

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНОЕ ТЕСТИРОВАНИЕ ВТОРИЧНЫХ ОЗОНИДОВ ФУЛЛЕРЕНОВ C₆₀ и C₇₀ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОЛИЗА

*Р. Г. Булгаков¹, Е. Ю. Невядовский¹, Ю. Г. Пономарева¹,
Р.В. Фазулов¹, Д. И. Галимов¹, В.П.Будтов²,
С. Д. Разумовский³, У. М. Джемилев¹*

¹*Институт нефтехимии и катализа РАН, г. Уфа*

²*Институт высокомолекулярных соединений РАН, г. Санкт-Петербург*

³*Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН, г. Москва*

Обнаружен новый вид ХЛ – свечение генерируется в реакции вторичных озонидов фуллеренов C₆₀ и C₇₀ с водой. Эта ХЛ селективна именно по отношению к вторичным озонидам фуллеренов, что позволяет обнаруживать их среди сложных продуктов озонлиза растворов C₆₀ и C₇₀. Измерены кинетические и спектрально-яркостные характеристики ХЛ. Обнаружена ХЛ при гидролизе озонидов бензола.

В работах [1,2] при проведении низкотемпературного (0, -16 °С) озонлиза растворов фуллеренов (**Ф**) были обнаружены и идентифицированы первичные озониды (молозониды) C₆₀•O₃ и C₇₀•O₃, которые при нагревании (0 -23 °С) быстро распадались с образованием эпоксидов C₆₀O (C₇₀O) и O₂. В отличие от молозонидов, вопрос об образовании и идентификации вторичных озонидов фуллеренов (**ОЗФ**) и других производных **Ф**, содержащих активный кислород (**АК**), до сих пор остается открытым. Во-первых, такие соединения трактуются неоднозначно [3,4] т.е. одновременно как озониды, пероксиды или биспероксиды. Во-вторых, аргументы, полученные в [3,4] в пользу образования **ОЗФ** представляются не достаточными по ряду причин. Так, главным признаком **ОЗФ** согласно [3,4] является появление полосы при 1090 см⁻¹ в ИК-спектрах твердых продуктов озонлиза растворов **Ф** и ее исчезновение при действии ряда реагентов и температуры (300 °С). Однако в результате такой очень жесткой обработки исчезает не только полоса при 1090 см⁻¹, но и происходят существенные изменения других, более интенсивных полос в ИК-спектрах. Такая аномально высокая стабильность **ОЗФ** представляется удивительной, т.к. известно [5,6], что **АК** органических и неорганических соединений распадается при гораздо меньших температурах. Кроме того, **ОЗФ** были идентифицированы [3] йодометрическим титрованием водного раствора осадка, полученного озонлизом растворов C₆₀ в толуоле. Однако, ранее нами показано [7], что при йодометрическом титровании продуктов озонлиза толуольных растворов C₆₀ определение **ОЗФ**, проблематично из-за их низкого содержания в продуктах на фоне

гораздо больших количеств **АК** соединений, образующихся при окислении толуола озоном.

С целью более надежного установления факта образования производных **Ф**, содержащих **АК**, при озонолизе растворов **Ф**, а также идентификации их природы с конкретным отнесением к пероксидам, биспероксидам или озонидам было изучено действие на продукты озонолиза C_{60} и C_{70} в CCl_4 растворов **КІ**, воды и температуры. При добавлении аликвоты воды к реакционному раствору или к взвеси твердых продуктов озонолиза растворов **Ф**, обнаружена кратковременная (0.3-0.5 мин) ХЛ. Интенсивность этой ХЛ ($I_{\max} = 2.65 \cdot 10^8$ фотон \cdot с $^{-1}$ \cdot мл $^{-1}$) меньше, по сравнению с ХЛ при озонолизе растворов **Ф** ($0.5 \cdot 10^{10}$ фотон \cdot с $^{-1}$ \cdot мл $^{-1}$). Как показано нами ранее [7], продукты озонолиза содержат фуллереновые эпоксиды, поликетоны и полиэфиры. Методами ИК спектроскопии и ВЭЖХ установлено, что их содержание после гидролиза не меняется. Как известно [5,6], органические пероксиды, гидропероксиды и биспероксиды не взаимодействуют с водой, в то время как озониды углеводородов с водой реагируют с распадом связи О-О и образованием соединений, содержащих карбонильную группу. Эти данные и полученные нами результаты свидетельствуют о том, что ХЛ вызвана реакцией воды именно с **ОЗФ**. Спектры ХЛ при гидролизе **ОЗФ** совпадают со спектрами ХЛ при озонолизе растворов **Ф**, и таким образом, так же обусловлены излучением возбужденных фуллереновых поликетонов.

Наличие ХЛ является важным свойством производных **Ф**, т.к. позволяет простым и селективным способом обнаруживать **ОЗФ** среди сложных продуктов озонолиза **Ф**. Анализ литературных данных по ХЛ, генерируемой в многочисленных химических реакциях, и полученные нами экспериментальные результаты позволяют характеризовать свечение, возникающее при гидролизе **ОЗФ**, как новый тип ХЛ. Возможно, эта ХЛ является общим свойством органических и неорганических озонидов. Выяснение этого вопроса – предмет наших дальнейших исследований. Пока нами обнаружена первая ХЛ при гидролизе органических озонидов на примере озонида бензола.

Как известно [8], полимерные озониды могут включать и не включать озонидные циклы. Строго говоря, в последнем случае их правильнее называть полимерными пероксидами. Такие пероксиды не должны генерировать ХЛ при действии воды. Поэтому, учитывая, что установление структуры полимерных озонидов является сложной задачей [8], мы предлагаем использовать ХЛ при гидролизе для установления наличия или отсутствия озонидного цикла в полимерных озонидах.

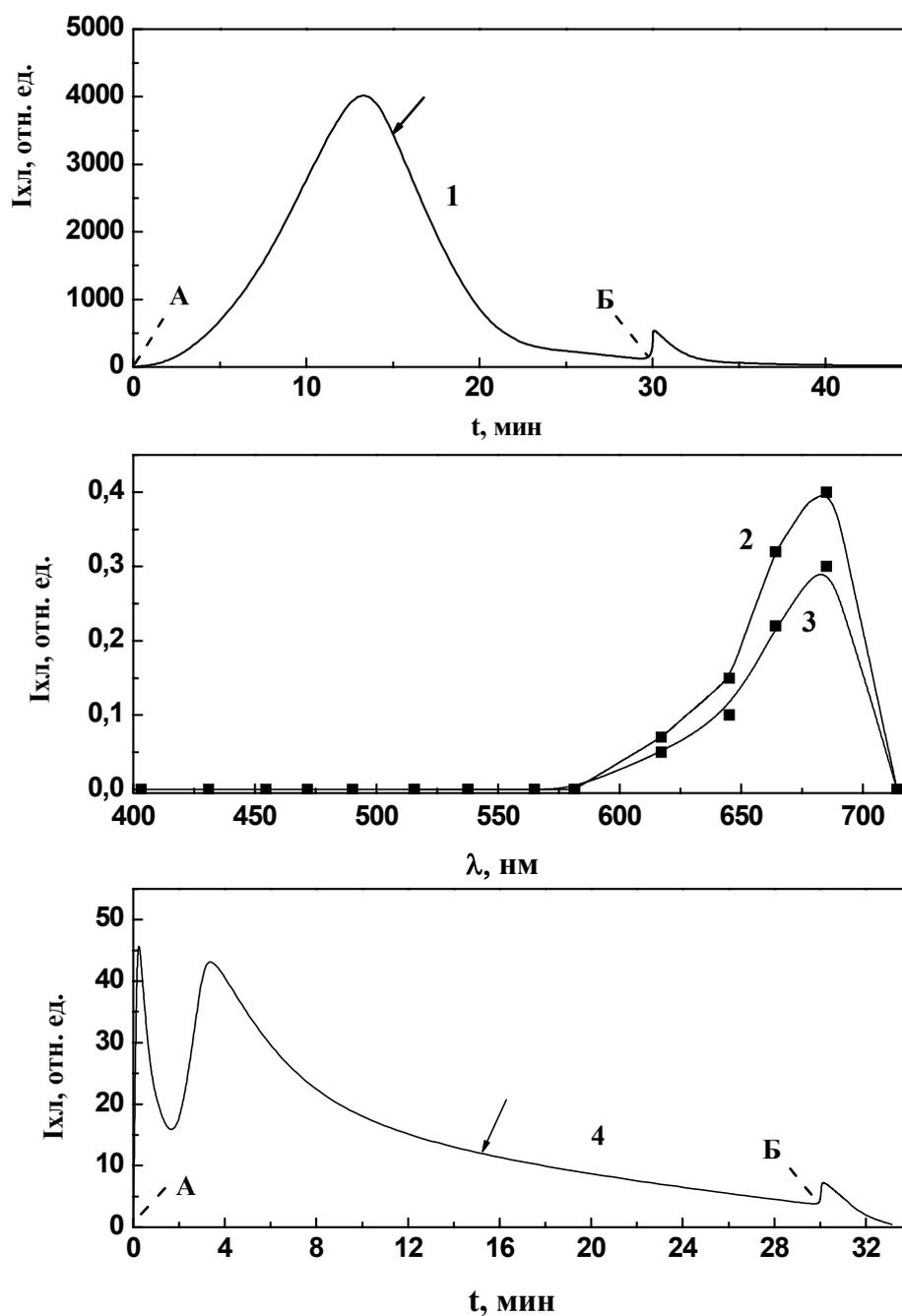


Рис. 1 Кинетика ХЛ при гидролизе (с момента Б) **ОЗФ** (1) и озонида бензола (4). Спектры ХЛ при озоноллизе C_{60} (2) и гидролизе **ОЗФ** (3); участок А-Б - кинетика ХЛ при озоноллизе (287 К); стрелкой обозначены моменты одновременного выключения тока озона и включения тока аргона; Б – момент добавления H_2O . $[C_{60}]_0 = 1,6 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹;

Методом йодометрического анализа (спектрофотометрический вариант) получена зависимость концентрации **ОЗФ** в реакционной смеси от времени озонолиза C_{60} . Количество **ОЗФ** растет в течение всего времени озонолиза, так же как и содержание

фуллереновых поликетонов и полиэфиров [7]. Концентрация **ОЗФ** после 2 минут озонлиза C_{60} становится равной $[C_{60}]_0$. Важно отметить, что вторичное добавление аликвоты воды не приводит к появлению ХЛ, в то время как после гидролиза **ОЗФ** в системе йодометрическим методом обнаруживается **АК**. Это означает, что в результате гидролиза **ОЗФ** образуются соединения, содержащие **АК**, имеющие отличную от **ОЗФ** природу. В результате проведения качественной цветной реакции с дифенилкарбазидом в гидролизате обнаружен H_2O_2

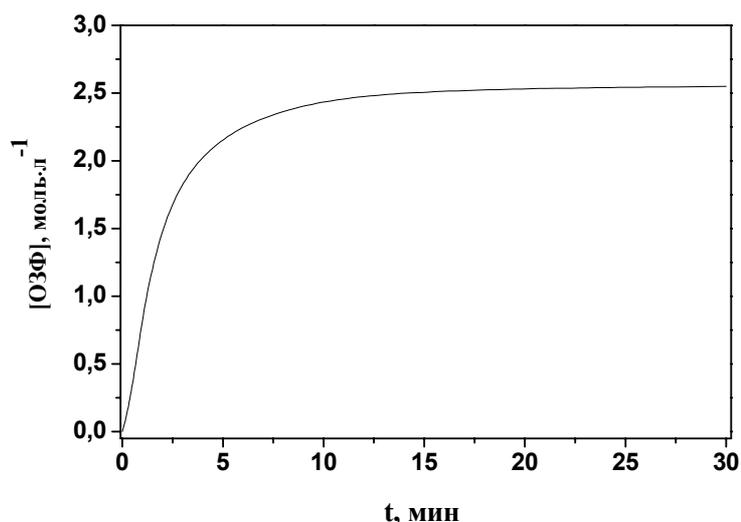


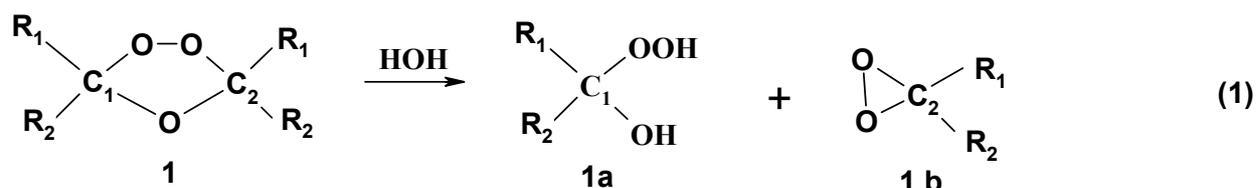
Рис. 2 Изменение содержания **ОЗФ** от времени озонлиза растворов C_{60} в CCl_4 ($1,6 \cdot 10^{-4}$ моль·л⁻¹)

Из кривой спада ХЛ, линеаризованной в координатах уравнения реакции псевдопервого порядка определена константа скорости гидролиза, равная $1,8 \cdot 10^{-1}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ (20,8 °С), а из наклона линейной зависимости логарифма интенсивности ХЛ от обратной температуры – энергия активации $E_a = 11 \pm 1$ ккал·моль⁻¹.

В отличие от известных данных [4], согласно которым производные **Ф**, содержащие **АК**, являются аномально стабильными (распадаются при нагреве до 300 °С), нами установлено, что **ОЗФ** мало стабильны. Так, они полностью разрушаются в результате гидролиза следами влаги даже при удалении растворителя из взвеси **ОЗФ** в CCl_4 . или после 2-3 часов хранения этой взвеси в обычных лабораторных условиях. Поэтому вызывает удивление утверждение авторов [3,4], что **ОЗФ** хранятся без изменения в течение нескольких месяцев. Этот вывод сделан ими на основании отсутствия изменения интенсивности слабой полосы при 1090 см⁻¹. В связи с этим нам представляется, что идентификация **ОЗФ** по указанной ИК полосе не является надежной.

Ниже дается предполагаемая схема гидролиза **ОЗФ** и возбуждения ХЛ (Схема 1). До настоящего времени отсутствуют надежные данные о точной структуре **ОЗФ**, в связи с чем они изображены в обобщенном виде, относящимся как к мономерным, так и полимерным формам. На схеме C_1 и C_2 – углеродные атомы одного и того же или разных трансформированных в результате озонолиза каркасов **Ф**, а R_1 , R_2 , R_3 и R_4 – фрагменты каркасов **Ф**, содержащие эпоксидные, кетонные и эфирные группы.

Схема 1



Литература

- 1 D. Heymann, S. M. Bachilo, R. B. Weisman, F. Cataldo, R. H. Fokkens, N. M. M. Nibbering, R. D. Vis, L. P. F. Chibante // *J. Amer. Chem. Soc.* 2000, **122**, 11473.
- 2 D. Heymann, S. M. Bachilo, R. B. Weisman // *J. Amer. Chem. Soc.* 2002, **124**, 6317.
- 3 F. Cataldo, D. Heymann // *Polymer Degradation and Stability*, 2000, **70**, 237.
- 4 F. Cataldo // *Carbon* 2002, **40**, 1457.
- 5 В. Л. Антоновский, М. М. Бузланова // Аналитическая химия органических пероксидных соединений, М., Химия, 1978, 308.
- 6 В. Л. Антоновский // Органические перекисные инициаторы, М., Химия, 1972, 448.
- 7 Р. Г. Булгаков, Е. Ю. Невядовский, А. С. Беляева, М. Т. Голикова, З. И. Ушакова, Ю. Г. Пономарева, У. М. Джемилев, С. Д. Разумовский, Ф. Г. Валямова // *Изв. АН, Сер. хим.*, 2004, 144.
- 8 С. Д. Разумовский, Г. Е. Зайков // *Изв. АН, Сер. хим.*, 1971, 2657.