

УДК 541.64:543.544

СИНТЕЗ И ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИСТИРОЛОВ

© 1996 г. В. Н. Згонник, Е. Ю. Меленевская, Л. С. Литвинова,
Е. Е. Кевер, Л. В. Виноградова, И. В. Терентьева

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

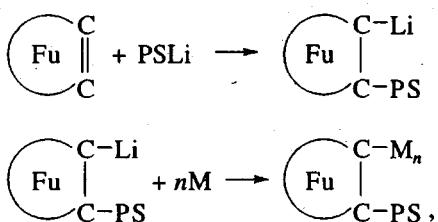
Поступила в редакцию 05.12.94 г.

Синтезированы звездообразные полимеры путем взаимодействия полистириллития с фуллереном. Методами ТСХ и ГПХ, а также их комбинацией (ортогональной хроматографией) исследован состав образовавшихся продуктов в зависимости от порядка смешения реагентов и от мольного отношения полистириллития : фуллерен (от 0.25 до 3). Показано, что при добавлении раствора фуллера к полистириллитию образуется продукт, состоящий в основном из двух компонентов, в одном из которых фуллерен соединен с одной ПС-цепью, а в другом – с несколькими (не менее 6) ПС-цепями. При обратном порядке смешения реагентов возникает набор соединений фуллерена с различным содержанием ПС-цепей. Обнаружена нестабильность фуллеренсодержащих полимеров при хранении их без растворителя при комнатной температуре. Отмечены качественные изменения в составе продуктов, обусловленные процессами окисления и сшивания.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время методам синтеза фуллеренов и их химических производных посвящен ряд обзоров [1 - 3] и оригинальных статей, демонстрирующих неослабевающий интерес к этим объектам, обладающим огромными перспективами их использования в различных сферах науки и техники, в частности в области физики сверхпроводников, синтеза алмазоподобных материалов, биологически активных препаратов и т.п.

В сравнительно немногочисленных публикациях отражены результаты исследований, связанных с получением фуллеренсодержащих полимеров [4 - 10]. Так, в работах Де Симоне и др. [9, 10] описано взаимодействие фуллерена C_{60} с полистириллитием (ПСЛ), приводящее к образованию многокомпонентной смеси фуллеренсодержащих полистиролов (до 10 цепей на одну молекулу фуллера). Принимая во внимание эти данные, мы использовали собственный подход к изучению реакции "живущих" полимеров стирола с фуллереном, как первого этапа синтеза звездообразных полимеров с лучами различной природы:



где Fu – фуллерен, M – полярный мономер.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Фуллерен экстрагировали сухим толуолом из "сажи", синтезированной в электродуге по методу Кречмера в лаборатории Г.А. Дюжева (ФТИ РАН). Выход экстракта составлял 9.6%. По данным масс-спектроскопии, продукт содержал 76% фуллерена C_{60} , 21% фуллерена C_{70} и около 2% более тяжелых углеродных кластеров (данные В.И. Карапаева, ФТИ РАН).

Фуллерен вакуумировали в стеклянных цельнопаянных системах до остаточного давления 10^{-6} мм рт. ст., растворяли в толуоле, переконденсированном из ампулы, содержащей олигостириллитий, после чего растворитель переконденсацией возвращали в ампулу с олигостириллитием. Для полного удаления следов влаги процедуру повторяли несколько раз. Эту же порцию толуола использовали для приготовления раствора фуллера необходимой концентрации.

ПСЛ с заданной ММ синтезировали в цельнопаянной вакуумной системе по методике [11]. В качестве инициатора использовали втор-бутиллитий.

Реакцию фуллерена с ПСЛ осуществляли двумя способами. В первом случае (опыт 1) раствор фуллерена в толуоле добавляли к ПСЛ в том же растворителе при комнатной температуре. Мольное соотношение ПСЛ : фуллерен = 3 : 1, т.е. реакцию проводили при избытке ПСЛ. Реакционную смесь перемешивали на магнитной мешалке около 20 мин, после чего дезактивировали дезаэрированным *трет*-бутиловым спиртом. В опыте 1 использовали ПСЛ с $M = 1700$.

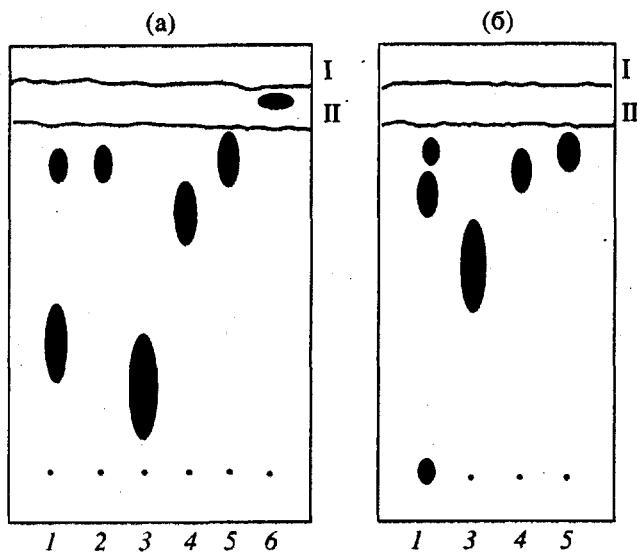


Рис. 1. ТСХ-хроматограммы продукта реакции ПСЛ с фуллереном (опыт 1) (1), исходного ПС (2), ПС-стандартов с $M \times 10^{-3}$: 10 (3), 3, 5, (4), 2 (5) и фуллерена (6). Элюирование двухступенчатое: I фронт, элюент CCl_4 ; II фронт, смешанный элюент гексан : CCl_4 : толуол : МЭК = 5.5 : 3.7 : 0.5 : 0.3 (а) и 5.2 : 4.0 : 0.5 : 0.3 (б).

Во втором случае (опыт 2) порядок смешения реагентов изменили на обратный. Раствор ПСЛ добавляли тремя порциями к раствору фуллера-на. Мольное соотношение ПСЛ: фуллерен после добавления первой порции составляло 0.25, после второй 0.75 и после третьей 1.5. Таким образом, на начальном этапе реакцию проводили при избытке фуллера-на. В опыте 2 использовали ПСЛ с $M = 5200$. При добавлении избытка ПСЛ к реакционной смеси окраска последней существенно изменялась, от красно-коричневой до темно-ко-ричневой. Соотношения ПСЛ: фуллерен приведены с погрешностью, обусловленной присутствием в используемой порции фуллера-на некоторого количества не растворимого в толуоле вещества (вероятно, "сажи").

После добавления каждой порции ПСЛ реакционную смесь перемешивали в течение 15 мин, а затем отбирали пробу в мерную ампулу, отпавали ее от системы и дезактивировали, не нарушая вакуума.

Пробы анализировали методами адсорбционной ТСХ и микроколоночной ГПХ. Применили также их сочетание, а именно, вначале образцы полупрепартивно разделяли на фракции на ТСХ-пластинах, а затем готовые фракции исследовали методом ГПХ.

ТСХ проводили на пластинах размером $5 \times 10 \text{ см}$ со слоем силикагеля, закрепленного на стеклянной подложке силиказолевым связующим [12, 13]. Элюентом служила смесь гексан– CCl_4 –толуол–МЭК. Разделенные зоны обнаруживали путем

опрыскивания пластин 1.6%-ным раствором KMnO_4 в концентрированной H_2SO_4 с последующим прогреванием в течение 20 мин, а также при экспонировании пластин под УФ-лампой ($\lambda = 366 \text{ нм}$). Полупрепартивное разделение (2–3 мг вещества) осуществляли на пластинах $10 \times 10 \text{ см}$ с толщиной слоя силикагеля 130 мкм. Выделенные из отдельных зон фракции полимеров анализировали методом ГПХ на микроколоночном хроматографе ХЖ-1309 с рефрактометрическим детектором. Анализ выполняли на высокоеффективных колонках с внутренним диаметром 0.5 мм, заполненных силикагелем Сепарон (ЧССР), диаметр пор 100 Å.

Отметим, что ММ исходного ПС выбирали из соображений слабой зависимости рефрактометрического индекса от ММ в области $M = (2 - 3) \times 10^3$. Это особенно важно при количественной оценке выхода продуктов реакции.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты ТСХ-анализа всех полученных продуктов взаимодействия ПСЛ с фуллереном показывают, что оба варианта проведения реакции обеспечивают присоединение ПС к фуллерену. Об этом свидетельствует появление на хроматограммах зон (пятен), отличающихся по фактору удерживания R_f от зон исходных реагентов (рис. 1 и 2).

При хроматографировании с использованием смешанного элюента фуллерен движется с фронтом. Он достаточно хорошо обнаруживается при использовании в качестве элюента CCl_4 . В этом случае фуллерен легко отделяется от продуктов реакции, остающихся на старте, и фиксируется в виде бледно-коричневого пятна с R_f , близким к единице. Поэтому в каждом случае хроматографирование осуществляли в два этапа: вначале в CCl_4 с целью обнаружения фуллера-на, а затем в смешанном элюенте.

Наличие химически связанного фуллера-на в продуктах реакции устанавливали по флуоресценции зон при экспонировании ТСХ-пластины в УФ-свете.

Как следует из сопоставления ТСХ-хроматограмм, представленных на рис. 1 и 2, в опыте 1 получен более однородный продукт, чем в опыте 2. В последнем случае хроматограмма содержит больший набор пятен. Фактор удерживания продукта реакции, полученного при соотношении ПСЛ : фуллерен = 0.25 (рис. 2) практически совпадает с R_f исходного ПС, из чего можно заключить, что в выбранных условиях образуется продукт с ММ, мало отличающейся от ММ полистирилита. Таким продуктом, по-видимому, является соединение фуллера-на с одной ПС-цепью (FuHPS). ММ значительной части продуктов,

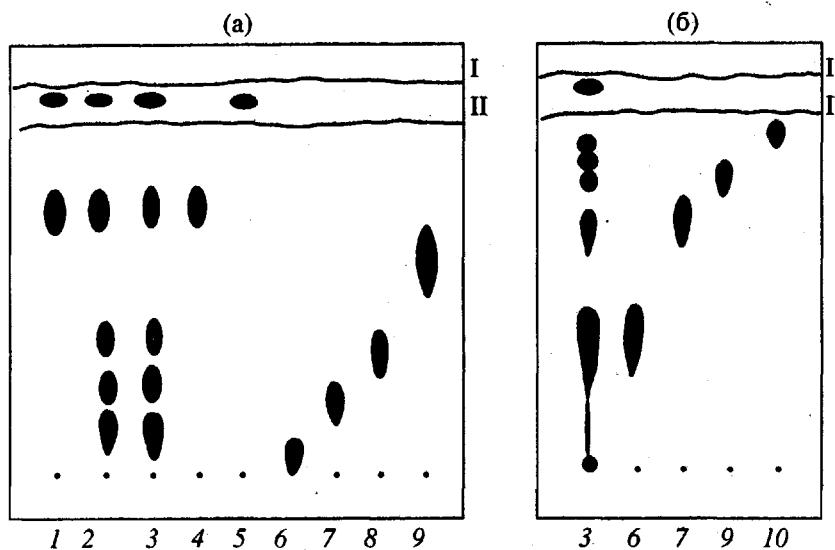


Рис. 2. ТСХ-хроматограммы продуктов реакции ПСЛ с фуллереном (опыт 2), полученных при соотношении ПСЛ : фуллерен, равном 0.25 (1), 0.75 (2) и 1.5 (3), исходного ПС (4), фуллерена (5) и ПС-стандартов с $M \times 10^{-3}$: 30 (6), 20 (7), 13.5 (8), 10 (9) и 3.5 (10). Элюирование двухступенчатое: I фронт, элюент CCl_4 ; II фронт, смешанный элюент гексан : CCl_4 : толуол; МЭК = 5.5 : 3.7 : 0.5 : 0.3 (а) и 4.8 : 4.4 : 0.5 : 0.3 (б).

полученных при соотношениях ПСЛ : фуллерен, равных 0.75 и 1.5, существенно превышают ММ исходного ПС, о чем свидетельствует уменьшение R_f хроматографических зон компонентов продуктов реакции по сравнению с R_f исходного ПС (рис. 2а). Этим соединениям может быть присдана формула $FuH_n(PS)_n$, где $n > 1$. С помощью линейных ПС-стандартов оценены ММ продуктов присоединения ПСЛ к фуллерену (рис. 1 и 2). При первом способе смешения реагентов (опыт 1) интервал значений ММ продуктов составил $(2 - 8) \times 10^3$, во втором случае (опыт 2) – $(6 - 30) \times 10^3$.

При увеличении полярности смешанного растворителя на пластинках обнаруживаются продукты, сильно адсорбирующиеся на силикагеле и проявляющие тем самым свойства соединений с функциональными группами (пятна на старте, рис. 2б). Присутствие последних можно связать с окислительными процессами, происходящими при хранении фуллерена на воздухе и реакциями продуктов окисления фуллерена с ПСЛ.

Отметим также, что непрореагировавший фуллерен был обнаружен в реакционной смеси из опыта 2. В продуктах реакции из опыта 1 он отсутствовал. Заключения, сделанные на основании результатов ТСХ-анализа, подтверждаются и дополняются данными ГПХ, позволяющей провести исследование молекулярно-массового состава продуктов. Использовали два элюента, различающиеся по полярности, – толуол и МЭК. Как следует из рис. 3, хроматограмма продукта реакции из опыта 1 представлена тремя пиками. По удерживаемому объему V_r пик 1 практически совпадает с пиком I' исходного ПС с $M = 1750$. Пик 2

по площади значительно уступает пикам 1 и 3 и соответствует, согласно калибровке по линейным ПС-стандартом, полимеру, ММ которого чуть меньше, чем удвоенная ММ исходного ПС. Исходя из этих характеристик, продукты, отвечающие пикам 1 и 2, можно отнести к соединениям состава $FuHPS$ и $FuH_2(PS)_2$ соответственно. Без особой погрешности эти полимеры можно считать линейными. Соединение, представленное

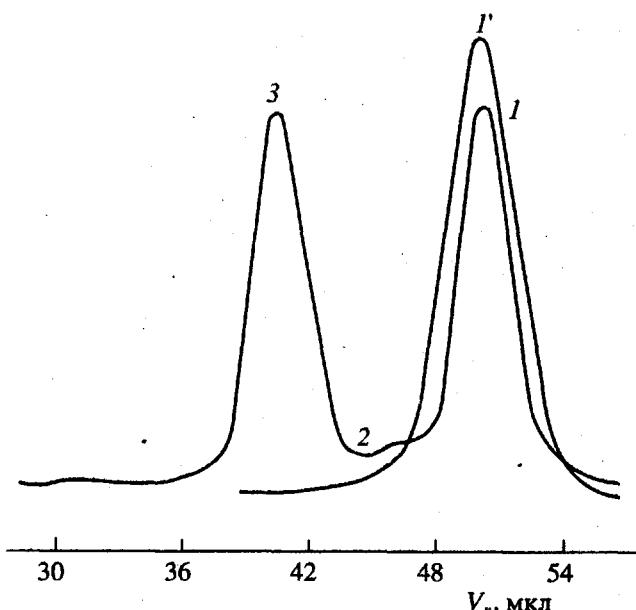


Рис. 3. ГПХ-хроматограмма продукта реакции ПСЛ с фуллереном (ПСЛ: фуллерен-3, опыт 1). Пики компонентов продукта (1 - 3) и исходного ПС (I').

ММ продуктов реакции фуллерена с ПСЛ, оцененные методом ГПХ по линейным ПС-стандартам

Пик*	V_r , мкл	M	Пик*	V_r , мкл	M
опыт 1			опыт 2		
1'	50.9	1700	1'	44.5	5200
1	50.8	1750	1	44.5	5200
2	47.2	2870	2	39.7	10500
3	41.2	8400	3	36.8	15800
			4	35.4	19500
			5	34.0	25000

* Номера пиков соответствуют пикам на рис. 3 и 4, хроматограмма в.

пиком 3, имеет ММ существенно превосходящую ММ исходного ПС (таблица), и ему должна быть приписана формула $FuH_n(PS)_n$, где $n > 2$. Макромолекулы с $n > 2$ должны быть уже не линейными, а звездообразными. Известно, что гидродинамический объем звездообразной макромолекулы меньше, чем таковой у ее линейного аналога [14]. Следовательно, значение V_r на хроматограмме для пика 3 ($M = 8400$) отвечает соединению фуллерена с числом ПС-цепей, близким к пяти. Принимая во внимание это обстоятельство и учитывая литературные данные [15], свидетельствующие о преимущественном присоединении четного числа углеводородных радикалов к фуллерену, мы должны допустить, что полученное нами соединение содержит шесть или более ПС-цепей.

ГПХ-анализ продуктов из опыта 2 (элюент – МЭК) показал, что с увеличением соотношения ПСЛ : фуллерен в реакционной смеси накапливаются высокомолекулярные продукты (рис. 4). При соотношении ПСЛ : фуллерен, равном 0.25, преобладает продукт с ММ, близкой к ММ исходного ПС (5200) (рис. 4а), а при соотношениях ПСЛ : фуллерен, равных 0.75 и 1.5 образуется набор продуктов, существенно различающихся по ММ (рис. 4б, 4в). Хроматограммы состоят из нескольких пиков. На основании калибровки по линейным ПС-стандартам, пики 1 и 2 отнесены к соединениям $FuH_n(PS)_n$, где $n = 1$ и 2 соответственно (таблица). Положение пиков 3, 4 и 5 в основном отвечает таковому для линейных ПС с ММ, кратными ММ исходного ПС. Это могло бы быть основанием для отнесения пиков 3, 4 и 5 к соединениям $FuH_n(PS)_n$, где $n = 3, 4$ и 5 соответственно (таблица). Однако учитывая звездообразное строение макромолекул и данные работы [15], можно допустить, что продукты содержат большее число ПС-цепей и представляют собой соединения $FuH_4(PS)_4$, $FuH_6(PS)_6$ и $FuH_8(PS)_8$ соответственно.

При хроматографировании конечного продукта из опыта 2 (соотношение ПСЛ : фуллерен равно 1.5) в толуоле наблюдается пик не вступившего в реакцию фуллерена, ранее также обнаруженного методом ТСХ (рис. 4г). В МЭК фуллерен не растворим и поэтому не фиксируется на хроматограмме. Таким образом, при добавлении ПСЛ к фуллерену (опыт 2) даже в количестве, превышающем число молей фуллерена, не происходит полного связывания последнего, как это имеет место при обратном порядке смешения реагентов (опыт 1).

Оценка содержания не прореагированного с фуллереном ПСЛ в обоих случаях весьма затруднительна, поскольку его хроматографическая зона как при ГПХ, так и при ТСХ маскируется зоной продукта, содержащего одну ПС-цепь ($FuHPS$).

При сопоставлении хроматограмм конечного продукта из опыта 2, полученных с использованием толуола и МЭК, видно, что площадь пика 1 существенно увеличивается при переходе к более полярному элюенту (рис. 4в, 4г). При этом также появляется новый пик 6 в области высоких значений ММ. Это свидетельствует о том, что в продукте присутствуют соединения с функциональными группами. При использовании толуола эти соединения сорбируются в колонке, а при хроматографировании в МЭК фиксируются на хроматограмме. Образование функционализированных соединений может быть связано как с использованием в опытах частично окисленного фуллерена, так и с нестабильностью самих продуктов реакции ПСЛ с фуллереном.

С целью проверки стабильности полученных нами фуллеренсодержащих полимеров через два месяца после проведения реакции мы вновь проанализировали продукты из обоих опытов. Сопоставление хроматограмм свежих и хранившихся образцов показывает, что при хранении изменяется соотношение площадей пиков, отвечающих соединениям с высокой ММ (более 50×10^3). Это свидетельствует о недостаточной стабильности соединений $FuH_n(PS)_n$.

С помощью ТСХ в толуоле образцы были разделены на три фракции – неполярную (или слабо полярную), идущую с фронтом, и две другие фракции (среднюю и находящуюся на старте), различающиеся по полярности (рис. 5). Далее фракции анализировали методом ГПХ, используя в качестве элюента МЭК. Как следует из приведенных на рис. 5 хроматограмм, для первой фракции (б) в целом повторяется картина, полученная для нефракционированного образца (а).

Основные пики на хроматограммах второй и третьей фракции (в, г) соответствуют продуктам, сохраняющим первоначальную ММ. Из положения хроматографических зон фракций на пласти-

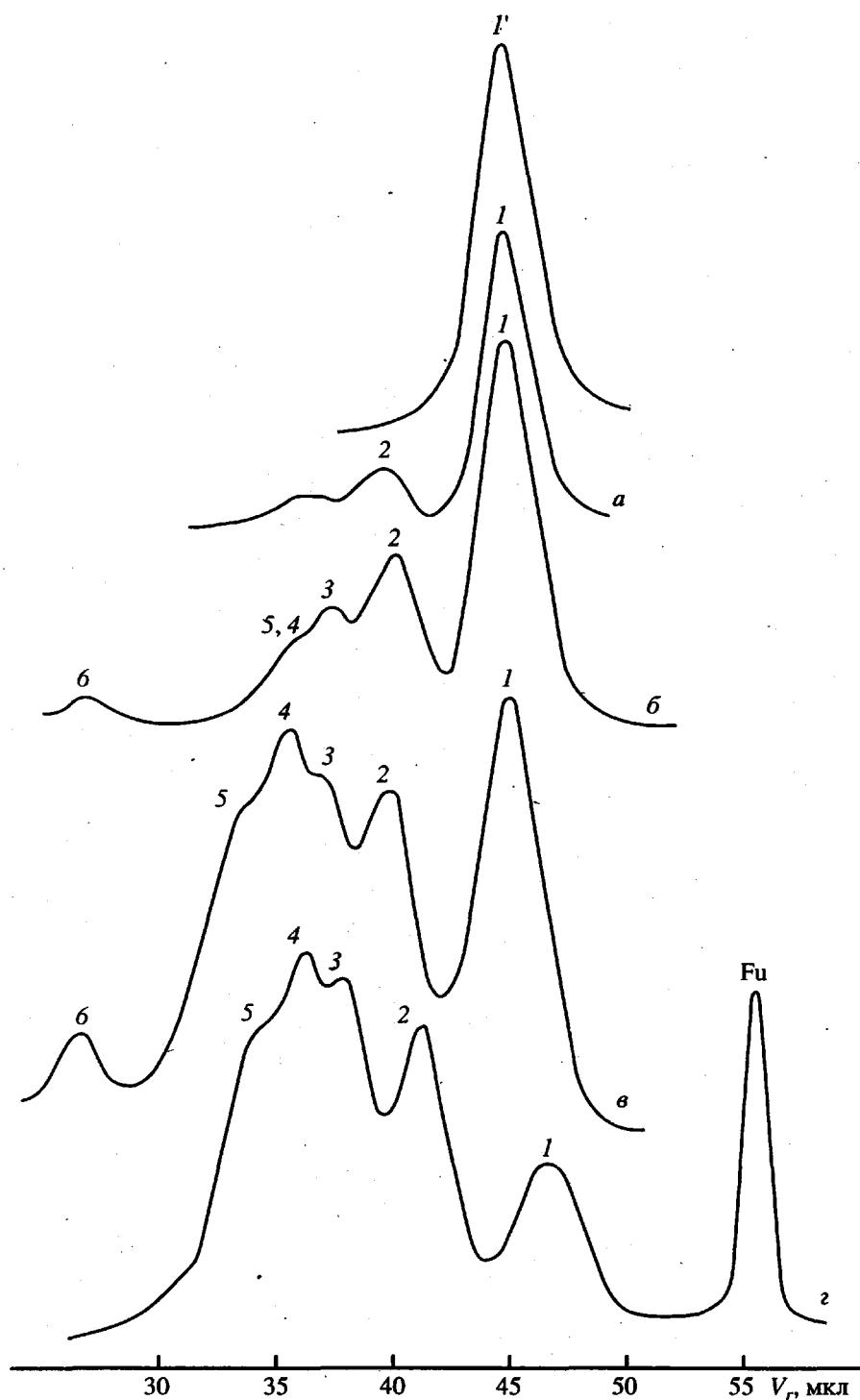


Рис. 4. ГПХ-хроматограммы продуктов реакции ПСЛ с фуллереном (опыт 2), полученных при соотношении ПСЛ : фуллерен = 0.25 (а), 0.75 (б) и 1 - 5 (в, г), элюент МЭК (а - в), толуол (г), 1 - 5 – пики компонентов продуктов, I' – пик исходного ПС, Fu – фуллерен.

не (ТСХ) следует, что эти соединения содержат функциональные группы, отвечающие за более сильную адсорбцию на силикагеле. Аналогичная картина наблюдалась и на хроматограммах фракций образца из опыта 2.

Образование продуктов с $M > 50 \times 10^3$ в образцах при хранении можно связать со слабым спиранием окисленных фуллеренсодержащих полимеров, а появление соединений с ММ ниже ММ исходного ПС – с деструкцией (рис. 5). По-види-

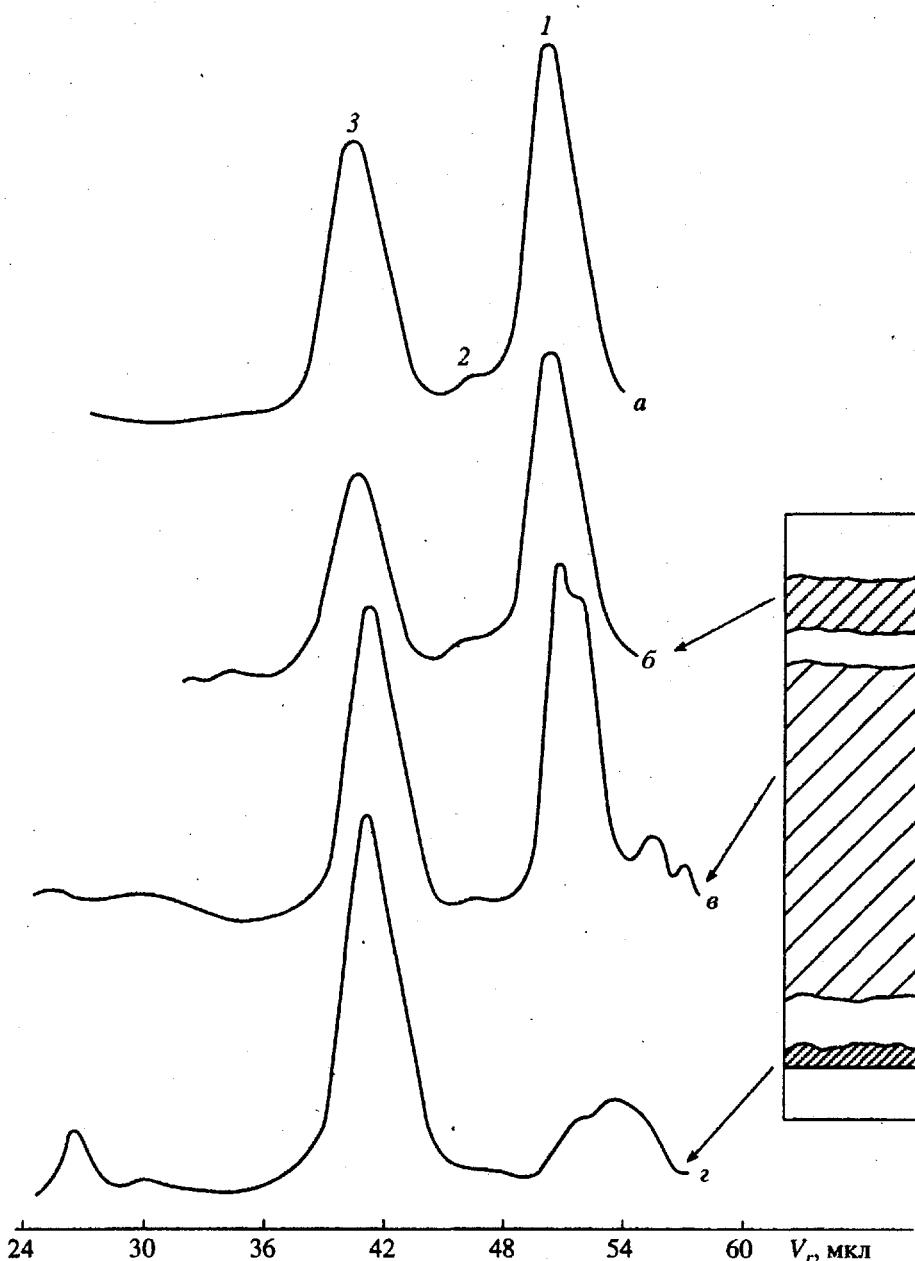


Рис. 5. Хроматограммы продукта реакции ПСЛ с фуллереном (ПСЛ : фуллерен-3, опыт 1) (а) и его фракций, полученных методом ТСХ (б - е), после хранения в течение двух месяцев. Элюент толуол (ТСХ), МЭК (ГПХ).

мому, нарушение симметрии структуры фуллерена в результате присоединения ПС-цепей вызывает дестабилизацию всей системы связей в фуллерене, что способствует окислению фуллеренового ядра при взаимодействии с кислородом.

Пики на хроматограммах третьей фракции (рис. 5г) отвечают наиболее окисленным продуктам. В соответствии со значениями V_r они относятся к соединениям с максимальным содержанием ПС-цепей. Вероятно, такие соединения особенно подвержены окислению вследствие наибольшего нарушения структуры фуллерено-вого ядра.

Работа выполнена в рамках Межотраслевой научно-технической программы России "Фуллерен и атомные кластеры".

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 485.
2. Taylor R., Walton D. // Nature. 1993. V. 363. P. 685.
3. Hirsh A., Soi A., Karfunkel H.R. // Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 1992. V. 31. P. 766.
4. Loy A.D., Assing R.A. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 10. P. 3977.

5. Suzuki T., Li Q., Khemani K.C., Wuld F. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. P. 7300.
6. Shi S., Khemani K.C., Wuld F. // J. Am. Chem. Soc. 1992. V. 114. № 26. P. 10656.
7. Gerkeler K.E., Hirsh A. // J. Am. Chem. Soc. 1993. V. 115. № 9. P. 3850.
8. Hawker C.J., Wooley K.L. // J. Chem. Soc., Chem. Comm. 1994. P. 925.
9. DeSimone I.H., Samulsky B.T., Hunt M.O., Mencelogly Y., Jr, Iarnagin R.C., York G.A., Labat K.B., Wang H. // Eur. Polym. Federation Workshop on Anionic Polymerization and Related Processes. Mainz. Germany, 1992. P. 31.
10. Samulsky B.T., DeSimone I.M., Hunt M.O., Mencelogly Y., Jr, Iarnagin R.C., York G.A., Labat K.B., Wang H. // Chem. Mater. 1992. V. 4. P. 1153.
11. Меленевская Е.Ю., Згонник В.Н., Калниныш К.К. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 19. № 11. С. 869.
12. Беленький Б.Г., Ганкина Э.С., Литвинова Л.С., Ефимова И.И., Васильковский И.Е., Хотимченко С.В., Дикарев В.П. // Биоорган. химия. 1984. Т. 10. № 2. С. 244.
13. Litvinova L.S., Belen'kii B.G., Gankina E.S. // J. Planar Chromatogr. 1991. V. 4. № 4. P. 304.
14. Mays J.W., Hadjichristidis N. // J. Appl. Polym. Sci., Symp. 1992. V. 51. P. 55.
15. Bausch J.W., Surya Prakash G.K., Olah G.A., Tse D.S., Lorents D.C., Bae Y.K., Malhotra R. // J. Am. Chem. Soc. 1991. V. 113. P. 3205.

Synthesis and Chromatographic Study of Fullerene-Containing Polystyrenes

V. N. Zgonnik, E. Yu. Melenevskaya, L. S. Litvinova, E. E. Kever,
L. V. Vinogradova, and I. V. Terent'eva

Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia

Abstract—Starlike polymers were synthesized by the reaction between poly(styryllithium) (PSL) and fullerene. The composition of the reaction products was studied by the methods of thin-layer and gel-permeation chromatography, and by their combination (two-dimensional orthogonal chromatography). The effects of alteration in the order of reagent mixing and variation of the PSL : fullerene molar ratio (from 0.25 to 3) on the composition of products were studied. When a fullerene solution is added to PSL, the product is mostly composed of two components, one of these comprising a fullerene linked with a single PS chain, and the other, a fullerene linked with several (not less than 6) PS chains. For the reverse order of mixing, the product comprises a series of fullerene compounds with various contents of PS chains. It was found that fullerene-containing polymers are unstable when stored without a solvent at room temperature: qualitative changes were observed in the composition of products, which were caused by the oxidation and cross-linking.