

УДК 548.736.1: 546.26

© А. Е. Карпунин, А. С. Мазур, О. В. Проскурина, В. И. Герасимов,
И. В. Плешаков, Я. А. Фофанов, Ю. И. Кузьмин

НАБЛЮДЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОВЕДЕНИЯ СПЕКТРАЛЬНЫХ ЛИНИЙ ЯМР ^{13}C КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ПОЛИГИДРОКСИЛИРОВАННОГО ФУЛЛЕРЕНА $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$

В работе показано, что в спектрах ядерного магнитного резонанса ^{13}C , наблюдавшегося в полигидроксилированном фуллерене $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$ (фуллереноле), регистрируются особенности, отражающие существование изомеров данного соединения, а исследование температурного поведения пиков, соответствующих этим особенностям, может рассматриваться как метод качественного определения соотношения, в котором изомеры присутствуют в составе фуллеренола. Установлено, что в определенном режиме изменяя температуру, можно управлять изомерным составом образцов.

Кл. сл.: ядерный магнитный резонанс, фуллеренол, спектры ЯМР углерода

ВВЕДЕНИЕ

Изучение водорастворимых форм углеродных материалов привлекает внимание исследователей в связи с тем, что эти соединения обладают необычными и с точки зрения многих возможных применений полезными свойствами. К числу таких соединений следует отнести и т. н. фуллеренолы, для которых существуют различные предложения по их биомедицинскому использованию. Кроме этого, они имеют характеристики, интересные для целого ряда других областей [1, 2].

Полигидроксилированные фуллерены (фуллеренолы) имеют общую формулу $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$, в структурном отношении они представляют собой углеродный каркас в виде молекулы фуллерена C_{60} , окруженный оболочкой из ОН-групп, обеспечивающих высокую растворимость вещества. Величина n зависит от того, каким образом вещество было синтезировано, причем известно, что технология может определять и более тонкие особенности строения, связанные с распределением гидроксильных групп на поверхности каркаса. Для изучения деталей формирования рассматриваемой системы требуется привлечение различных физических и физико-химических методов, среди которых важное место занимает ядерный магнитный резонанс (ЯМР), дающий полезную информацию о расположении молекулярных функциональных групп.

В настоящей работе рассмотрено применение ЯМР для характеристики специальным образом

полученного фуллеренола, и выяснения того, какие данные могут быть извлечены из температурного поведения его спектра.

ОБРАЗЦЫ

Материал был синтезирован по рассмотренной в [3, 4] схеме. Из сажи, полученной в электрической дуге эрозией графитовых электродов, выделялась смесь фуллеренов, из которой на хроматографической колонке отделялось соединение C_{60} . Затем выполнялась его многоступенчатая очистка с использованием углеродного сорбента, причем состав необходимого продукта на каждом этапе контролировался методом жидкостной хроматографии. В итоге был получен фуллерен C_{60} с чистотой 99.9 масс. % без примесей высших фуллеренов и содержанием C_{60}O не более 0.1 %. Далее синтезировался фуллеренол, для чего в отфильтрованный бензольный раствор C_{60} при интенсивном перемешивании добавлялся концентрированный раствор NaOH , и в качестве катализатора раствора гидроксида тетрабутиламмония. После прохождения реакции щелочь удалялась, и образец высушивался в вакууме.

Качественный анализ, проведенный методами рентгеновской фотоэлектронной и инфракрасной спектроскопии, подтвердил получение соединения $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$, которому по результатам комплексного термического и элементного анализа наилучшим образом соответствует значение $n \approx 46\text{--}50$.

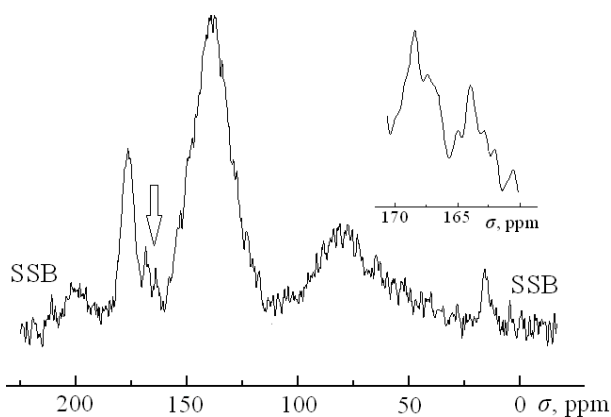


Рис. 1. Спектр ЯМР ^{13}C при $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$. Стрелкой отмечен расщепленный пик; SSB — вращательные артефакты; на вставке — область расщепления в увеличенном масштабе

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

На синтезированных описанным выше способом образцах был изучен ЯМР ^{13}C . Сигналы наблюдались на радиоспектрометре Bruker Avance III 400 WB по методике твердотельного ЯМР с использованием вращения образцов под магическим углом. Частота вращения составляла 20 кГц. При определении химических сдвигов σ в качестве стандарта использовался тетраметилсилан. Для регистрации спектров применялась одноимпульсная возбуждающая последовательность с периодом повторения 5 с, длительностью импульса 2.6 мкс и несущей частотой 100.613 МГц. Кроме того, использовалась последовательность с кросс-поляризацией (СР), имеющая период повторения 5 с, с длительностью контакта 2 мс. Измерительная система позволяла проводить

эксперименты с изменением температуры образца T от комнатной до $90\text{ }^\circ\text{C}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Полученные нами спектры ЯМР в основных чертах не отличались от обычных для данного соединения [5–7]. Рис. 1 демонстрирует один из них (поскольку в работе использовался нагрев образцов, для примера приведен результат измерения при температуре выше комнатной). Главные резонансные линии, отнесение которых к различным атомным группам можно найти, например, в [6], были воспроизведены и у нас, однако, кроме этого, была обнаружена ранее не отмечавшаяся особенность: пик, соответствующий одновалентной карбоксильной группе $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ с $\sigma \approx 165\text{ ppm}$, оказался расщепленным на два, расположенных друг относительно друга с небольшим сдвигом (4–6 ppm). Она сохранялась практически при всех T (только при $T = 70\text{ K}$ сигнал был соизмерим с шумами), причем положение пиков оставалось неизменным. Такой эффект характерен для изомеров, наличие которых мы и предполагаем в нашем образце.

Спектры ЯМР были сняты при температурах от комнатной до $90\text{ }^\circ\text{C}$. Их участки, относящиеся к карбоксильной группе (интервал $162 < \sigma < 171\text{ ppm}$), приведены на рис. 2, 3. При обработке экспериментальных данных предполагалось, что форма резонансных кривых описывается функцией Гаусса

$$f(\sigma) = \frac{1}{p\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\sigma - \sigma_0)^2}{2p^2}\right],$$

где σ_0 — центральное значение (математическое ожидание) химического сдвига, p — параметр

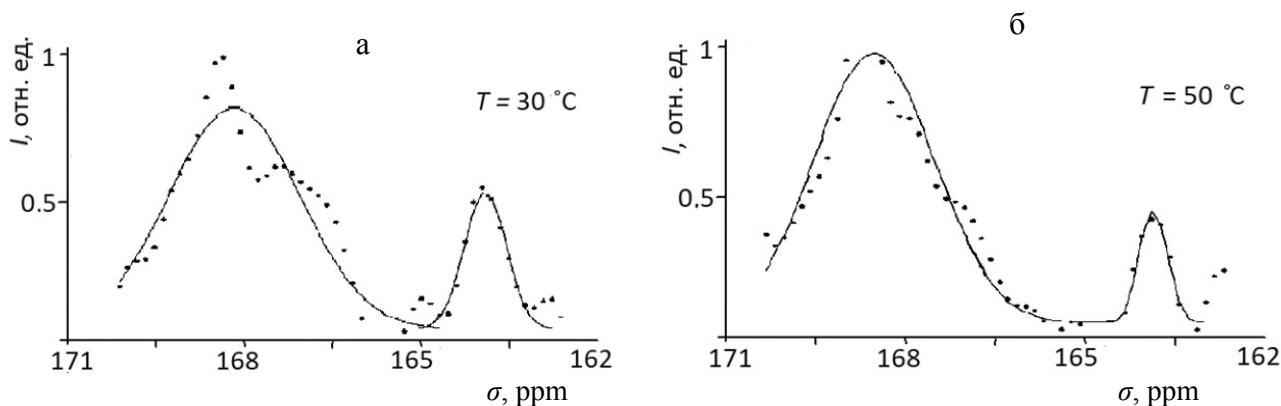


Рис. 2. Участки спектров ЯМР ^{13}C при нагреве $T = 30$ (а) и $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ (б) и последующем охлаждении образца. На рисунке — экспериментальные точки и линии аппроксимации пиков функцией Гаусса

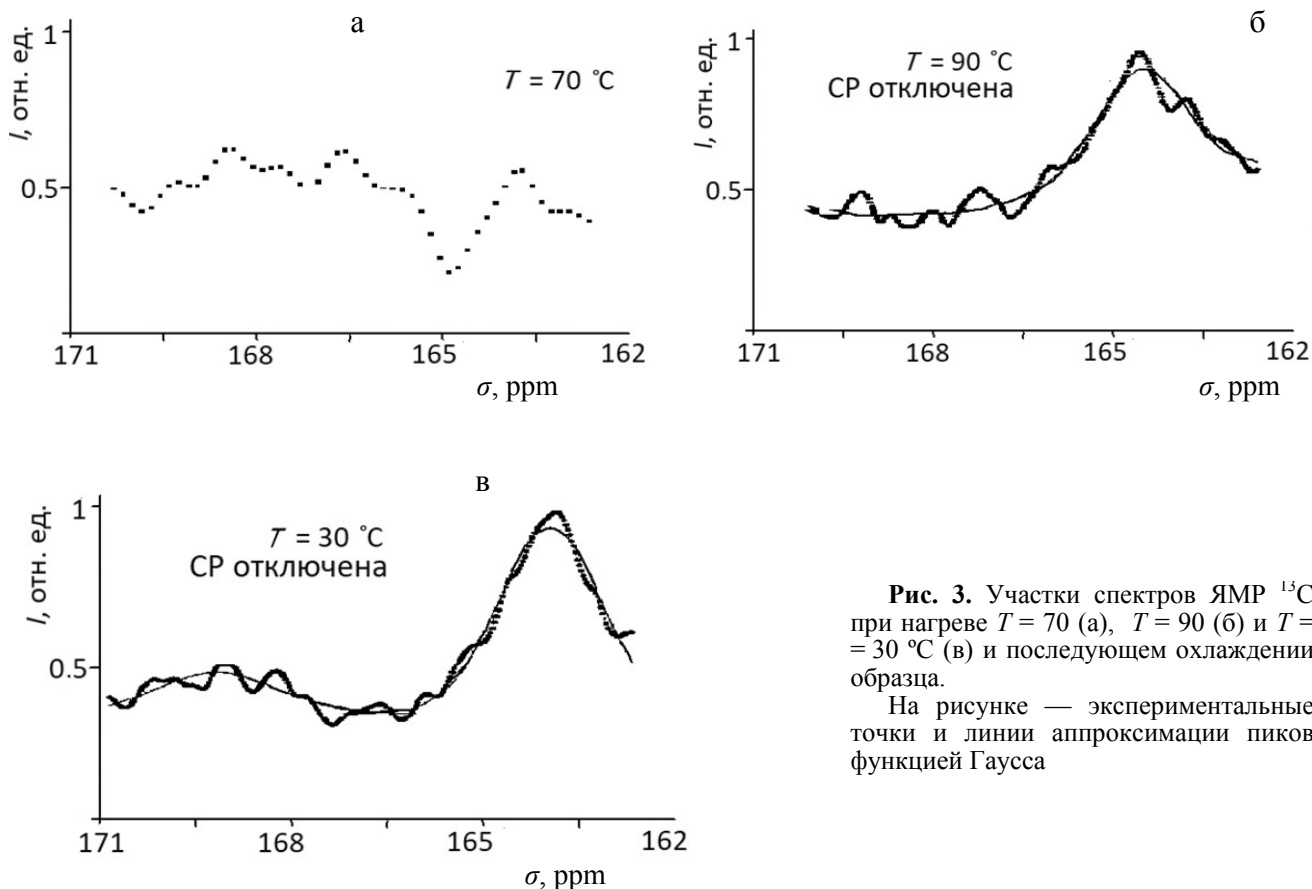


Рис. 3. Участки спектров ЯМР ^{13}C при нагреве $T = 70$ (а), $T = 90$ (б) и $T = 30$ $^\circ\text{C}$ (в) и последующем охлаждении образца. На рисунке — экспериментальные точки и линии аппроксимации пиков функцией Гаусса

ширины пика (среднеквадратичное отклонение). Подгоночные функции на рис. 2, 3 показаны сплошными линиями. Видно, что избранная функция, характерная для неоднородно уширенного спектра, вполне удовлетворительно описывает резонансы.

Известно [8], что углеродный каркас фуллеренола (т. е. молекула фуллерена C_{60}) может образовывать изомеры, и возможно, что некоторый вклад в наблюдавшееся расщепление связан с существованием разных форм этой части структуры. Нами, однако, обнаружена сильная зависимость компонентов расщепленного пика от температуры (см. рис. 2, 3), что более типично для изменчивой гидратной оболочки. Можно предположить, что в эксперименте в основном регистрируются изомеры, отвечающие разным способам присоединения ОН-групп к каркасу C_{60} с формированием карбоксильного фрагмента. Исследование температурного поведения спектров выявляет еще одно свойство резонанса в этой частотной области, заключающееся в том, что при нагреве и последующем охлаждении образца происходит противоположным образом направленное изменение интенсивностей компонент расщепленного пика. Это

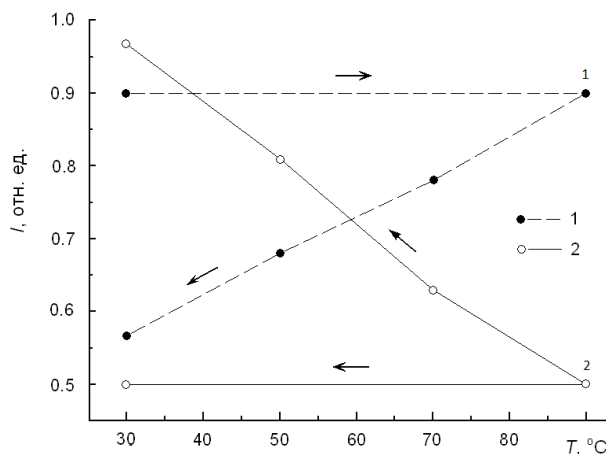


Рис. 4. Изменение относительных интенсивностей компонент расщепленного пика в зависимости от температуры (1 — $\sigma \approx 164$ ppm, 2 — $\sigma \approx 169$ ppm)

показано на рис. 4, где приводятся зависимости амплитуд сигналов ЯМР (определенных из под-

гонки гауссовой функции к экспериментальным данным) от T . Видно, что в конце цикла "нагрев—охлаждение" отношение интенсивностей пиков с $\sigma \approx 169$ ppm и $\sigma \approx 164$ ppm изменилось более, чем в 3 раза. Следовательно, то, в какой пропорции содержатся в веществе предполагаемые изомеры, зависит от предварительной температурной обработки вещества, причем это соотношение достаточно точно устанавливается методом ЯМР.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При исследовании спектров ЯМР фуллеренола методом твердотельного ЯМР обнаружена особенность в области пика, отвечающего карбоксильной группе. Высказано предположение, что она связана с существованием изомеров данного соединения, присутствие которых обеспечено, по всей видимости, применением описанной в работе технологии. Показано, что ЯМР может использоваться как метод определения соотношения, в котором изомеры присутствуют в веществе, причем это соотношение регулируется нагревом образцов.

Авторы благодарят ресурсный центр СПбГУ за предоставление возможности для проведения экспериментов и Ю.М. Жукова за характеризацию образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

Работа выполнена при поддержке ФАНО России по теме ИАП РАН гос. рег. № АААА-А16-116041110125-9 и при частичной поддержке Программы повышения конкурентоспособности ФГАОУ ВО СПбПУ № 5-100-2020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андреев С.М., Башкатова Е.Н., Пургина Д.Д., Шершакова Н.Н., Хаитов М.Р. Фуллерены: биомедицинский аспект // Иммунология. 2015. Т. 36, № 1. С. 57–61.
2. Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Bordyuh A.B., Doybeshko G.I. Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C_{60} fullerene with help of FTIR reflectance and UV-Vis spectroscopy // Chemical Physics Letters. 2002. Vol. 364, no. 1-2. P. 8–17.
3. Li J., Takeuchi A., Ozawa M., Li X., Saigo K., Kitazawa K.J. C_{60} fullerol formation catalysed by quaternary ammonium hydroxides // Chem. Soc., Chem. Commun. 1993. Vol. 23. P. 1784–1785.
4. Семенов К.Н., Летенко Д.Г., Чарыков Н.А., Никитин В.А., Матузенко М.Ю., Кескинов В.А., Постнов В.Н., Копырин А.А. Синтез и идентификация фуллеренола, полученного методом прямого окисления // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83, № 12. С. 1948–1952.
5. Chiang L.Y., Upasani R.B., Swirczewski J.W. Evidence of hemiketals incorporated in the structure of fullerols derived from aqueous acid chemistry // J. Am. Chem. Soc. 1993. Vol. 115, no. 13. P. 5453–5457.
6. Wang Z., Chang X., Lu Z., Gu M., Zhao Y., Gao X. A precision structural model for fullereneols // Chemical Science. 2014. Vol. 5, no. 8. P. 2940–2948.
7. Andreeva D.V., Ratnikova O.V., Melenevskaya E.Yu., Gribov A.V. The regioselectivity of fullereneols $C_{60}(OH)_x$ determined by high-resolution solid-state ^{13}C and 1H NMR analysis // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 2007. Vol. 12. P. 105–113.
8. Gerasimov V.I., Trofimov A., Proskurina O. Isomers of fullerene C_{60} // Materials Physics and Mechanics. 2014. Vol. 20, no. 1. P. 25–32.

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого (Карпунин А.Е., Герасимов В.И., Плеваков И.В., Кузьмин Ю.И.)

Санкт-Петербургский государственный университет (Мазур А.С.)

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет) (Проскурина О.В.)

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург (Проскурина О.В., Плеваков И.В., Кузьмин Ю.И.)

Институт аналитического приборостроения РАН, Санкт-Петербург (Фофанов Я.А.)

Контакты: Фофанов Яков Андреевич,
yakinvest@yandex.ru

Материал поступил в редакцию 6.04.2018

OBSERVATION OF TEMPERATURE BEHAVIOR OF PECULIARITIES OF ^{13}C NMR SPECTRUM LINES AS A METHOD FOR THE INVESTIGATION OF POLYHYDROXYLATED FULLERENE $\text{C}_{60}(\text{OH})_n$

A. E. Karpunin¹, A. S. Mazur², O. V. Proskurina^{3,4}, V. I. Gerasimov¹,
I. V. Pleshakov^{1,4}, Ya. A. Fofanov⁵, Yu. I. Kuzmin^{1,4}

¹Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia

²St. Petersburg State University, Russia

³St. Petersburg State Technological Institute (Technical University), Russia

⁴Ioffe Institute, Saint-Petersburg, Russia

⁵Institute for Analytical Instrumentation of RAS, Saint-Petersburg, Russia

It is shown in the work, that in spectra of nuclear magnetic resonance of ^{13}C in polyhydroxylated fullerene (fullerenol) peculiarities are registered, which reflects the existence of isomers in the substance. The study of temperature behavior of corresponding peaks can be regarded as a qualitative method for specification of the isomers proportion in fullerenol composition. It was found out, that by changing of the temperature in a certain regime it is possible to control the isomer speciation of samples.

The work is supported by FASO Russia, the topic of the IAP RAS, State reg. No. AAAA-A16-116041110125-9 and with partial support by grant of SPbPU Program for competitive ability upgrade 5-100-2020.

Keywords: nuclear magnetic resonance, fullerenol, NMR spectra of carbon

REFERENCES

1. Andreev S.M., Bashkatova E.N., Purgina D.D., Sher-shakova N.N., Chaitov M.R. [Fullerenes: biomedical aspect]. *Immunologiya* [Immunology], 2015, vol. 36, no. 1, pp. 57–61. (In Russ.).
2. Andrievsky G.V., Klochkov V.K., Bordyuh A.B., Dov-beshko G.I. Comparative analysis of two aqueous-colloidal solutions of C_{60} fullerene with help of FTIR reflectance and UV-Vis spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 2002, vol. 364, no. 1-2, pp. 8–17.
3. Li J., Takeuchi A., Ozawa M., Li X., Saigo K., Kitazawa K.J. C_{60} fullerol formation catalysed by quaternary ammonium hydroxides. *Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1993, vol. 23, pp. 1784–1785.
4. Semenov K.N., Letenko D.G., Charykov N.A., Nikitin V.A., Matuzenko M.Yu., Keskinov V.A., Postonov V.N., Kopyrin A.A. [Synthesis and identification of the fullerenol received by method of direct oxidation]. *Zhurnal prikladnoy khimii* [Journal of application-oriented chemistry], 2010, vol. 83, no. 12, pp. 1948–1952. (In Russ.).
5. Chiang L.Y., Upasani R.B., Swirczewski J.W. Evidence of hemiketals incorporated in the structure of fullerols derived from aqueous acid chemistry. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, vol. 115, no. 13, pp. 5453–5457.
6. Wang Z., Chang X., Lu Z., Gu M., Zhao Y., Gao X. A precision structural model for fullerlenols. *Chemical Science*, 2014, vol. 5, no. 8, pp. 2940–2948.
7. Andreeva D.V., Ratnikova O.V., Melenevskaya E.Yu., Griбанov A.V. The regioselectivity of fullerlenols $\text{C}_{60}(\text{OH})_x$ determined by high-resolution solid-state ^{13}C and ^1H NMR analysis. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2007, vol. 12, pp. 105–113.
8. Gerasimov V.I., Trofimov A., Proskurina O. Isomers of fullerene C_{60} . *Materials Physics and Mechanics*, 2014, vol. 20, no. 1, pp. 25–32.

Contacts: *Fofanov Yakov Andreevich*,
yakinvest@yandex.ru

Article received in edition: 6.04.2018