсивность уменьшена в 3 раза).

В данной работе изучены спектрально-люминесцентные характеристики полученных нами водорастворимых азотсодержащих бисаддуктов фуллерена: бис-оксимов (смеси изомеров *цис*-2 и *цис*-3 бис[9-(гидрокси)-1-(N-гидрокси-2-оксометилимидоил)]-1,9-дигидро[$C_{60}-I_h$][5,6]фуллеренов) [43], бис-гидразонов (смеси изомеров *цис*-2- и *цис*-3

бис[9-(гидрокси)-1-{N-гидрокси-2-[(2,4-динитрофенил)гидразинилиден]метилимидоил}]1,9-дигидро[$C_{60}-I_h$][5,6]фуллеренов) [44], а также бис-триазолов (смеси *цис*-2 и *цис*-3 изомеров бис[9-(гидрокси)-1-[(5-метил-2-(2,4-динитрофенил)-2-Н-1,2,3-триазол-4-ил]-1,9-дигидро[$C_{60}-I_h$][5,6]фуллерен) [45].

Исходная смесь неделимых изомеров *цис*-2 и *цис*-3 бис-оксимов фуллерена C_{60} **1** (схема 1) была получена при взаимодействии C_{60} с ацетоном в присутствии нитрита натрия и соляной кислоты при комнатной температуре [43].

Спектр поглощения **1** в воде имеет максимумы при ~260 и ~420 нм (рис. 1). Впервые обнаружена ФЛ водных растворов **1** с максимумом при ~515 нм ($\lambda_{\text{возб.}} = 400$ нм) (рис. 1), который сильно сдвинут гипсофлорно по отношению к исходному C_{60} и не зависит от длины волны возбуждения. Введение в молекулу фуллерена C_{60} полярных электронодонорных заместителей (гидроксильная, оксимная группы), *E*-изомерия функциональных групп (относительно связи $C=N$) способствуют нетипичному для бисаддуктов C_{60} синему смещению спектров ФЛ **1**. Действительно, необычное синее смещение (на 80 нм) для *цис*-1 изооксазалинового производного фуллерена C_{60} ($\lambda_{\text{max}} = 628$ нм) связано с наличием связи $C=N$ в структуре соединения [20]. Квантовый выход ФЛ для **1** составил значение $\sim 3.6 \cdot 10^{-4}$, что согласуется с литературными данными для бисаддуктов фуллерена C_{60} [10; 15–16; 20].

В реакции конденсации **1** с 2,4-динитрофенилгидразином (ДНФГ) в кислой среде получена смесь *цис*-2 и *цис*-3 бис-гидразонов **2** (схема 1) [44]. Спектр ФЛ водного раствора **2** отличается от спектра **1** и содержит максимум при 470 нм и небольшое плечо при 650 нм ($\lambda_{\text{возб.}} = 400$ нм) (рис. 2). По-видимому, введение в молекулу **1** ароматических систем, содержащих электроноакцепторные группы приводит к гипсохромному сдвигу максимума ФЛ и появлению нового длинноволнового максимума для **2**. Действительно, известно, что при введении в органическую молекулу бензольных колец и сопряженных связей имеет место тенденция к длинноволновому смещению полос флуоресценции [46–48].

При использовании в качестве растворителя более полярного ДМСО, квантовый выход люминесценции **2** ($\sim 1.1 \cdot 10^{-3}$) втрое выше, чем в водном растворе (при прочих равных условиях). Спектр ФЛ **2** становится неразрешенным и максимум смещается в красную область по сравнению со спектром ФЛ **2** в водном растворе ($\lambda_{\text{max}} = 600$ нм; $\lambda_{\text{возб.}} = 400$ нм) (рис. 2). Эффект уширения спектров ФЛ в полярных растворителях обнаружен для моноаддуктов [9]. Известно, что C_{60} обладает сольватохромизмом и увеличение полярности растворителя приводят к сильной и хорошо разрешенной флуоресценции [49–50]. Для производных фуллерена, содержащих различные азотсодержащие электронодонорные группы (N,N-диметиланилин, диэтиланилин, и др.), квантовый выход флуоресценции в полярных растворителях сильно уменьшается с красным смещением спектра за счет внутримолекулярного переноса электрона [11; 13–14; 30; 51]. Не меняется интенсивность ФЛ при переходе от циклогексана к более полярному бензонитрилу для *транс*-4 бисаддукта с фрагментом 18-crown-6, про-

исходит лишь небольшое красное смещение ФЛ [18]. В нашем случае, видимо, внутримолекулярный перенос электрона не осуществляется, а изменяется разность энергий между электронными состояниями (основным и возбужденным), что приводит к батофлорному смещению $\pi \rightarrow \pi^*$ переходов в спектрах ФЛ [46–47]. Батохромное смещение полос флуоресценции при увеличении полярности растворителя также указывает на увеличение дипольного момента возбужденного состояния молекулы по сравнению с основным состоянием [52].

С целью увеличения интенсивности ФЛ соединений C_{60} нами была проведена химическая модификация фрагментов молекулы **2** (гидразонной и оксимной). Соединение **2** было подвергнуто реакции циклизации с участием желтого HgO с последующим восстановлением цинком до 2-замещенного 1,2,3-триазола **3** (схема 2) [45]. Соединение **3** показало увеличение квантового выхода ФЛ до $\sim 1.7 \cdot 10^{-2}$ (в ~15 раз больше по сравнению с **2** в растворах ДМСО) с $\lambda_{\text{max}} = 530$ нм ($\lambda_{\text{возб.}} = 400$ нм). Увеличение квантового выхода и батофлорного сдвига **3** связано с тем, что наряду с наличием сопряженных связей, появляется другой структурный фактор – жесткие структуры триазольных циклов, которые уменьшают безизлучательные потери поглощенной энергии и увеличивают вероятность излучательных переходов [46–48].

Таким образом, обнаружен батофлорный сдвиг максимумов ФЛ бис-триазола, по-сравнению с бис-оксимом и бис-гидразоном C_{60} . Квантовый выход ФЛ увеличивается в результате химической модификации гидразонных и оксимных фрагментов: среди полученных азотсодержащих аддуктов бис-триазол имеет наибольший квантовый выход $1.7 \cdot 10^{-2}$. К увеличению квантового выхода флуоресценции с батофлорным сдвигом бисгидразонов приводит и увеличение полярности растворителя.

Соединения **1** получали по [43], **2** по [44] и **3** по [45]. Спектры ФЛ были исследованы с использованием спектрофлуориметра Horiba JobinYvon Fluorolog-3 (модель FL-3-22), оборудованного двойными решеточными монохроматорами, двойным корпусом лампы, содержащим ксеноновую лампу мощностью 450 Вт, и импульсным твердотельным лазерным диодом NanoLED, детектором с фотоэлектронным умножителем (Hamamatsu R928 PMT) и InGaAs фотодиодом (DSS-IGA020L) для ИК измерений. Спектры излучения корректировались во всех случаях для интенсивности источника (лампа и решетка) и спектрального отклика излучения (детектор и решетка) с помощью стандартной коррекции прибора, представленной в программном обеспечении прибора. В качестве эталона для измерения квантовых выходов ФЛ использовали C_{60} ($3.2 \cdot 10^{-4}$) [6].

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №19-03-00716.

ЛИТЕРАТУРА

- Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid C_{60} : a new form of carbon // *Nature*. 1990. Vol. 347. P. 354–358. URL: <https://www.nature.com/articles/347354a0>
- Bethune D. S., Meijer G., Tang W. C., Rosen H. J. The vibrational Raman spectra of purified solid films of C_{60} and C_{70} // *Chem. Phys. Lett.* 1990. Vol. 174. P. 219–222. DOI: 10.1016/0009-2614(90)85335-A.
- Johnson R. D., Meijer G., Bethune D. S. C_{60} has icosahedral symmetry // *J. Am. Chem. Soc.* 1990. Vol. 112. P. 8983–8984. DOI: 10.1021/ja00180a055.
- Andong X., Haibin P., Xinyi Z., Yilin H., Shaojun F., Junyan S., Jian Z., Cunyi X. Enhancement of fluorescence and Raman spectroscopies of undoped C_{60} film // *J. Lumin.* 1995. Vol. 63. P. 301–308. DOI: 10.1016/0022-2313(94)00073-L.
- Kim D., Lee M., Suh Y. D., Kim S. K. Observation of Fluorescence Emission from Solutions of C_{60} and C_{70} and Measurement of Their Excited-State Lifetimes // *J. Am. Chem. Soc.* 1992. Vol. 114. P. 4429–4430. DOI: 10.1021/ja00037a075.
- Ma B., Sun Y. P. Fluorescence spectra and quantum yields of [60]fullerene and [70] fullerene under different solvent conditions. A quantitative examination using a near-infrared-sensitive emission spectrometer // *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2*. 1996. P. 2157–2162. DOI: 10.1039/P29960002157.
- Lee M., Song O.-K., Seo J.-C., Kim D., Suh Y. D., Jin S. M., Kim S. K. Low-lying electronically excited states of C_{60} and C_{70} and measurement of their picosecond transient absorption in solution // *Chem. Phys. Lett.* 1992. Vol. 196. P. 325–329. DOI: 10.1016/0009-2614(92)85976-H.
- Shiu L.-L., Chien K.-M., Liu T.-Y., Lin T.-I., Her G.-R., Huang S.-L., Luh T.-Y. J. Oxazolidinofullerene // *Chem. Soc., Perkin Trans. 1*. 1994. P. 3355–3357. DOI: 10.1039/P19940003355.
- Lin S. K., Shiu L. L., Chien K. M., Luh T. Y., Lin T. I. Fluorescence of Fullerene Derivatives at Room Temperature // *J. Phys. Chem.* 1995. Vol. 99. P. 105–111. DOI: 10.1021/j100001a019.
- Guldi D. M.; Asmus, K.-D. Photophysical Properties of Mono- and Multiply-Functionalized Fullerene Derivatives. *J. Phys. Chem. A*. 1997, 101, 1472–1481. DOI: 10.1021/jp9633557.
- Ma B., Bunker C. E., Guduru R., Zhang X.-F., Sun Y.-P. Quantitative Spectroscopic Studies of the Photoexcited State Properties of Methano- and Pyrrolidino-[60]fullerene Derivatives // *J. Phys. Chem. A*. 1997. Vol. 101. P. 5626–5632. DOI: 10.1021/jp971067k.
- Sun Y.-P., Lawson G. E., Riggs J. E., Ma B., Wang N., Moton D. K. Photophysical and Nonlinear Optical Properties of [60]Fullerene Derivatives // *J. Phys. Chem. A*. 1998. Vol. 102. P. 5520–5528. DOI: 10.1021/jp9801121.
- Sun Y.-P., Ma B., Bunker C. E. Photoinduced Intramolecular $n-\pi^*$ Electron Transfer in Aminofullerene Derivatives // *J. Phys. Chem. A*. 1998. Vol. 102. P. 7580–7590. DOI: 10.1021/jp982591+.
- Williams R. M., Zwier J. M., Verhoeven J. W. Photoinduced Intramolecular Electron Transfer in a Bridged C_{60} (Acceptor)-Aniline(Donor) System. Photophysical Properties of the First "Active" Fullerene Diad // *J. Am. Chem. Soc.* 1995. Vol. 117. P. 4093–4099. DOI: 10.1021/ja00119a025.
- Accorsi G., Armaroli N. Taking Advantage of the Electronic Excited States of [60]-Fullerenes // *J. Phys. Chem. C*. 2010. Vol. 114. P. 1385–1403. DOI: 10.1021/jp9092699.
- Campidelli S., Vazquez E.; Milic D., Lenoble J., Castellanos C. A., Sarova G., Guldi D. M., Deschenaux R., Prato M.J. Liquid-Crystalline Bisadducts of [60]Fullerene // *Org. Chem.* 2006. Vol. 71. P. 7603–7610. DOI: 10.1021/jo0609576.
- Matsubara Y., Muraoka H., Tada H., Yoshida Z. Functionalization of C_{60} with 1,3-Nitrimine Dipole: Synthesis of 2-Pyrazoline Ring-Fused C_{60} Derivatives // *Chem. Lett.* 1996. P. 373–374. DOI: 10.1246/cl.1996.373.
- Nakamura Y., Asami A., Ogawa T., Inokuma S., Nishimura J. Regioselective Synthesis and Properties of Novel [60]Fullerene Bisadducts Containing a Dibenzocrown Ether Moiety // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124. P. 4329–4335. DOI: 10.1021/ja0257063.
- Nakamura Y., Taki M., Tobita S., Shizuka H., Yokoi H., Ishiguro K., Sawaki Y., Nishimura J. Photophysical properties of various regioisomers of [60]fullerene-quinodimethane bisadducts // *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*. 1999. P. 127–130. DOI: 10.1039/A803891K.
- Li Z.-J., Yang W.-W., Gao X. A Room-Temperature Fluorescence Study of Organofullerenes: cis-1 Bisadduct with Unusual Blue-Shifted Emissions // *J. Phys. Chem. A*. 2011. Vol. 115. P. 6432–6437. DOI: 10.1021/jp112411h.
- Gonzalez-Rodriguez D., Carbonell E., Rojas G. M., Castellanos C. A., Guldi D. M., Torres T. J. Activating Multistep Charge-Transfer Processes in Fullerene-Subphthalocyanine-Ferrocene Molecular Hybrids as a Function of $\pi-\pi$ Orbital Overlap // *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132 (46). P. 16488–16500. DOI: 10.1021/ja105864r.
- Schick G., Levitus M., Kvetko L., Johnson B. A., Lamparth I., Lunkwitz R., Ma B., Khan S. I., Garcia-Garibay M. A., Rubin Y. Unusual Luminescence of Hexapyrrolidine Derivatives of C_{60} with T_h and Novel D_3 -Symmetry // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 3246–3247. DOI: 10.1021/ja984329k.
- Hutchison K., Gao J., Schick G., Rubin Y., Wudl F. Bucky Light Bulbs: White Light Electroluminescence from a Fluorescent C_{60} Adduct-Single Layer Organic LED // *J. Am. Chem. Soc.* 1999. Vol. 121. P. 5611–5612. DOI: 10.1021/ja990608b.
- Matsuo Y., Tahara K., Morita K., Matsuo K., Nakamura E. Regioselective Eightfold and Tenfold Additions of a Pyridine-Modified Organocopper Reagent to [60]Fullerene // *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007. Vol. 46. P. 2844–2847. DOI: 10.1002/anie.200604839.
- Zhang X., Matsuo Y., Nakamura E. Light Emission of [10]Cyclophenacene through Energy Transfer from Neighboring Carbazolyphenyl Dendrons // *Org. Lett.* 2008. Vol. 10. P. 4145–4147. DOI: 10.1021/ol801793.
- Li C.-Z., Matsuo Y., Nakamura E. Luminescent Bow-Tie-Shaped Decaaryl[60]fullerene Mesogens // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. Vol. 131. P. 17058–17059. DOI: 10.1021/ja907908m.
- Nakamura E., Tahara K., Matsuo Y., Sawamura M. J. Synthesis, Structure, and Aromaticity of a Hoop-Shaped Cyclic Benzenoid [10]Cyclophenacene // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. Vol. 125. P. 2834–2835. DOI: 10.1021/ja029915z.
- Matsuo Y., Tahara K., Sawamura M., Nakamura E. Creation of Hoop- and Bowl-Shaped Benzenoid Systems by Selective Detraction of [60]Fullerene Conjugation [10]Cyclophenacene and Fused Corannulene Derivatives // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. Vol. 126. P. 8725–8734. DOI: 10.1021/ja048683w.
- Brites M. J., Santos C., Nascimento S., Gigante B., Luftmann H., Fedorov A., Berberan-Santos M. N. Synthesis and fluorescence properties of [60] and [70]fullerene-coumarin dyads: Efficient dipole-dipole resonance energy transfer from coumarin to fullerene // *New J. Chem.* 2006. Vol. 30. P. 1036–1045. DOI: 10.1039/B601649A.
- Ala-Kleme T., Mäki R., Laaksonen P., Haapakka K. Blue and red photoluminescence of bicapped [60]fullerene- γ -cyclodextrin complex in aqueous solutions // *Analytica Chimica Acta* 2002. Vol. 472. P. 83–87. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00941-8.
- Luo C., Fujitsuka M., Watanabe A., Ito O., Gan L., Huang Y., Huang C. -H. Substituent and solvent effects on photoexcited states of functionalized fullerene [60] // *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998*. Vol. 94. P. 527–532. DOI: 10.1039/A706672D.
- Matsuo B. Y., Sato Y., Hashiguchi M., Matsuo K., Nakamura E. Synthesis, Electrochemical and Photophysical Properties, and Electroluminescent Performance of the Octa- and Deca(aryl)[60]fullerene Derivatives // *Adv. Funct. Mater.* 2009. Vol. 19. P. 2224–2229. DOI: 10.1002/adfm.200900021.
- Xu G., Han Y., Sun M., Bo Z., Chen C. Synthesis and Characterization of Star Polyfluorenes with a C_{60} Core // *J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*. 2007. Vol. 45. P. 4696–4706. DOI: 10.1002/pola.22215.
- Urnikaite S., Malinauskas T., Gaidelis V., Maldzius R., Jankauskas V., Getautis V. Solution processable C_{60} fullerene-hydrazone dyads for optoelectronics // *Carbon*. 2011. Vol. 49. P. 320–325. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.09.030.

35. Li C.-Z., Yip H.-L., Jen A. K.-Y. Functional Fullerenes for Organic Photovoltaics // *J. Mater. Chem.* 2012. Vol. 22. P. 4161–4177. DOI:10.1039/C2JM15126J.
36. Chuard T., Deschenaux R. Design. Mesomorphic Properties, and Supramolecular Organization of [60]fullerene-containing Thermotropic Liquid // *Crystals. J. Mater. Chem.* 2002. Vol. 12. P. 1944–1951. DOI: 10.1039/B201353N.
37. Montellano A., Da Ross T., Bianco A., Prato M. Fullerene C₆₀ as a Multifunctional System for Drug and Gene Delivery // *Nanoscale.* 2011. Vol. 3. P. 4035–4041. DOI: 10.1039/c1nr10783f.
38. Mroz P., Tegos G. P., Gali H., Wharton T., Sama T., Hamblin M.R. Photodynamic Therapy with Fullerenes // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2007. Vol. 6. P. 1139–1149. DOI: 10.1039/B711141J.
39. Hirsch A. The Chemistry of the Fullerenes. Thieme: Stuttgart. Germany. 1994.
40. Taylor R., Walton D. R. M. The chemistry of fullerenes // *Nature.* 1993. Vol. 363. P. 685–693. URL: <https://www.nature.com/articles/363685a0>.
41. Troshin. P. A., Troshina O. A., Lyubovskaya R. N., Razumov V. F. Functional fullerene derivatives, methods of synthesis and perspectives for use in organic electronics and biomedicine. Ivanovo State University: Ivanovo. 2008.
42. Piotrovsky L. B., Kiselev O. I. Fullerenes in biology. Rostock: St. Petersburg. 2006.
43. Bulgakov R. G., Kinzyabaeva Z. S. First synthesis of a new fullerene oximes bis(9-[hydroxy]-1-[1'-hydroxymino-2'-oxo-2'-alkyl-ethyl])1,9-dihydro-[C₆₀-I_h][5,6]fullerenes via reaction of C₆₀ with ketones and NaNO₂ promoted by HCl // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures* 2016. Vol. 24. P. 441–445. DOI: 10.1080/1536383X.2016.1174697.
44. Kinzyabaeva Z. S., Bulgakov, R. G. Synthesis of bis[9-hydroxy-1-[N-hydroxy-2-[(2,4-dinitrophenyl)hydraziny]-lidene]alkanimidoyl]-1,9-dihydro[C₆₀-I_h][5,6]fullerenes // *Russian J. of Org. Chem.* 2017. Vol. 53. P. 118–122. URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070428017010213>.
45. Кинзябаева З. С., Шарипов Г. Л. Синтез цис-2 и цис-3 бис-триазоло[60]фуллеренов // *Вестник Башкирского университета* 2018. Т. 23. №4. С. 1096–1099. DOI: <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2018.4.26>.
46. Нурмухаметов, Р. Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М., Химия. 1971. 216 с.
47. Parker C. A. Photoluminescence of Solutions. Elsevier: Amsterdam-London-New York. 1968.
48. Turro N. J. Molecular Photochemistry; W. A. Benjamin, Inc.: New York-Amsterdam, 1965.
49. Zhao Y., Fang Y., Jiang Y. Fluorescence study of fullerene in organic solvents at room temperature // *Spectrochimica Acta Part A.* 2006. Vol. 64. P. 564–567. DOI: 10.1016/j.saa.2005.07.054.
50. Mihut L., Preda N., Baibarac M., Baltog I., Lefrant S., Wery J. Photoluminescence studies on [C60] fullerene solutions in N-methyl-2-pyrrolidinone and pyrrolidine // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2004. Vol. 415. P. 9–21. DOI: 10.1080/15421400490478209.
51. Nakamura Y., Minowa T., Hayashida Y., Tobita S., Shizuka H., Nishimura J. J. Relaxation processes in the excited state of C₆₀-o-quinodimethane adducts // *Chem. Soc., Faraday Trans.* 1996. Vol. 92(3). P. 377–382. DOI: 10.1039/FT9969200377.
52. Homocianu M., Airinei A., Dorohoi D. O. Solvent Effects on the Electronic Absorption and Fluorescence Spectra // *J. of Adv. Res. in Phys.* 2011. Vol. 2(1). P. 011105. URL: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1007.2329&rep=rep1&type=pdf>

Поступила в редакцию 01.06.2019 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.3.9

LUMINESCENT PROPERTIES OF NITROGEN-CONTAINING BISADDUCTS OF FULLERENE C₆₀

© Z. S. Kinzyabaeva*, G. L. Sharipov

*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Ufa Federal Research Center of RAS
141 Oktyabrya Avenue, 450075 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.**Phone: +7 (347) 284 27 50.***Email: zefa5@rambler.ru*

The spectral-luminescent characteristics of a mixture of cis-2 and cis-3 bis-oximes, bis-hydrazones and bis-triazoles of fullerene C₆₀ were studied for the first time. Photoluminescence of aqueous solutions of these compounds with emission maxima at 515 (bis-oximes), ~470, ~650 (bis-hydrazones), and 530 (bis-triazoles) nm was detected. The maximum photoluminescence of C₆₀ bis-triazoles is bathofloric shifted compared with C₆₀ bis-oximes and bis-hydrazones. The quantum yield of photoluminescence for C₆₀ bis-oximes was $\sim 3.6 \cdot 10^{-4}$, which is consistent with published data for bisadducts of C₆₀ fullerene. The dependence of the photoluminescence spectra on the dielectric constant of the solvent for bis-hydrazones was revealed: the quantum yield of luminescence in DMSO ($\sim 1.1 \cdot 10^{-3}$) is 3 times higher than in an aqueous solution. Among the obtained nitrogen-containing adducts, the quantum yield of photoluminescence of bis-triazoles of fullerene in DMSO has the highest value; which is $1.7 \cdot 10^{-2}$.

Keywords: photoluminescence, C₆₀ bisadducts, oximes, hydrazones, 1,2,3-triazoles.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

1. Kratschmer W., Lamb L. D., Fostiropoulos K., Huffman D. R. Solid Pp. 0: a new form of carbon// Nature. 1990. Vol. 347. Pp. 354–358. URL: <https://www.nature.com/articles/347354a0>
2. Bethune D. S., Meijer G., Tang W. C., Rosen H. J. Chem. Phys. Lett. 1990. Vol. 174. Pp. 219–222. DOI: 10.1016/0009-2614(90)85335-A.
3. Johnson R. D., Meijer G., Bethune D. S. J. Am. Chem. Soc. 1990. Vol. 112. Pp. 8983–8984. DOI: 10.1021/ja00180a055.
4. Andong X., Haibin P., Xinyi Z., Yilin H., Shaojun F., Junyan S., Jian Z., Cunyi X. J. Lumin. 1995. Vol. 63. Pp. 301–308. DOI: 10.1016/0022-2313(94)00073-L.
5. Kim D., Lee M., Suh Y. D., Kim S. K. J. Am. Chem. Soc. 1992. Vol. 114. Pp. 4429–4430. DOI: 10.1021/ja00037a075.
6. Ma B.; Sun Y. P. J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2. 1996. Pp. 2157–2162. DOI: 10.1039/P29960002157.
7. Lee M., Song O.-K., Seo J.-C., Kim D., Suh Y. D., Jin S. M., Kim S. K. Chem. Phys. Lett. 1992. Vol. 196. Pp. 325–329. DOI: 10.1016/0009-2614(92)85976-H.
8. Shiu L.-L., Chien K.-M., Liu T.-Y., Lin T.-I., Her G.-R., Huang S.-L., Luh T.-Y. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1. 1994. Pp. 3355–3357. DOI: 10.1039/P19940003355.
9. Lin S. K., Shiu L. L., Chien K. M., Luh T. Y., Lin T. I. J. Phys. Chem. 1995. Vol. 99. Pp. 105–111. DOI: 10.1021/j100001a019.
10. Guldi D. M.; Asmus, K.-D. Photophysical Properties of Mono- and Multiply-Functionalized Fullerene Derivatives. J. Phys. Chem. A. 1997, 101, 1472–1481. DOI: 10.1021/jp9633557.
11. Ma B., Bunker C. E., Guduru R., Zhang X.-F., Sun Y.-P. J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101. Pp. 5626–5632. DOI: 10.1021/jp971067k.
12. Sun Y.-P., Lawson G. E., Riggs J. E., Ma B., Wang N., Moton D. K. J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102. Pp. 5520–5528. DOI: 10.1021/jp9801121.
13. Sun Y.-P., Ma B., Bunker C. E. J. Phys. Chem. A. 1998. Vol. 102. Pp. 7580–7590. DOI: 10.1021/jp982591+.
14. Williams R. M., Zwier J. M., Verhoeven J. W. J. Am. Chem. Soc. 1995. Vol. 117. Pp. 4093–4099. DOI: 10.1021/ja00119a025.
15. Accorsi G., Armaroli N. J. Phys. Chem. Pp. 2010. Vol. 114. Pp. 1385–1403. DOI: 10.1021/jp9092699.
16. Campidelli S., Vazquez E.; Milic D., Lenoble J., Castellanos C. A., Sarova G., Guldi D. M., Deschenaux R., Prato M. J. Org. Chem. 2006. Vol. 71. Pp. 7603–7610. DOI: 10.1021/jo0609576.
17. Matsubara Y., Muraoka H., Tada H., Yoshida Z. Chem. Lett. 1996. Pp. 373–374. DOI: 10.1246/cl.1996.373.
18. Nakamura Y., Asami A., Ogawa T., Inokuma S., Nishimura J. J. Am. Chem. Soc. 2002. Vol. 124. Pp. 4329–4335. DOI: 10.1021/ja0257063.
19. Nakamura Y., Taki M., Tobita S., Shizuka H., Yokoi H., Ishiguro K., Sawaki Y., Nishimura J. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2. 1999. Pp. 127–130. DOI: 10.1039/A803891K.
20. Li Z.-J., Yang W.-W., Gao X. J. Phys. Chem. A. 2011. Vol. 115. Pp. 6432–6437. DOI: 10.1021/jp112411h.
21. Gonzalez-Rodriguez D., Carbonell E., Rojas G. M., Castellanos C. A., Guldi D. M., Torres T. J. J. Am. Chem. Soc. 2010. Vol. 132 (46). Pp. 16488–16500. DOI: 10.1021/ja105864r.
22. Schick G., Levitus M., Kvetko L., Johnson B. A., Lamparth I., Lunkwitz R., Ma B., Khan S. I. J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. Pp. 3246–3247. DOI: 10.1021/ja984329k.

23. Hutchison K., Gao J., Schick G., Rubin Y., Wudl F. J. Am. Chem. Soc. 1999. Vol. 121. Pp. 5611–5612. DOI: 10.1021/ja990608b.
24. Matsuo Y., Tahara K., Morita K., Matsuo K., Nakamura E. Angew. Chem., Int. Ed. 2007. Vol. 46. Pp. 2844–2847. DOI: 10.1002/anie.200604839.
25. Zhang X., Matsuo Y., Nakamura E. Org. Lett. 2008. Vol. 10. Pp. 4145–4147. DOI: 10.1021/ol8017193.
26. Li C.-Z., Matsuo Y., Nakamura E. J. Am. Chem. Soc. 2009. Vol. 131. Pp. 17058–17059. DOI: 10.1021/ja907908m.
27. Nakamura E., Tahara K., Matsuo Y., Sawamura M. J. J. Am. Chem. Soc. 2003. Vol. 125. Pp. 2834–2835. DOI: 10.1021/ja029915z.
28. Matsuo Y., Tahara K., Sawamura M., Nakamura E. J. Am. Chem. Soc. 2004. Vol. 126. Pp. 8725–8734. DOI: 10.1021/ja048683w.
29. Brites M. J., Santos C., Nascimento S., Gigante B., Luft-mann H., Fedorov A. New J. Chem. 2006. Vol. 30. Pp. 1036–1045. DOI: 10.1039/B601649A.
30. Ala-Kleme T., Mäki R., Laaksonen P., Haapakka K. Analytica Chimica Acta 2002. Vol. 472. Pp. 83–87. DOI: 10.1016/S0003-2670(02)00941-8.
31. Luo C., Fujitsuka M., Watanabe A., Ito O., Gan L., Huang Y., Huang C. -H. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1998. Vol. 94. Pp. 527–532. DOI: 10.1039/A706672D.
32. Matsuo B. Y., Sato Y., Hashiguchi M., Matsuo K., Nakamura E. Adv. Funct. Mater. 2009. Vol. 19. Pp. 2224–2229. DOI: 10.1002/adfm.200900021.
33. Xu G., Han Y., Sun M., Bo Z., Chen C. J. of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry. 2007. Vol. 45. Pp. 4696–4706. DOI: 10.1002/pola.22215.
34. Urnikaite S., Malinauskas T., Gaidelis V., Maldzius R., Jankauskas V., Getautis V. Carbon. 2011. Vol. 49. Pp. 320–325. DOI: 10.1016/j.carbon.2010.09.030.
35. Li C.-Z., Yip H.-L., Jen A. K.-Y. J. Mater. Chem. 2012. Vol. 22. Pp. 4161–4177. DOI: 10.1039/C2JM15126J.
36. Chuard T., Deschenaux R. Design. Mesomorphic Properties, and Supramolecular Organization of [60]fullerene-containing Thermotropic Liquid. Crystals. J. Mater. Chem. 2002. Vol. 12. Pp. 1944–1951. DOI: 10.1039/B201353N.
37. Montellano A., Da Ross T., Bianco A., Prato M. Fullerene P. 0 as a Multifunctional System for Drug and Gene Delivery. Nanoscale. 2011. Vol. 3. Pp. 4035–4041. DOI: 10.1039/c1nr10783f.
38. Mroz P., Tegos G. P., Gali H., Wharton T., Sarna T., Hamblin M.R. Photochem. Photobiol. Sci. 2007. Vol. 6. Pp. 1139–1149. DOI: 10.1039/B711141J.
39. Hirsch A. The Chemistry of the Fullerenes. Thieme: Stuttgart. Germany. 1994.
40. Taylor R., Walton D. R. M. Nature. 1993. Vol. 363. Pp. 685–693. URL: <https://www.nature.com/articles/363685a0>.
41. Troshin. P. A., Troshina O. A., Lyubovskaya R. N., Razumov V. F. Functional fullerene derivatives, methods of synthesis and perspectives for use in organic electronics and biomedicine. Ivanovo State University: Ivanovo. 2008.
42. Piotrovsky L. B., Kiselev O. I. Fullerenes in biology. Rostock: St. Petersburg. 2006.
43. Bulgakov R. G., Kinzyabaeva Z. S. Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures 2016. Vol. 24. Pp. 441–445. DOI: 10.1080/1536383X.2016.1174697.
44. Kinzyabaeva Z. S., Bulgakov, R. G. Russian J. of Org. Chem. 2017. Vol. 53. Pp. 118–122. URL: <https://link.springer.com/article/10.1134/S1070428017010213>.
45. Kinzyabaeva Z. S., Sharipov G. L. Vestnik Bashkirskogo univesiteta 2018. Vol. 23. No. 4. Pp. 1096–1099. DOI: <https://doi.org/10.33184/bulletin-bsu-2018.4.26>.
46. Nurmukhametov, R. N. Pogloshchenie i lyuminestsentsiya aromaticheskikh soedinenii [Absorption and luminescence of aromatic compounds]. M., Khimiya. 1971.
47. Parker C. A. Photoluminescence of Solutions. Elsevier: Amsterdam-London-New York. 1968.
48. Turro N. J. Molecular Photochemistry; W. A. Benjamin, Inc.: New York-Amsterdam, 1965.
49. Zhao Y., Fang Y., Jiang Y. Spectrochimica Acta Part A. 2006. Vol. 64. Pp. 564–567. DOI: 10.1016/j.saa.2005.07.054.
50. Mihut L., Preda N., Baibarac M., Baltog I., Lefrant S., Wery J. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 2004. Vol. 415. Pp. 9–21. DOI: 10.1080/15421400490478209.
51. Nakamura Y., Minowa T., Hayashida Y., Tobita S., Shizuka H., Nishimura J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1996. Vol. 92(3). Pp. 377–382. DOI: 10.1039/FT9969200377.
52. Homocianu M., Airinei A., Dorohoi D. O. J. of Adv. Res. in Phys. 2011. Vol. 2(1). Pp. 011105. URL: <http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.1007.2329&rep=rep1&type=pdf>

Received 01.06.2019.