

УДК 543.422.3:535.341.08

**УФ СПЕКТРОСКОПИЯ МОНОЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
1,2-ДИГИДРО-С₆₀-ФУЛЛЕРЕНОВ****Ю.Н. Биглова¹, В.А. Крайкин², С.А. Торосян², В.В. Михеев¹, С.В. Колесов²,
А.Г. Мустафин¹, М.С. Мифтахов²**¹Башкирский государственный университет, химический факультет, Уфа, e-mail: bn.yulya@mail.ru²Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа*Статья поступила 8 июля 2012 г.*

Методом УФ спектроскопии в различных растворителях определены молярные коэффициенты поглощения фуллерена С₆₀ и монозамещенных 1,2-дигидро-С₆₀-фуллеренов. Установлено, что коэффициент экстинкции фуллерена С₆₀ при 330 нм (основная полоса поглощения, наиболее часто используемая для количественного и качественного определения содержания С₆₀) не зависит от природы растворителя и составляет ~54400 М⁻¹·см⁻¹. Молярные коэффициенты поглощения ряда монозамещенных 1,2-дигидро-С₆₀-фуллеренов практически не зависят от химического строения, длины заместителя и составляют 35700 М⁻¹·см⁻¹ (λ ~ 328 нм) и 115250 М⁻¹·см⁻¹ (λ ~ 257 нм). Показано, что замещение в фуллерене происходит по двойной 6,6 связи, о чем свидетельствует характеристичная для монозамещенных метанофуллеренов полоса поглощения при 424 нм в спектрах этих соединений.

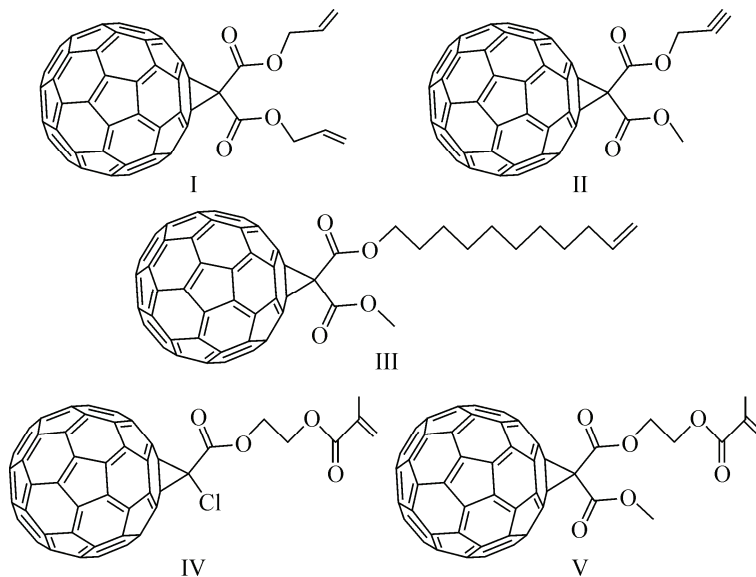
Ключевые слова: фуллерен, монозамещенные 1,2-дигидро-С₆₀-фуллерены, УФ спектроскопия, коэффициенты экстинкции.

Количество публикаций по химии фуллерена С₆₀ неуклонно растет. Это касается не только работ в области синтеза функционализированных производных на его основе, но и исследований, связанных с изучением свойств как самого С₆₀, так и полученных на его основе соединений. Для качественного и количественного определения свободного и ковалентносвязанного фуллерена весьма существенно знание спектральных характеристик. Имеющиеся в научной литературе публикации по изучению УФ спектров С₆₀ и продуктов функционализации на его основе немногочисленны. Сведения же, приведенные в литературных источниках, разрозненны и противоречивы, хотя важность систематизации обозначенных данных актуальна [1—5]. Монозамещенные 1,2-дигидро-С₆₀-фуллерены интересны тем, что содержат активные двойные связи, которые могут быть вовлечены в реакции (со)полимеризации.

Цель настоящей работы — исследование методом УФ спектроскопии: 1) влияния химического строения и длины заместителя на спектральные характеристики монозамещенных 1,2-дигидро-С₆₀-фуллеренов; 2) количественных изменений молярных коэффициентов поглощения, происходящих в результате преобразования С₆₀ в функционализированные производные. Проведен сопоставительный анализ полученных результатов с данными, опубликованными в этой области.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны фуллерен C_{60} (ЗАО "ИЛИП", 99,5 % основного вещества) и синтезированные на его основе (по модифицированной методике Бингеля—Хирша) монозамещенные 1,2-дигидро- C_{60} -фуллерены [6—8]: [(1',1'-диаллилкарбонил)-1,2-метано]-1,2-дигидро- C_{60} -фуллерен (I); [(1-метоксикарбонил)-1-(пропилоксикарбонил)метано]-1,2-дигидро- C_{60} -фуллерен (II); [(1-метоксикарбонил)-1-(10-ундеценилоксикарбонил)-1,2-метано]-1,2-дигидро- C_{60} -фуллерен (III); [(1-(метакрилоилокси)этилоксикарбонил)-1-хлор)метано]-1,2-дигидро- C_{60} -фуллерен (IV); {(1-метоксикарбонил)-1-[(метакрилоилокси)-этилоксикарбонил]-1,2-метано}-1,2-дигидро- C_{60} -фуллерен (V).



Электронные спектры поглощения исследуемых соединений регистрировали в координатах: оптическая плотность (A) — длина волны (λ) на УФ спектрофотометре UVmini 1240 Sumadzu. Запись спектров проводили при комнатной температуре в диапазоне волн от 190 до 1100 нм (ширина щели 2,0 нм, спектральное разрешение 0,1 нм, скорость сканирования 1000 нм/мин), используя кварцевую кювету толщиной 1 см. Готовили растворы различных концентраций в диапазоне от 10^{-6} до 10^{-4} моль/л. Молярные коэффициенты поглощения определяли из градуировочных графиков для длин волн в максимумах поглощения.

Спектры фуллерена C_{60} снимали в хлористом метиле, хлороформе, толуоле, *o*-дихлорбензоле. Растворители очищали по стандартным методикам, их физико-химические константы соответствовали справочным данным.

Из-за плохой растворимости фуллерена в хлористом метиле и хлороформе молярные коэффициенты экстинкции C_{60} определены при одной концентрации ($8,5 \cdot 10^{-6}$ моль/л). В случае ароматических углеводородов коэффициенты определяли на основании концентрационной зависимости от оптической плотности.

Поскольку хлороформ поглощает в более широкой области спектра (нижняя граница прозрачности 235 нм), спектры монозамещенных производных C_{60} регистрировали только в хлороформе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как показывает анализ литературных данных, представленных в табл. 1, в УФ спектрах фуллерена C_{60} и монозамещенных соединений на его основе как значения молярных коэффициентов поглощения, так и положения максимумов, при которых они регистрируются, зависят от многих факторов (природы растворителя, концентрации раствора, образования молекулярных

Т а б л и ц а 1

Спектральные характеристики фуллеренов и монозамещенных производных на его основе

Соединение	Растворитель	λ , нм	ε , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	Ссылка
C_{60}	Толуол	335	6470*	[1]
	Хлороформ	330	9400	
		260	36400	
C_{60}	ТГФ	330	8640	[2]
		260	26790	
	Бензол	330	49400	
C_{60}	Толуол	330	8000—312000	[2]
	Гексан	330	52000	
	Октанол-1	260	172120	
		330	55100	
	Октанол-2	260	185136	
		330	39050	
C_{60}	Бензол	330	56561	[3]
		332	52443	
	Хлорбензол	330	59333	
	<i>o</i> -Дихлорбензол	331	66845	
	CCl_4	327	50575	
	ТГФ	328	54838	
		326	37474	
	C_{60}	Толуол	340	
340			32041	
[(1',1'-дидиэтилоксикарбонил)-1,2-метано]-1,2-дигидро- C_{60} -фуллерен	Толуол	335	54500	[5]
		310	47000	
моноаддукт N-метилфуллеропирролидина метиловый эфир фенилциклопропан[6,6]- C_{60} -бутановой кислоты	Хлористый метилен	260	165000*	[9]
		325	45000	
{(R)-2-ацетокси-3-[2-(2-фуллеропирролидин-1-ил-этокси)-этоксикарбонил]-пропил}-триметиламмония хлорид	Хлористый метилен	254	98659	[10]
		Хлороформ	90000	
	ТГФ	117358		
	Диоксан	99890		
	Октанол		80362	

* Значения найдены из приведенных в работах УФ спектров.

комплексов) и существенно отличаются в различных публикациях. В табл. 1 приведены коэффициенты экстинкции, определенные для двух наиболее характерных полос поглощения C_{60} в областях 260 и 330 нм.

С целью систематизации существующих в научной литературе экспериментальных данных и их уточнения предварительно нами определены молярные коэффициенты экстинкции исходного фуллерена C_{60} в различных растворителях (табл. 2).

Как и часть исследователей [1], мы наблюдали незначительный гипсохромный сдвиг полосы поглощения при переходе от хлорсодержащих алканов к ароматическим углеводородам.

Т а б л и ц а 2

Молярные коэффициенты экстинкции фуллерена C_{60}
в различных растворителях

Растворитель	λ , нм	ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	λ , нм	ϵ , $M^{-1} \cdot cm^{-1}$
Хлористый метилен	329	54480	257	186218
Хлороформ	329	54296	258	184726
<i>o</i> -Дихлорбензол	333	54523	*	—
Толуол	334	53726	*	—

* Область поглощения растворителя.

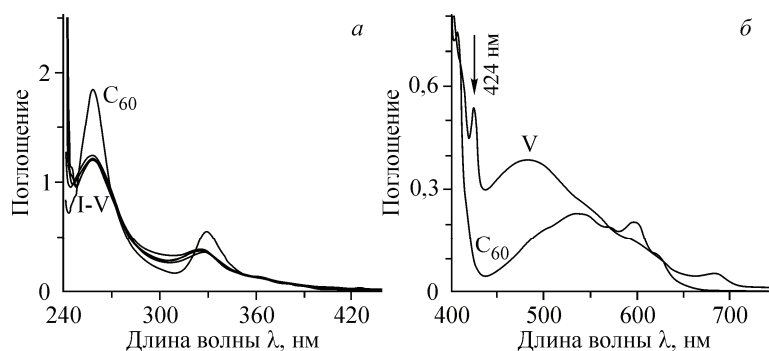
Однако, по нашим данным, молярный коэффициент поглощения фуллерена, определенный в области 330 нм, практически не зависит от типа растворителя и составляет $\sim 54400 M^{-1} \cdot cm^{-1}$, т.е. близок к значениям, полученным авторами работ [2, 4].

Спектры ряда монозамещенных 1,2-дигидро- C_{60} -фуллеренов, зарегистрированные в одинаковых условиях (см. рисунок), обнаруживают следующее. Независимо от природы и длины заместителей спектральные кривые монозамещенных 1,2-дигидро- C_{60} -фуллеренов идентичны: спектры всех модифицированных фуллеренов, приведенные к одной концентрации, практически совпадают (см. рисунок, *a*). При переходе от исходного C_{60} к его монозамещенным производным максимумы полос поглощения несколько смещаются в коротковолновую область, а интенсивность поглощения уменьшается примерно на 35 %.

В длинноволновой области (см. рисунок, *б*) на спектрах всех исследуемых производных регистрируется острый пик с максимумом при 424 нм (на примере {(1-метоксикарбонил-1-[(метакрилоилокси)-этилоксикарбонил]-1,2-метано)}-1,2-дигидро- C_{60} -фуллерена), который характерен только для моноаддуктов [11] и связан с присоединением заместителей исключительно по двойной 6,6 связи C_{60} и образованием 1,2-метанофуллеренов. Кроме этого пика для последних характерны полосы поглощения с максимумами при 482 и 684 нм. Аналогичный вид спектральной кривой имеют все монопроизводные метанофуллеренового ряда.

Для всех полос в дифференциальном спектре наблюдается линейная зависимость оптической плотности от концентрации соединений. Полученные результаты спектральных характеристик ряда монозамещенных 1,2-дигидро- C_{60} -фуллеренов приведены в табл. 3.

С увеличением концентрации монозамещенных 1,2-дигидро- C_{60} -фуллеренов (см. табл. 3) отмечается уменьшение значений коэффициентов экстинкции монозамещенных 1,2-дигидро- C_{60} -фуллеренов при обеих длинах волн. Однако при $\lambda \sim 260$ нм их изменения более значительны, что приводит к уменьшению отношения A_{258}/A_{327} . Подобное поведение растворов, вероятно, можно объяснить образованием ассоциатов переменного состава.



УФ спектры фуллерена C_{60} и ряд I—V монозамещенных 1,2-дигидро- C_{60} -фуллеренов, снятые в хлороформе и при одинаковых концентрациях: 10^{-5} (*a*); $2,5 \times 10^{-4}$ моль/л (*б*) (спектр C_{60} снят в *o*-дихлорбензоле)

Т а б л и ц а 3

Изменение молярных коэффициентов поглощения в зависимости от концентрации
монозамещенных 1,2-дигидро- C_{60} -фуллеренов

Соединение	Концентрация $\times 10^5$, моль/л	ϵ (327 нм), $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	ϵ (258 нм), $M^{-1} \cdot cm^{-1}$	A_{258}/A_{327}
I	0,46	34600	125890	3,64
	0,73	34260	119500	3,49
	1,09	35110	121510	3,46
	1,44	35343	119960	3,39
	2,14	36350	118040	3,25
Средний коэфф. экстинкции		35720 $R = 0,9984$	118630 $R = 0,9979$	$\epsilon_{424} = 1870 M^{-1} \cdot cm^{-1}$
II	0,40	37000	123750	3,34
	0,49	36740	122250	3,33
	0,63	36540	121260	3,32
	1,54	35840	117660	3,28
	1,76	35460	116080	3,27
Средний коэфф. экстинкции		35760 $R = 0,9997$	117440 $R = 0,9993$	$\epsilon_{424} = 2150 M^{-1} \cdot cm^{-1}$
III	0,77	39010	124030	3,18
	0,96	37760	120250	3,18
	1,15	37650	119570	3,17
	1,89	35410	112100	3,16
	2,97	35080	109430	3,12
Средний коэфф. экстинкции		35610 $R = 0,9985$	112160 $R = 0,9954$	$\epsilon_{424} = 2050 M^{-1} \cdot cm^{-1}$
IV	0,50	38000	127800	3,36
	0,59	37670	125680	3,34
	1,13	37690	124190	3,30
	2,19	36350	115600	3,18
	2,60	36090	110200	3,05
Средний коэфф. экстинкции		36060 $R = 0,9988$	113020 $R = 0,9947$	$\epsilon_{424} = 1980 M^{-1} \cdot cm^{-1}$
V	0,49	36250	121790	3,36
	0,73	36160	121230	3,35
	0,83	36140	119520	3,31
	1,04	35480	116150	3,27
	1,26	35320	115000	3,25
Средний коэфф. экстинкции		35660 $R = 0,9995$	117260 $R = 0,9980$	$\epsilon_{424} = 2390 M^{-1} \cdot cm^{-1}$

На основании результатов выполненной работы можно заключить следующее.

1. Молярный коэффициент поглощения для фуллерена не зависит от типа растворителя и составляет $\sim 185500 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ при $\lambda \sim 260$ нм и $\sim 54400 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ при $\lambda \sim 330$ нм.

2. Для ряда монозамещенных 1,2-дигидро- C_{60} -фуллеренов коэффициент экстинкции, определенный в максимуме поглощения в тех же областях спектра, меньше ($\sim 35700 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ при $\lambda \sim 328$ нм и $115250 M^{-1} \cdot cm^{-1}$ при $\lambda \sim 257$ нм) по сравнению с немодифицированным C_{60} и практически не зависит от химического строения заместителя.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chubarova E.V., Melenevskaya E.Yu.* // *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostruct.* – 2008. – **16**. – P. 640 – 643.
2. *Bensasson R.V., Bienvenue E., Dellinger M. et al.* // *J. Phys. Chem.* – 1994. – **98**, N 13. – P. 3492 – 3500.
3. *Грунькин И.Ф., Логинова Н.Ю.* // *Журн. общей химии.* – 2006. – **76**. – С. 2000 – 2002.
4. *Silvestrini S., Dalle Nogare D., Carofiglio T. et al.* // *Eur. J. Org. Chem.* – 2011. – P. 5571 – 5576.
5. *Guldi D.M., Prato M.* // *Acc. Chem. Res.* – 2000. – **33**. – P. 695 – 703.
6. *Торосян С.А., Гималова Ф.А., Михеев В.В. и др.* // *Журн. орган. химии.* – 2011. – **47**, № 12. – С. 1771 – 1774.
7. *Торосян С.А., Гималова Ф.А., Биглова Ю.Н. и др.* // *Журн. орган. химии.* – 2012. – **48**, № 5. – С. 735 – 737.
8. *Torosyan S.A., Biglova Y.N., Mikheev V.V. et al.* // *Mendeleev Commun.* – 2012. – **22**, № 4. – P. 199 – 200.
9. *Geerts Y.H., Debever O., Amato C. et al.* // *Beilstein J. Org. Chem.* – 2009. – **5**, N 49.
10. *Angelini G., De Maria P., Fontana A. et al.* // *Langmuir.* – 2001. – **17**. – P. 6404 – 6417.
11. *Guldi D.M., Hunderbuhler H., Carmichael I.* // *J. Phys. Chem. A.* – 2000. – **104**. – P. 8601 – 8616.