

УДК 541.64:542.943

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ФУЛЛЕРНОВОГО ЯДРА ЗВЕЗДООБРАЗНЫХ ФУЛЛЕРЕНСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ<sup>1</sup>

© 2002 г. К. Ю. Амшаров, Л. В. Виноградова, Е. Е. Кевер,  
Е. Ю. Меленевская, В. Н. Згонник

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

Поступила в редакцию 14.03.2001 г.

Принята в печать 03.07.2001 г.

Разработана методика селективной окислительной деструкции фуллеренового ядра звездообразных фуллеренсодержащих полистиролов. Показана принципиальная возможность разрушения полисопряженной системы фуллерена за счет окисления двойных связей в условиях, инертных по отношению к ПС. Сочетание данной методики с методами микроколоночной эксклюзионной хроматографии позволяет определять ММ лучей, а также оценивать их количество.

### ВВЕДЕНИЕ

Синтез фуллеренсодержащих полимеров сложной архитектуры сравнительно недавно оформился как новое направление в области химии высокомолекулярных соединений. Сочетание методов анионной полимеризации с уникальными свойствами фуллерена  $C_{60}$  позволило осуществить синтез ряда новых фуллеренсодержащих структур, не имевших до этого полимерных аналогов. Среди описанных в литературе фуллеренсодержащих полимеров, синтезированных с помощью процессов анионного типа, достаточно хорошо изучены лишь звездообразные ПС с фуллереновым ядром [1–4]. Так, гидродинамическими методами установлено, что полученные нами ранее фуллеренсодержащие ПС обладают звездообразной, высокосимметричной структурой с числом ветвлений, равным шести [4]. Для фуллеренсодержащих ПЭО звездообразная структура подтверждена лишь по косвенным данным [5]. При синтезе упомянутых полимеров осуществляется контроль за ММ отдельного луча (“живой” полимер с заданной ММ может быть получен предварительно). Иначе обстоит дело, если образование полимерных лучей происходит в процессе полимеризации мономера под действием активных производных фуллерена (содержащих активные связи  $C_{60}$ -литий или  $C_{60}$ -калий). В таких случаях (например,

при полимеризации этиленоксида под действием фуллеридов калия [6]) контроль за числом лучей и ММ отдельного луча в макромолекуле весьма затруднен. Еще большие трудности по определению структуры полимера, особенно по оценке ММ отдельного луча, возникают при синтезе гибридных звездообразных полимеров (содержащих полимерные лучи различной природы) или в случае радикальной сополимеризации фуллерена с разными мономерами, например N-винилпирролидоном [7].

Чтобы обеспечить высокий уровень исследования зависимости свойств полимера от его строения, необходимо синтезировать полимеры с регулируемой структурой. Для этого должны быть найдены достаточно простые и доступные методы исследования структуры таких полимеров.

В настоящей работе показана принципиальная возможность окисления молекулы фуллерена в условиях, инертных по отношению к ПС, и разработан метод окислительной деструкции на примере модельных звездообразных фуллеренсодержащих ПС. Рассмотрены возможности использования этого метода для определения ММ отдельного луча в гибридных звездообразных полимерах, содержащих лучи из ПС и поли-*трет*-бутилметакрилата.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### Окисление фуллерена

Окисление фуллерена проводили в хлороформе в гомогенных условиях. К раствору  $C_{60}$  в хлороформе ( $c = 0.2$  мг/мл) приливали насыщенный раствор комплекса перманганата калия с 18-дibenзокрауном-6 в том же растворителе. В аналогичных условиях осуществляли контрольный эксперимент

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 00-03-33083а) и Российской научно-технической программы “Актуальные направления в физике конденсированных сред”, направление “Фуллерены и атомные кластеры” (проект 98076).

E-mail: kashmar@hq.macro.ru (Амшаров Константин Юрьевич).

с ПС-стандартом ( $M = 5 \times 10^3$ ). За реакцией следили по изменению УФ-спектра системы. Спектры регистрировали на приборе "Specord M-40".

### Окисление фуллеренсодержащих ПС

20 мг шестилучевого фуллеренсодержащего ПС (молекулярная масса ПС-луча  $5 \times 10^3$ ) растворяли в 20 мл толуола, вводили в систему репер 2 мг ПС ( $M = 1.4 \times 10^3$ ). Для получения хроматограммы исходного образца с репером отбирали из системы пробу – 1 мл раствора. Добавляли в систему 10 мг 18-дibenзо-крауна-6, после чего нагревали систему до  $30^\circ\text{C}$  и вводили окислитель – перманганат калия. Окислитель и комплексант добавляли постепенно по мере расходования (общее количество перманганата 200–800 мг, краун-эфира 10–20 мг), контроль за концентрацией окислителя осуществляли визуально по окраске реакционной среды. Реакцию проводили в течение 24 ч, после чего отфильтровывали непрореагировавший перманганат и образовавшийся диоксид марганца. Фильтрат дважды промывали водой, упаривали до объема 5 мл и высаживали продукт этанолом, который затем отфильтровывали, промывали этанолом и высушивали.

Фуллеренсодержащий ПС с молекулярной массой ПС-луча  $4 \times 10^4$  окисляли аналогичным образом. Репером служил ПС с  $M = 5 \times 10^3$ .

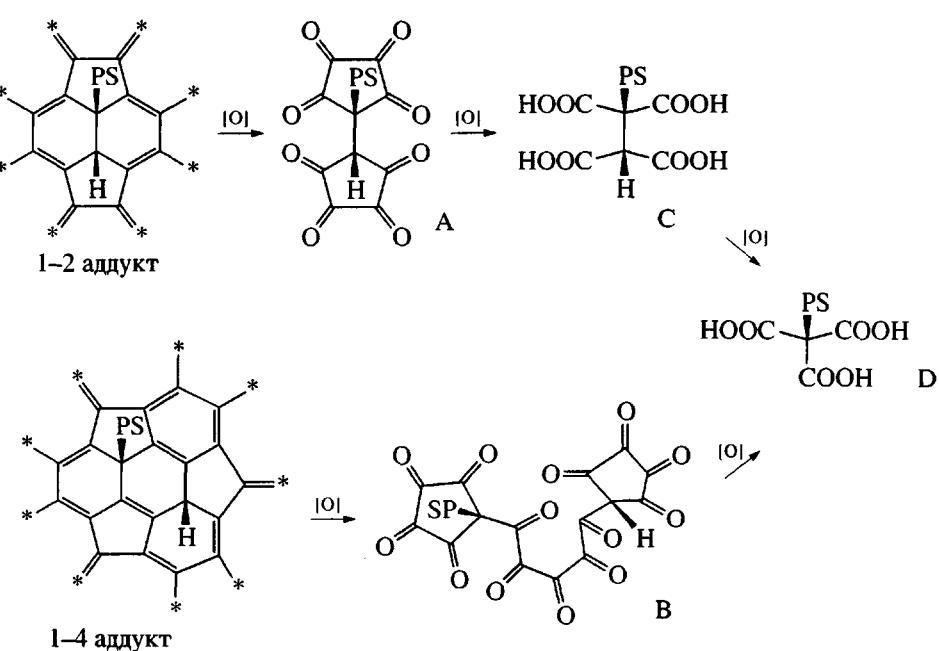
Исходные и окисленные образцы изучали на микроколоночном хроматографе ХЖ-1309 (Научно-техническое объединение РАН) [8, 9] с использованием двух детекторов – рефрактометри-

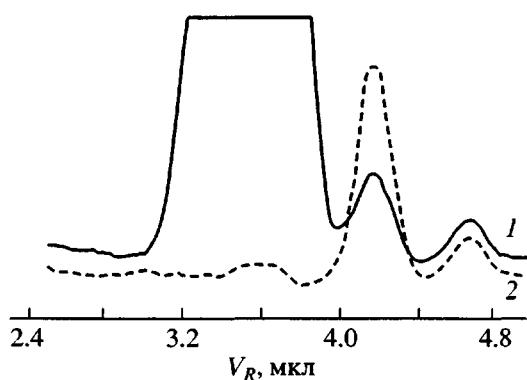
ческого и фотометрического ( $\lambda = 260$  и 330 нм). В качестве сорбентов использовали "ультрастирогель" 10<sup>3</sup> Å и глицерилметакрилат-гель Г-5, а элюента – хлороформ. "Пиковые" значения ММ для всех хроматограмм оценивали по калибровочной кривой, полученной для линейных ПС-стандартов.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Геометрия фуллеренового ядра в фуллеренсодержащем ПС препятствует перекрыванию π-орбиталей, таким образом, двойные связи в фуллереновом ядре локализованы и проявляют свойства, характерные для несопряженных, а не ароматических систем. Этот факт позволяет проводить с фуллереном реакции, характерные для изолированных двойных связей (1,2-присоединение, реакции Дильса–Альдера [10, 11]), кроме того, для фуллеренов нехарактерны реакции замещения, типичные для ароматических систем.

Разрушения фуллеренового ядра в молекуле фуллеренсодержащего ПС можно достичь расщеплением двойных связей. Двойная связь расщепляется под действием многих окислителей с образованием 2 молей кетона или 2 молей карбоновой кислоты (или по 1 молю каждого из этих соединений) в зависимости от исходных продуктов. При такой окислительной деструкции фуллеренсодержащего ПС лучи полимера будут "вырезаться" из сферы фуллеренового ядра, образуя в качестве продуктов функционализированные полимерные цепи.





**Рис. 1.** МЭХ-хроматограммы (сorbент ультратирогель 1000 Å, фотометрическое детектирование,  $\lambda = 260$  нм) звездообразного шестиугольного фуллеренсодержащего ПС, молекулярная масса ПС-предшественника (луча)  $5 \times 10^3$  с введенным реперным ПС с  $M = 1.4 \times 10^3$  (1) и того же образца после окислительной деструкции фуллеренового ядра (2).

За счет того, что окисленные образцы представляют собой линейные макромолекулы, а ММ функциональной группы пренебрежимо мала по отношению к ММ полимера, и функционализация не влияет на хроматографическое разделение в эксклюзионном режиме, хроматографический анализ таких продуктов позволяет достаточно точно определить ММ и ММР лучей исходного фуллеренсодержащего ПС.

Из возможных окислительных систем был выбран комплекс 18-дibenзо-крауна-6 с перманганатом калия в органическом растворителе [12]. Выбор был обусловлен возможностью проведения реакции в неполярных растворителях (таких, как бензол), простотой эксперимента, хорошим выходом и доступностью реагентов. При окислении такой системой на первом этапе образуются вицинальные диолы, которые окисляются дальше с образованием 2 молей кетона. Получаемые продукты – вицинальные дионы, вероятно, разрушаются дальше по аналогичному механизму, что приводит, в конечном счете, к соединению D, как в случае 1–2, так и 1–4 аддуктов фуллерена. В связи с тем, что строение функциональной группы не вносит никакого вклада в характер хроматограмм, принципиально не важно до какой конечной формы (A, B, C или D) произошло окисление.

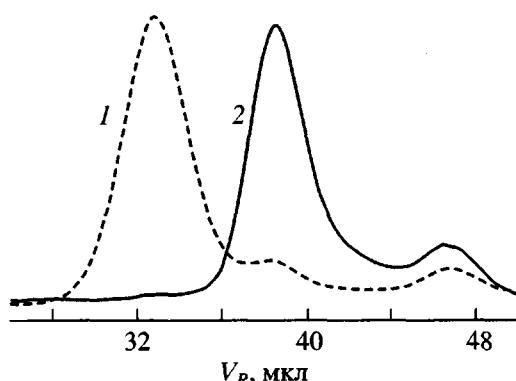
В качестве объекта для разработки методики был взят ранее синтезированный и детально изу-

ченный шестиугольный фуллеренсодержащий ПС с точно заданной длиной луча ( $M = 5 \times 10^3$ ) [1].

На первом этапе была проверена принципиальная возможность окисления, полисопряженной системы фуллерена в условиях, инертных по отношению к молекулам ПС. В качестве растворителя использовали хлороформ, так как он прозрачен в ближней УФ-области, что позволяет следить за изменением полисопряженной структуры фуллерена в процессе окисления. Раствор фуллерена обесцвечивался моментально, сразу после добавления окислителя. Характерная для фуллерена  $C_{60}$  полоса поглощения в области 258 нм полностью пропадала. Появления каких-либо новых полос поглощения в области 230–400 нм не наблюдалось, что свидетельствовало о полном разрушении сопряженной системы фуллерена. Спектр ПС в аналогичных условиях не изменялся в течение нескольких суток.

Окисление шестиугольного фуллеренсодержащего ПС проводили в различных растворителях в интервалах времени от 1 ч до нескольких суток. Продукты окисления анализировали с помощью микроколоночной эксклюзионной хроматографии (МЭХ). Лучший выход был получен при окислении в толуоле при  $30^\circ\text{C}$  в течение 1 суток.

В связи с тем, что условия реакции были достаточно жесткими, можно допустить протекание побочных процессов “сшивания” между молекулами фуллеренсодержащего ПС с образованием нерастворимых продуктов. После реакции окисления раствор отфильтровывали от образовавшегося оксида марганца и непрореагировавшего перманганата, что могло привести к удалению из реакционной смеси таких нерастворимых продуктов окисления фуллеренсодержащего ПС. Однако образование промежуточных димеров, тримеров и других продуктов с помощью МЭХ отмечено не было. Так как исходный фуллеренсодержащий ПС содержал небольшое количество ПС-предшественника ПС 5000 (рис. 1), вывод фуллеренсодержащего ПС из системы вследствие возможных побочных процессов приводил бы к кажущемуся росту содержания ПС-фракции. Чтобы показать, что происходит реальное увеличение ПС-фракции, были поставлены эксперименты с использованием репера. Репером служил взятый в небольшом количестве ПС с  $M = 1.4 \times 10^3$  (ПС-1400), что позволяет оценить реальный количественный прирост ПС-фракции относительно неизменяющегося реперного пика. Таким образом, удалось



**Рис. 2.** МЭХ-хроматограммы (сорбент глицерилметакрилат-гель Г-5, рефрактометрическое детектирование) звездообразного шестилучевого фуллеренсодержащего ПС, молекулярная масса ПС-предшественника (луча)  $4 \times 10^4$  с введенным реперным ПС с  $M = 5 \times 10^3$  (1) и того же образца после окислительной деструкции фуллеренового ядра (2).

показать, что после окислительной деструкции на хроматограмме отмечено почти четырехкратное увеличение площади пика фракции ПС 5000 по отношению к площади реперного ПС 1400 (рис. 1).

Также был проведен тестовый опыт, в котором исходный фуллеренсодержащий ПС был очищен с помощью препаративной ТСХ от следов ПС-предшественника. Деструктивное окисление чистого продукта показало появление фракции с молекулярной массой ПС-луча, что прямо доказывает разрушение ядра исходного фуллеренсодержащего ПС с образованием свободных макромолекул ПС, соответствующих, по данным хроматографического анализа, ПС-предшественнику.

Применимость методики для других образцов была показана на шестилучевом фуллеренсодержащем ПС с молекулярной массой ПС-луча, равной  $4 \times 10^4$ . Хроматограммы исходного и окисленного образцов приведены на рис. 2.

Была проверена принципиальная возможность применимости метода к фуллеренсодержащим полимерам с лучами иной природы. Установлено, что молекулы поли-*трет*-бутилметакрилата устойчивы в условиях окисления, и по хроматографическим данным не претерпевают каких-либо заметных изменений.

Предложенная методика позволяет работать с микроколичествами образца и может быть успешно применена в качестве экспресс-анализа для определения структуры звездообразных фуллеренсодержащих полимеров, что представляет собой сложную задачу при использовании других методов.

Таким образом, установлено, что выбранная окислительная система позволяет разрушать как фуллереновую сферу в  $C_{60}$ , так и избирательно деструктировать фуллереновое ядро в звездообразных ПС-макромолекулах. Показано, что в случае фуллеренсодержащего ПС окисление протекает в более жестких условиях по сравнению с окислением фуллерена  $C_{60}$ . Можно допустить, что это обусловлено, в первую очередь, низкой стерической доступностью, так как цепи ПС-лучей экранируют фуллереновую сферу.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Згонник В.Н., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Виноградова Л.В., Терентьева И.В. // Высокомолек. соед. А. 1996. Т. 38. № 2. С. 203.
2. Zgonnik V., Melenevskaya E., Vinogradova L., Litvinova L., Kever J., Bykova E.N., Khachaturov A., Kleinin S.I. // Molecular Crystals and Liquid Crystals. Science and Technology. Molecular Materials. 1996. V. 8. P. 45.
3. Меленевская Е.Ю., Виноградова Л.В., Литвинова Л.С., Кевер Е.Е., Шibaев Л.А., Антонова Т.А., Быкова Е.Н., Кленин С.И., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 2. С. 247.
4. Лавренко П.Н., Виноградова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1117.
5. Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Шibaев Л.А., Антонова Т.А., Згонник В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 11. С. 1733.
6. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С. // Журн. прикл. химии. 1995. Т. 68. № 1. С. 99.
7. Згонник В.Н., Виноградова Л.В., Меленевская Е.Ю., Кевер Е.Е., Новокреценова А.В., Литвинова Л.С., Хачатуров А.С. // Журн. прикл. химии. 1997. Т. 70. № 9. С. 1538.
8. Беленький Б.Г., Готлиб В.А., Кевер Е.Е. // Научное приборостроение. 1991. Т. 17. № 1. С. 9.
9. Alexandrov M.L., Belenkii B.G., Gotlib V.A., Kever J.J. // J. Microcolumn Sep. 1992. V. 4. № 5. P. 385.
10. Караполова Е.Н., Багрий Е.И. // Успехи химии. 1999. Т. 68. № 11. С. 979.
11. Соколов В.И., Станкевич И.В. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 5. С. 455.
12. Krantz A., Goldfarb T.D., Lin G.Y. // J. Am. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 4024.

## Oxidative Destruction of a Fullerene Nucleus of Star-Shape Fullerene-Containing Polymers

K. Yu. Amsharov, L. V. Vinogradova, E. E. Kever,  
E. Yu. Melenevskaya, and V. N. Zgonnik

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

**Abstract**—A technique was developed for the selective oxidative destruction of fullerene nuclei of star-shaped fullerene-containing polystyrenes. It was shown that the polyconjugated system of fullerene may break down due to the oxidation of double bonds under conditions inert with respect to polystyrene. The combination of this technique with microcolumn exclusion chromatography methods offers a means of determining the molecular mass of arms and their amount.