

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ ВЭЖХ И МАЛДИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ АНАЛИЗА ТРИФТОРМЕТИЛПРОИЗВОДНЫХ [70]ФУЛЛЕРЕНА

**Горюнков А.А.,* Игнатьева Д.В., Дорожкин Е.И., Марков В.Ю., Пименова А.С.,
Овчинникова Н.С., Хаврель П.А.**

Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, Москва, 119992, Ленинские горы,
д.1, стр.3, Россия

* Факс: (095) 939 12 40 E-mail: alex-chem@mail.ru

Введение

Среди многочисленных работ по химии фуллеренов C_{60} и C_{70} большое внимание уделяется производным фуллеренов с функциональными группами, которые увеличивают электроноакцепторные свойства исходной фуллереновой молекулы. Такими заместителями являются атомы фтора, хлора и брома, а также трифторметильные группы. В связи с повышенной термической устойчивостью и возможностью сублимировать без разложения фтор- и трифторметилпроизводные фуллеренов представляют особый интерес.

К настоящему времени не существует методов селективного получения трифторметилпроизводных фуллеренов. Предложенная нами методика твердофазного синтеза с участием трифторацетата серебра приводит к образованию сложной смеси продуктов [1], в связи с чем встает вопрос об идентификации и анализе получаемых трифторметилфуллеренов.

В настоящей работе для решения этой проблемы предлагается совместное использование двух методов – высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации (МАЛДИ). Целью работы является разработка методики анализа сложных смесей трифторметилпроизводных фуллерена C_{70} , выделение индивидуальных соединений в чистом виде, а также определение максимально возможной степени трифторметилирования фуллерена в этих реакциях.

Экспериментальная часть

Анализируемые образцы были получены при нагревании смеси фуллерена C_{70} (Term USA, 99,8%) с CF_3COOAg (Acros organics, 98%) в замкнутом объеме согласно [2]. Количественное соотношение реагентов варьировали от 1:5 до 1:60. Продукты реакции (содержащие помимо $C_{70}(CF_3)_{2n}$ и C_{70} также металлическое серебро) были подвергнуты трехстадийной последовательной сублимации в вакууме (10^{-2} Тор) при 420, 480 и 520 °C для очистки от неорганических примесей.

Хроматографический анализ образцов

проводился методом ВЭЖХ на колонке Cosmosil Buckyprep, 4,6 мм x 25 см, Nacalai Tesco Co. В качестве элюента были использованы толуол или его смесь с гептаном. Исходя из общего вида хроматограммы продуктов реакции (соотношение реагентов 1:10), была разработана схема выделения индивидуальных компонентов. Для доказательства чистоты собранных фракций были проведены дополнительные анализы с использованием в качестве элюента смесей толуола с гептаном в различных соотношениях. Анализ продуктов реакции и выделенных хроматографических фракций проводился с использованием времяпролетной масс-спектрометрии лазерной десорбции/ионизации (ЛДИ) и МАЛДИ (Bruker Autoflex). В случае МАЛДИ в качестве матрицы использовались орторомбическая сера (S_8) и ДЦТБ (2-[(2 E)-3-(4-трет-бутилфенил)-2-метилпроп-2-енилиден] малонитрил).

Результаты и обсуждение

Показано, что метод ВЭЖХ является эффективным способом анализа и выделения индивидуальных компонентов из смеси продуктов трифторметилирования фуллерена C_{70} . Варьирование состава элюента позволило выделить ряд фракций, масс-спектральных анализ состава которых позволил установить их состав: $C_{70}(CF_3)_{2n}$, $2n=2, 4, 6, 8$ и 10.

Сравнительный анализ масс-спектров смесей $C_{70}(CF_3)_{2n}$ выявил неоспоримые преимущества метода МАЛДИ перед методом ЛДИ. В случае исследований методом ЛДИ преобладающим сигналом в спектрах является фрагментарный ион C_{70} . В спектрах МАЛДИ того же образца анионы трифторметильных производных фуллерена по своей интенсивности значительно превосходят интенсивность C_{70} . Более того, при ионизации методом МАЛДИ фактически отсутствует фрагментация, и все сигналы имеют молекулярное происхождение.

Найдено, что использование тонкопленочного протокола пробоподготовки дополнительно обеспечивает высокие выходы молекулярных анионов $C_{70}(CF_3)_{2n}^-$ и

подавление их фрагментации.

Используя описанный выше метод идентификации компонентов в синтезируемых образцах, было изучено влияние соотношения реагентов и температуры реакции. Найдено, что, в то время как соотношение реагентов влияет главным образом только на общие выходя продукты, то от температуры проведения синтеза состав продукта зависит сильным образом. Так, при повышенных температурах преимущественно образуется один из изомеров $C_{70}(CF_3)_8$. Вероятно, главная причина этого связана с тем, что при пониженной температуре формируются большое количество кинетически стабильных продуктов, а при повышении температуры состав продуктов смещается в сторону образования термодинамически более стабильных продуктов. Тем самым, фуллерен C_{70} в реакциях с CF_3COOAg выгодно отличается от C_{60} , который приводит к образованию большого количества изомеров [2].

Другой особенностью реакции трифторметилирования фуллеренов является образование водородсодержащих трифторметилпрофуллеренов. Например, авторы [3] подвергли хроматографическому разделению толуольного экстракта из продуктов трифторметилирования фуллеренов. Был выделен ряд фракций, в том числе большое число компонентов представляли собой водородсодержащие трифторметилпроизводные. В представляемой работе показано, что использование метода очистки трифторметилфуллеренов пересублимацией позволяет удалить подобные водородсодержащие продукты. Тем самым состав образца значительным образом упрощается.

Выводы

Таким образом, совместное использование методов ВЭЖХ и МАЛДИ масс-спектрометрии позволяет с высокой степенью надежности определять состав продуктов реакции трифторметилирования фуллеренов и оценивать относительное содержание компонентов конечной смеси. Также выявлены особенности трифторметилирования C_{70} в реакции с CF_3COOAg , которые позволяют синтезировать препарат обогащенный одним из изомеров $C_{70}(CF_3)_8$.

Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований (грант №03-03-32856, грант №03-03-32855) за финансовую поддержку.

Литература

1. И.С. Узких, Е.И. Дорожкин, О.В. Болтали́на, А.И. Болталин, ДАН, 2001, т. 379, № 3, с. 1-4.
2. A.A. Goryunkov, I.V. Kuvychko, I.N. Ioffe, D.D. Dick, L.N. Sidorov, S.H. Strauss, O.V. Boltalina. J. Fluorine Chem., 2003, 124, p. 61-64.
3. A.D. Darwish, A G Avent, A. K. Abdul-Sada.; R. Taylor, Chem. Commun, 12, 1374-1375, (2003)