

УДК 543.422.3:535.341.08

**КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МЕТОДОМ УФ СПЕКТРОСКОПИИ ПРОИЗВОДНЫХ МЕТАНОФУЛЛЕРЕНОВ
С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ****Ю.Н. Биглова¹, В.А. Крайкин², В.В. Михеев¹, С.А. Торосян², С.В. Колесов², А.Г. Мустафин¹,
М.С. Мифтахов²**¹*Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа*
E-mail: bn.yulya@mail.ru²*Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа**Статья поступила 22 октября 2012 г.*

Разработан спектроскопический метод анализа соединений из ряда метанофуллеренов с различной функционализацией и количеством заместителей. Для определения состава смесей этих соединений применяли стандартную спектрофотометрическую методику, а также метод производной спектроскопии. На модельных смесях производных фуллерена продемонстрирована приемлемая воспроизводимость и чувствительность используемых методов. Проведен анализ реакционной массы, полученной при взаимодействии фуллерена с диаллиловым эфиром малоновой кислоты.

Ключевые слова: фуллерен, метанофуллерены, УФ спектроскопия, спектры поглощения, производная спектроскопия второго порядка.

ВВЕДЕНИЕ

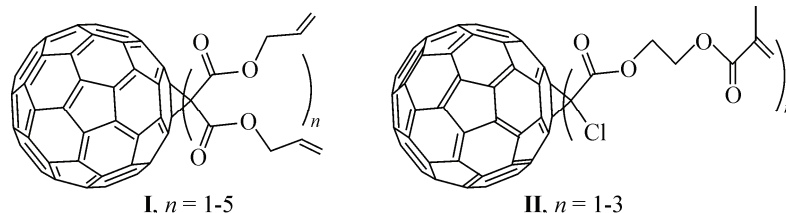
Фуллерены обладают широким спектром неординарных свойств и перспективы их применения в различных отраслях промышленности весьма заманчивы. Особый интерес и практическую ценность представляют функционально замещенные фуллерены, синтезу и изучению свойств которых посвящено постоянно увеличивающееся количество публикаций. Значительная часть этих работ касается синтеза и исследования свойств метанофуллеренов, получаемых по реакции Бингеля—Хирша и приводящей к [6,6]-закрытым аддуктам [1, 2]. Следует отметить, что функционализация C_{60} (в том числе и по Бингелю—Хиршу), как правило, сопровождается получением смеси трудно разделяющихся продуктов различной степени замещения.

Одним из методов качественного и количественного определения фуллеренсодержащих аддуктов, присутствующих в таких смесях, может служить УФ спектроскопия. Исследование УФ спектров позволяет судить об изменениях, произошедших в результате функционализации фуллеренового ядра, а знание спектральных характеристик фуллеренсодержащих соединений дает возможность на количественном уровне оценить содержание отличающихся по функциональности продуктов в их смесях.

Необходимо отметить, что в литературе практически отсутствуют сведения о количественном УФ спектроскопическом определении смеси соединений фуллерена с различной степенью замещения, хотя практическая и научная важность подобных данных вполне очевидна. Целью настоящей работы является разработка методики спектрофотометрического определения состава смеси метанофуллеренов с различной функциональностью и степенью замещения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбрали фуллерен C_{60} (ЗАО "ИЛИП", 99,5 % основного вещества) и синтезированные на его основе (по модифицированной методике Бингеля—Хирша) новые метанофуллерены различных степеней замещения [3, 4]: [(1',1'-диаллилкарбонил)-1,2-метано]-1,2-дигидро- C_{60} -фуллерен (I); [(1-(метакрилоилокси)этилоксикарбонил-1-хлор)метано]-1,2-дигидро- C_{60} -фуллерен (II).



В качестве растворителей использовали хлороформ (ХЧ), толуол (ЧДА), изопропиловый спирт (ХЧ), гексан (ХЧ), которые очищали по стандартным методикам, в результате все их физико-химические константы соответствовали справочным данным. Ацетонитрил (СП), *o*-дихлорбензол (Aldrich) применяли без дополнительной очистки.

Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировали в координатах оптическая плотность (A) – длина волны (λ) на сканирующем спектрофотометре UV 1600 фирмы Shimadzu (Япония). Запись спектров проводили при комнатной температуре (20 °С) в диапазоне волн от 190 до 1100 нм (ширина щели 2,0 нм, сканирование — быстрое), используя кварцевую кювету толщиной 1 см.

Молярные коэффициенты экстинкции монофункционализированных производных метанофуллеренов определяли из концентрационных зависимостей оптической плотности растворов, измеренной в максимумах полос поглощения.

Высокоэффективный жидкостной хроматографический (ВЭЖХ) анализ проводили на хроматографической системе Shimadzu LC-20 со спектрофотометрическим диодноматричным детектором (Япония). Детектирование проводили при длине волны 280 нм. Использовали колонку Exsil Silica 250×4,6 мм, 5 мкм. В качестве подвижной фазы применяли элюент состава гексан:толуол:изопропиловый спирт = 97:2:1. Скорость подачи подвижной фазы 1 мл/мин.

Калибровочные растворы аддуктов готовили прямым растворением метанопроизводных в хлороформе. Концентрацию растворов варьировали в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-4} моль/л, аликвотные части отбирали при помощи микропипеток серии Biohit Proline (Финляндия). Взвешивание образцов проводили на весах марки Sartorius M2P (чувствительность 10^{-6} г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ состава смеси аддуктов I и II (продукты взаимодействия C_{60} с диаллиловым эфиром малоновой кислоты и 2-(2,2-дихлорацетокси)этил-2-метилакрилатом соответственно) проводили двумя методами. По методу 1 (стандартный спектрофотометрический метод) в образующейся смеси определяли содержание только монозамещенных производных, а используя производную спектроскопию второго порядка (метод 2 — "от пика до пика") можно устанавливать все функционализированные производные метанофуллеренов, присутствующие в анализируемой смеси [5, 6].

Как видно из рис. 1, где приведены спектры поглощения C_{60} аддукта I, содержание заместителей в структуре которого варьируется от 1 до 5, с увеличением степени замещения соединений характеристические для фуллерена C_{60} максимумы поглощения при 258 и 329 нм смещаются в коротковолновую область, при этом их интенсивность снижается. Вероятно, наблюдаемое связано с нарушением симметрии фуллеренового ядра и уменьшением длины сопряжения. Начиная с дизамещенного образца метанофуллерена, пики в области 330 нм вырождаются в плечо. Аналогичные спектры поглощения получены и для производных аддукта II.

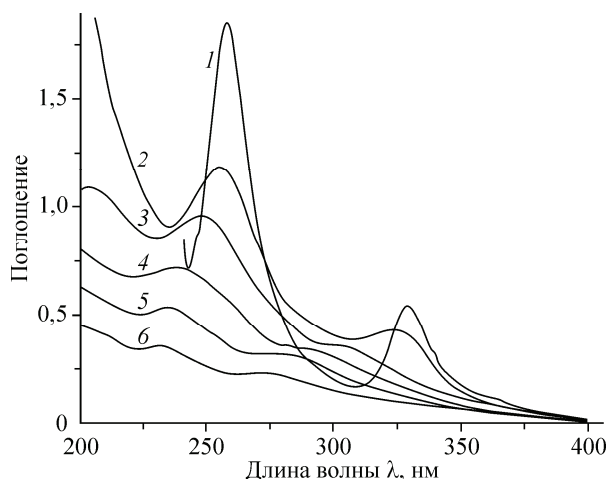


Рис. 1. Спектры поглощения незамещенного фуллера C_{60} (1), зарегистрированного в хлороформе, и аддукта **I** с различным количеством заместителей n : моно (2), ди (3), три (4), тетра (5), пента (6), снятых в ацетонитриле при концентрациях 10^{-5} моль/л

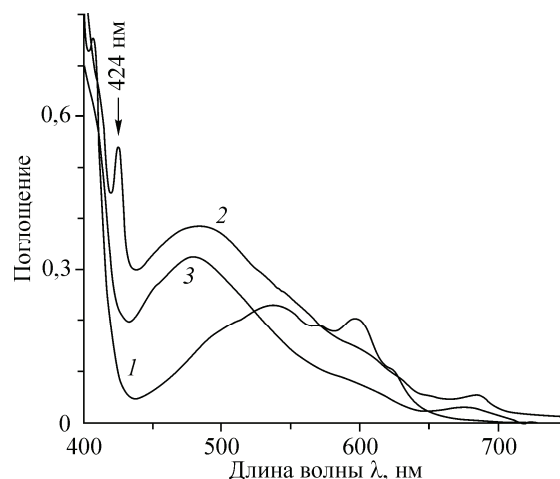


Рис. 2. Спектры поглощения незамещенного фуллера C_{60} (1), зарегистрированного в *o*-дихлорбензоле, и аддукта **I** с различным количеством заместителей n : моно (2), ди (3), снятых в хлороформе при одинаковых концентрациях $2,5 \times 10^{-4}$ моль/л

Ввиду того, что спектры поглощения смеси метанофуллеренов различных степеней замещения состоят из ряда перекрывающихся полос, определение количества производных аддуктов представляет собой трудноразрешимую задачу. Исключение составляет продукт моноприсоединения, поскольку только он имеет характеристический пик при длине волны $\lambda_{\max} = 424,0$ нм (рис. 2). Последний соответствует поглощению для всех монозамещенных производных 1,2-метанофуллеренового ряда, синтезированных в результате присоединения по двойной связи 6,6 к ядру C_{60} [7], что позволяет определять его количества по методу I.

В случае остальных функционализированных аддуктов наибольшая селективность спектрофотометрического анализа достигается при переходе ко вторым производным УФ спектров (метод 2), т.е. к исследованию концентрационных зависимостей $d^2A/d\lambda^2 = f(\lambda)$. Как представляется, метод 2 удобен прежде всего для идентификации смеси моно-, ди- и тризамещенных метанофуллеренов, так как именно они преобладают среди продуктов реакции Бингеля—Хирша, а доля соединений большей степени функционализации мала и идентификация их осложняется. Протестированные различные значения $\Delta\lambda$ выявили, что коэффициент $\Delta\lambda = 40$ показывает лучшую избирательность, высокую чувствительность и адекватное отношение сигнал/шум для экспериментальной работы. На рис. 3 представлены вторые производные спектров моно-, ди- и тризамещенного метанофуллеренового аддукта **I** и соответствующие им амплитуды h_1, h_2, h_3 между минимумом и максимумом $d^2A/d\lambda^2$, которые были использованы для построения калибровочного графика (рис. 4).

На основании калибровочного графика зависимости концентрации моно-, ди- и тризамещенного аддукта **I** от второй производной (см. рис. 4) найдены коэффициенты линейной регрессии, необходимые для расчета молярных концентраций аддуктов (табл. 1). Как видно из рис. 4, в исследованном диапазоне концентраций соблюдается закон Бугера—Ламберта—Бера.

Зависимость второй производной спектров $d^2A/d\lambda^2$ от концентрации описывается уравнением прямой линии с коэффициентом корреляции в пределах 0,9993—0,9999.

Для того чтобы оценить точность и воспроизводимость обоих употребляемых спектрофотометрических методов, приготовили серии растворов модельных смесей аддукта **I**, взятых с различным соотношением компонентов (табл. 2 и 3).

Данные таблиц 2 и 3 свидетельствуют о том, что оба используемых метода определения монозамещенных компонентов приводят к сопоставимым результатам, но при увеличении ко-

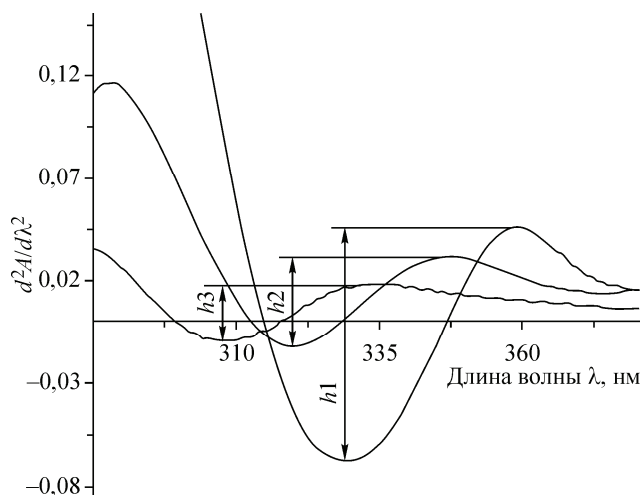


Рис. 3. Вторые производные спектров поглощения аддукта I (h_1 — моно-, h_2 — ди- и h_3 — тризамещенного)

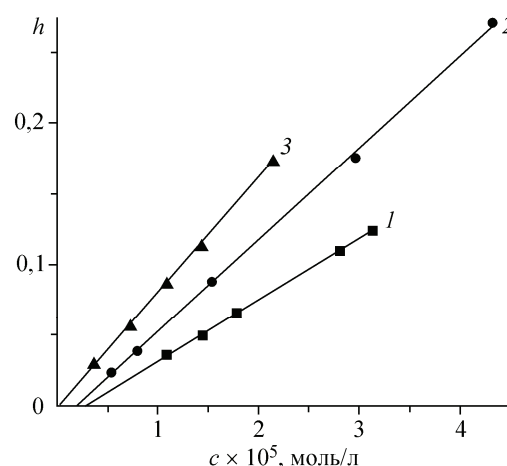


Рис. 4. Зависимость второй производной спектра от концентрации моно- (1), ди- (2) и тризамещенного аддукта I (3)

личества функционализированных аддуктов ошибка определенно несколько возрастает (см. табл. 3).

В качестве примера, демонстрирующего возможности предлагаемого метода для анализа полученной смеси метанофуллеренов, приведены результаты определения состава продуктов, полученных в результате взаимодействия C_{60} с диаллиловым эфиром малоновой кислоты [3].

Т а б л и ц а 1

Параметры линейной регрессии для концентрационных зависимостей A и $d^2A/d\lambda^2$

| Метод | Аддукт I | λ , нм | Уравнение линейной регрессии | R | $S_f \times 10^3$ |
|-------|----------|----------------|--|--------|-------------------|
| 1 | Моно- | 424 | $A = 1978,84c + 0,62 \times 10^{-7}$ | 0,9999 | 1,5 |
| 2 | Моно- | 359/329 | $h = 1,23 \times 10^{-4}c + 0,01 \times 10^{-5}$ | 0,9993 | 1,7 |
| | Ди- | 347/320 | $h = 1,23 \times 10^{-4}c + 0,01 \times 10^{-5}$ | 0,9993 | 3,3 |
| | Три- | 334/308 | $h = 2,31 \times 10^{-4}c + 0,30 \times 10^{-5}$ | 0,9997 | 0,6 |

Т а б л и ц а 2

Определение содержания аддуктов I в модельной смеси, содержащей моно- (1) и ди- (2) замещенные производные

| № смеси | Введено, мкг | | Получено, мкг | | | | | |
|-------------------------------|--------------|------|---------------|--------------|---------|--------------|------|--------------|
| | | | Метод 1 | | Метод 2 | | | |
| | 1 | 2 | 1 | δ , % | 1 | δ , % | 2 | δ , % |
| 1 | 19,6 | 17,3 | 20,3 | -3,6 | 20,2 | -3,1 | 17,8 | 2,9 |
| 2 | 22,8 | 19,7 | 22,5 | 1,3 | 22,8 | — | 19,5 | 1,0 |
| 3 | 26,0 | 22,9 | 26,5 | 1,9 | 26,1 | -0,4 | 22,8 | 0,4 |
| 4 | 30,2 | 26,3 | 30,5 | -1,0 | 30,0 | 0,7 | 26,1 | 0,8 |
| 5 | 32,3 | 28,3 | 32,0 | 0,9 | 32,2 | 0,3 | 28,0 | 1,1 |
| 6 | 37,6 | 32,9 | 36,9 | 1,8 | 37,2 | 1,1 | 32,8 | 0,3 |
| 7 | 44,8 | 44,1 | 39,1 | 1,6 | 39,2 | 1,3 | 44,0 | 0,5 |
| Среднее значение δ , % | | | | 1,7 | | 1,0 | | 1,0 |

Т а б л и ц а 3

Определение содержания аддуктов I в модельной смеси, содержащей моно- (1), ди- (2) и три- (3) замещенные производные

| № смеси | Введено, мкг | | | Получено, мкг | | | | | | | |
|-----------------------|--------------|------|-------|---------------|-------|---------|-------|------|-------|-------|------|
| | | | | Метод 1 | | Метод 2 | | | | | |
| | 1 | 2 | 3 | 1 | δ, % | 1 | δ, % | 2 | δ, % | 3 | δ, % |
| 1 | 12,5 | 12,5 | 36,1 | 13,8 | -10,4 | 14,0 | -12,0 | 13,9 | -11,2 | 39,2 | -8,6 |
| 2 | 14,6 | 14,6 | 42,1 | 17,2 | -17,8 | 16,1 | -10,3 | 16,2 | -10,9 | 45,6 | -8,3 |
| 3 | 18,7 | 18,6 | 53,5 | 19,4 | -3,7 | 19,8 | -5,9 | 20,0 | -7,5 | 57,9 | -8,2 |
| 4 | 21,8 | 21,9 | 62,7 | 22,6 | -3,7 | 22,6 | -3,7 | 23,0 | -5,0 | 64,0 | -2,1 |
| 5 | 28,8 | 28,6 | 83,1 | 29,8 | -3,5 | 28,9 | -0,3 | 29,4 | -2,8 | 83,4 | -0,4 |
| 6 | 30,8 | 30,7 | 88,8 | 31,8 | -3,2 | 32,2 | -4,5 | 31,6 | -2,9 | 89,5 | -0,8 |
| 7 | 35,8 | 35,7 | 102,3 | 34,2 | 4,5 | 34,6 | 3,3 | 35,6 | 0,3 | 100,9 | 1,4 |
| Среднее значение δ, % | | | | 1,7 | | 6,7 | | 5,7 | | 5,8 | |

Т а б л и ц а 4

Сопоставление данных количественного определения содержания аддукта I в смеси по методам 1, 2 и ВЭЖХ

| Определяемый компонент | Метод 1, мас. % | Метод 2, мас. % | ВЭЖХ, мас. % | Определяемый компонент | Метод 1, мас. % | Метод 2, мас. % | ВЭЖХ, мас. % |
|------------------------|-----------------|-----------------|--------------|------------------------|-----------------|-----------------|--------------|
| C ₆₀ | — | — | 1,1 | Три- | — | 3,3 | 4,3 |
| Моно- | 71,9 | 72,2 | 74,5 | Тетра- | — | — | 1,7 |
| Ди- | — | 16,7 | 17,6 | Пента- | — | — | 0,8 |

По данным этого анализа, основным компонентом анализируемой смеси является моно- (72,2 мас.%), ди- (16,7 мас.%) и тризамещенное производное (3,3 мас.%). На остальные не идентифицированные продукты замещения приходится 5,8 мас.% (табл. 4).

Полученные результаты хорошо согласуются с данными высокоэффективной жидкостной хроматографии.

На основании результатов выполненной работы можно сделать вывод о применимости разработанного спектрофотометрического метода для анализа сложных смесей метанофуллеренов с различной степенью функционализации.

Работа выполнена при финансовой поддержке федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009—2013 годы (мероприятие 1.1), номер заявки 2012-1.1-12-000-1015-027 (соглашение 8444).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bingel C. // Chem. Ber. – 1993. – **126**. – P. 1957.
2. Camps X., Hirsch A. // J. Chem. Soc. Perkin Trans I. – 1997. – P. 1595.
3. Торосян С.А., Гималова Ф.А., Михеев В.В. и др. // Журн. орган. химии. – 2011. – **47**, № 12. – С. 1771.
4. Torosyan S.A., Biglova Y.N., Mikheev V.V. et al. // Mendeleev Comm. – 2012. – **22**, N 4. – P. 199.
5. Parra A., Garcia-Villanova J., Rodenas V., Gomez M.D. // J. Pharm. Biomed. Anal. – 1994. – **12**, N 5. – P. 653.
6. Rodenas V., Parra A., Garcia-Villanova J., Gomez M.D. // J. Pharm. Biomed. Anal. – 1995. – **13**. – P. 1095.
7. Guldi D.M., Hunderbuhler H., Carmichael I. // J. Phys. Chem. A. – 2000. – **104**. – P. 8601.