

05

Полинитроаддукт легкого фуллерена  $C_{60}(NO_2)_{18}(OH)_2$ 

© М.Ю. Аршинов<sup>1</sup>, Д.И. Субботин<sup>1</sup>, Шан Янчень<sup>1</sup>, В.А. Кескинов<sup>2</sup>, Н.А. Чарыков<sup>1</sup>,  
М.Б. Аликин<sup>1</sup>, Н.А. Куленова<sup>2</sup>, К.Н. Семенов<sup>3</sup>, Г.О. Юрьев<sup>3</sup>, В.П. Герман<sup>1</sup>, М.В. Кескинова<sup>2</sup>,  
Д.Г. Летенко<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Центр „Veritas“, Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева, Усть-Каменогорск, Казахстан

<sup>3</sup> Первый Санкт-Петербургский государственный медицинский университет им. акад. И.П. Павлова, Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: keskinov@mail.ru

Поступило в Редакцию 27 августа 2024 г.

В окончательной редакции 27 августа 2024 г.

Принято к публикации 29 сентября 2024 г.

Методом прямого гетерогенного некаталитического нитрования фуллерена  $C_{60}$  смесью концентрированных азотной и серной кислот синтезирован полинитроаддукт  $C_{60}(NO_2)_{18}(OH)_2$ . Избыток азотной кислоты из реакционной смеси удален при обработке перекисью водорода, а серной кислоты — методом диализа из водных растворов. Идентификация полинитроаддукта проведена методами элементного C–H–N-анализа, энергодисперсионного спектрального микроанализа, инфракрасной спектроскопии, ядерного магнитного резонанса, высокоэффективной жидкостной хроматографии, термогравиметрического анализа.

**Ключевые слова:** полинитроаддукт, фуллерен  $C_{60}$ , синтез, идентификация.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.03.59815.20092

Нитрование углеводородов происходит, как правило, с образованием двух основных классов нитропроизводных: нитроаддуктов  $R(NO_2)_n$  ( $R$  — предельный, непредельный или ароматический радикал, возможно сам содержащий иные функциональные группы) и нитроэфиров  $R(O-NO_2)_n$  [1,2]. При этом нитрующим агентом служит, как правило, либо сама азотная кислота ( $OHNO_2$ ), либо продукты преобразования  $OHNO_2$ , для которых последняя является прекурсором ( $2OHNO_2 \rightarrow NO_2^+ + NO_3^- + HOH$ ), либо азотистая кислота ( $OHNO$ ), либо один из оксидов азота (как правило,  $NO_2\cdot$ , заметно реже  $NO\cdot$ ,  $N_2O_5$ ,  $N_2O_3$ ). Иногда процесс осуществляется в присутствии дополнительных окислителей ( $O_2$ ,  $O_3$ ,  $H_2O_2$ , ...) или катализаторов, прежде всего сильных минеральных кислот, например  $OHNO_3H$  или в случае использования оксидов азота кислот Льюиса ( $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$ ,  $BF_3$ ). Нитропроизводные находят весьма широкое применение в науке и технике в качестве сырья для химической промышленности, фармакологии, медицины и т.п., например нитробензол ( $C_6H_5NO_2$ ) (для синтеза анилина и его производных), тринитротолуол ( $C_6H_2CH_3(NO_2)_3$ ), тринитроглицерин ( $CH_2ONO_2-CHONO_2-CH_2ONO_2$ ). В дальнейшем нас будет интересовать нитрование ненасыщенных углеводородов (алкенов, ароматических соединений) как ближайших аналогов фуллеренов (формально представляющих собой полиолефины), в частности простейшего из стабильных —  $C_{60}$  [3]. Мы будем рассматривать нитрование фуллерена азотной кислотой — наиболее общим нитрующим агентом, из которого как из пре-

курсора могут быть получены остальные агенты. При этом процесс нитрования двойных связей ненасыщенных углеводородов может происходить по двум принципиально различным направлениям (замещение или присоединение по двойной связи с образованием шести различных продуктов).

1. Замещение атома H нитрогруппой  $-NO_2$  с сохранением двойной связи, например при синтезе нитробензола:  $C_6H_6 + OHNO_2(H^+) \rightarrow C_6H_5NO_2 + HOH$ . Подобный вариант синтеза в случае нитрования  $C_{60}$  невозможен в принципе из-за отсутствия протона при двойной связи.

2. Замещение H при образовании моонитроаддуктов при взаимодействии алкенов с  $N_2O_5$  ( $2R_1C = CHR_2 + N_2O_5 \rightarrow 2R_1C = CR_2NO_2 + HOH$ ), невозможно по той же причине.

3. Присоединение  $OHNO_2$  по двойной связи с образованием нитроспиртов — нитрогидроксиладдуктов:  $R_1C = CR_2 + OHNO_2(H^+) \rightarrow R_1COH-CR_2NO_2$ .

4. Присоединение чистой азотной кислоты (без примесей оксидов азота) с образованием нитроэфиров по схеме  $R_1C = CR_2 + OHNO_2(H^+) \rightarrow R_1CH-CR_2ONO_2$ .

5. Взаимодействие оксидов азота  $NO_2\cdot$ ,  $N_2O_3$ ,  $N_2O_5$  с этиленовыми углеводородами, которое последовательно и подробно изучалось в работах Демьянова с соавторами [4]. В его работах было, в частности, продемонстрировано образование динитроаддуктов  $R_1C = CR_2 + 2NO_2\cdot \rightarrow R_1CNO_2-CR_2NO_2$ , моонитроаддуктов, нитроспиртов, нитроэфиров и их смесей.

6. Присоединение оксида  $NO_2\cdot$  по двойной связи с образованием смеси нитроаддукта и нитрогид-

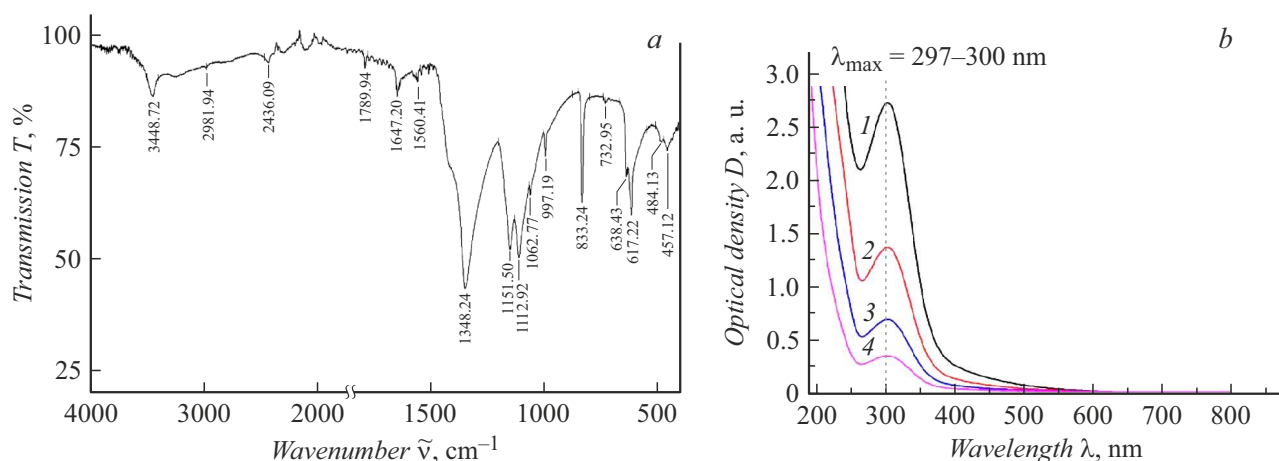


Рис. 1. ИК-спектры (а) и электронные спектры (b)  $C_{60}(NO_2)_{18}(OH)_2$ .  $C$ ,  $g/dm^3$ : 1 — 0.48, 2 — 0.24, 3 — 0.12, 4 — 0.060.

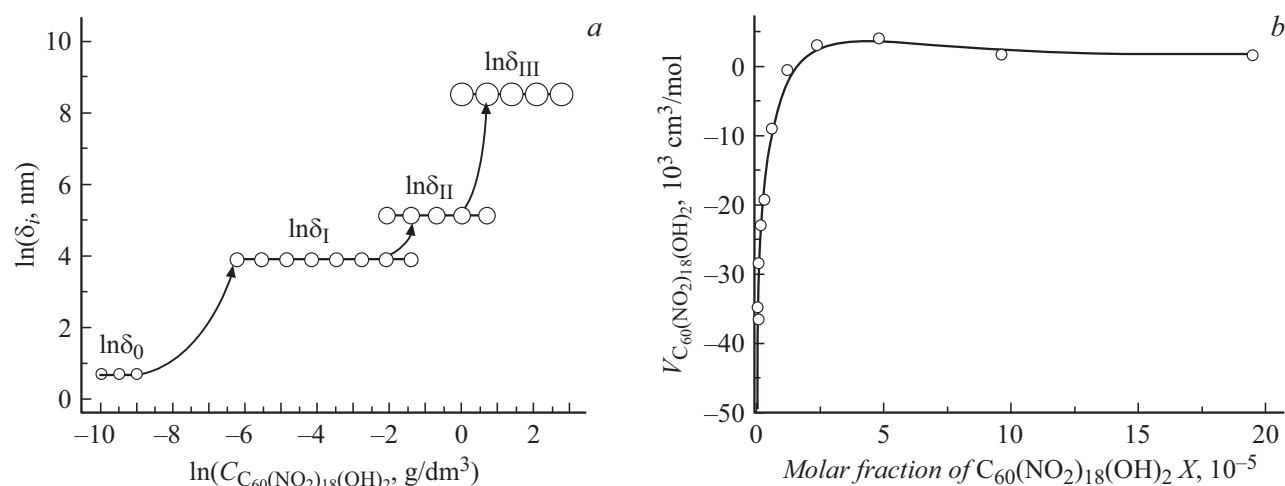


Рис. 2. Концентрационные зависимости диаметров ассоциатов  $\delta_i$  (а) и парциальных молярных объемов  $V_{C_{60}(NO_2)_{18}(OH)_2}$  (b).

роксиладдукта, например при нитровании октана-1 с образованием смеси 1,2-динитрооктана и 1-нитро-2-гидроксиоктана в мольном соотношении 1:1 [5]:  $C_6H_{13}CH=CH_2 + 3NO_2 + HOH \rightarrow C_6H_{13}CHNO_2 - CH_2NO_2 + C_6H_{13}CHOH - CH_2NO_2 + H^+$ .

Отметим, что современную работу [5] можно считать развитием работ школы Демьянова.

Нитрование самих фуллеренов  $C_{60}$  каким-либо нитрующим агентом практически мало изучено. Известно только, что при взаимодействии  $C_{60}$  с азотной кислотой, нитратами или двуокисью азота ( $NO_2$ ) [6,7] в кислой среде и последующем щелочном гидролизе образуются соединения класса фуллеренолов — полигидроксилированные фуллерены  $C_{60}(OH)_n$  ( $n = 16-20$ ), что неудивительно, поскольку при щелочном гидролизе полизамещенных нитроаддуктов, нитрогидроксиладдуктов и нитроэфиров ожидаемо образуются именно полигидроксилированные формы: фуллеренолы или их соли (в сильнощелочных средах).

Таким образом, целью настоящей работы является изучение возможности синтеза нитропроизводных  $C_{60}$ , а также их классификация, определение степени присоединения и идентификация продукта методами физико-химического анализа.

Остановимся подробнее на синтезе полинитроаддукта.

1. Приготовление нитрующей смеси  $HNO_3$  (конц.) +  $H_2SO_4$  (конц.). Объем кислот в смеси  $V_{HNO_3} = V_{H_2SO_4} \approx 250 \text{ cm}^3$ . Характеристика кислот:  $C_{HNO_3} \approx 65 \text{ mass\%}$ , хч, ГОСТ 4461-77, Магна;  $C_{H_2SO_4} \approx 94 \text{ mass\%}$ , осч, ГОСТ 14262-78, Chem. Express.

2. Взвешивание легкого фуллерена  $C_{60}$ . Масса  $m_{C_{60}} \approx 500 \text{ mg}$ , чистота реактива  $C_{C_{60}} \geq 99 \text{ mass\%}$  (ЗАО ИЛИП, Санкт-Петербург).

3. Смешение нитрующей смеси и  $C_{60}$ . Условия: время  $t = 7$  суток, температура  $T \approx 80 \pm 5^\circ C$  (водяная баня), магнитная мешалка ( $\omega \approx 2 \text{ Hz}$ ). В ходе перемешивания непрозрачная черно-синяя взвесь преобразовалась в полупрозрачный зелено-коричневый вязкий раствор.

Идентификация и физико-химические исследования  $C_{60}(NO_2)_{18}(OH)_2$ 

Метод исследования, прибор	Результаты исследования
Элементный С–Н–N-анализ, анализатор 5E-CHN2200 и электронный микроскоп VEGA-3 TESCAN (XRF-анализатор)	Состав в атомных соотношениях (в расчете на ядро фуллеренового кора $C_{60}$ ): С — 60, N — $18 \pm 2$ , Н — $2 \pm 1$ , О — $38 \pm 4$ . Формула: $C_{60}(NO_2)_{18}(OH)_2$
Инфракрасная спектрофотометрия, спектрофотометр Shimadzu FTIR-8400S ( $\tilde{\nu} = 400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ , таблетки KBr)	$\tilde{\nu}, \text{cm}^{-1}$ : $\tilde{\nu}(\text{O–H})$ — 3449; $\tilde{\nu}(\text{NO}_2)$ — 1647, 1348, 1560; $\delta(\text{NO}_2)$ — 733, 638, 617 (ножницы); $\tilde{\nu}(\text{C–O})$ — 1790, 1647, 1152, 1063; $\tilde{\nu}(\text{C–N})$ — 1113(s), 833; $\tilde{\nu}(\text{C–O–N})$ — 2982; $\tilde{\nu}$ (фуллереновый кор) — 997, 733, 484, 457; $\tilde{\nu}$ (фуллереновый кор для $C_{60}$ ) — 528, 578, 1183 (отсутствуют)
Электронная спектрофотометрия, UV-VIS-NIR Shimadzu, $\lambda = 200\text{--}1110\text{ nm}$ ; стандарт — $H_2O$ (дистиллированная)	Единственный абсорбционный пик в видимой и ближней ультрафиолетовой области отвечает $\lambda = 300 \pm 3\text{ nm}$ . Закон Бугера–Ламберта–Бера на длине волны 300 nm: $C_{C_{60}(NO_2)_{18}(OH)_2} [\text{g}/\text{dm}^3] = [0.178 \pm 0.003]D_{300} (l = 1\text{ cm})$
Растворимость в $H_2O$ , изотермическое насыщение в течение 8 h в условиях шейкер-термостата ( $\omega \approx 2\text{ Hz}$ , $\Delta T = \pm 0.1\text{ K}$ )	Единственная ветвь кристаллизации дигидрата $C_{60}(NO_2)_{18}(OH)_2 \cdot 2H_2O$ . Монотонное повышение растворимости с ростом температуры: при $0^\circ\text{C}$ — 11 g/dm <sup>3</sup> , при $25^\circ\text{C}$ — 23 g/dm <sup>3</sup> , при $50^\circ\text{C}$ — 29 g/dm <sup>3</sup> , при $80^\circ\text{C}$ — 33 g/dm <sup>3</sup>
Высокоэффективная жидкостная хроматография, HPLC Agilent 1200, колонка Agilent Zorbax SB-C18, элюент ( $CH_3CN + H_2O$ , 1:20), детектирование — спектрофотометрия ( $\lambda = 330, 280\text{ nm}$ )	Время выхода: $t = 2.7\text{ min}$ — слабый пик примесей ( $\sim 3\text{ sq}\%$ ); $t = 3.6\text{ min}$ — единственный сильный пик выхода полинитроаддукта ( $\sim 97\text{ sq}\%$ ). Полуширина основного пика $d_{1/2} \approx 0.45\text{ min}$ . Хроматографическая чистота продукта $\sim 97\text{--}98\text{ mass}\%$
Ядерный магнитный резонанс, $^{13}\text{C}$ , AVANCE-II 400WB Bruker, тетраметилсилан, $CDCl_3$ , $\nu = 100.4\text{ MHz}$	Рефлексы $\delta$ (в ppm): 142–143 (немодифицированные атомы фуллеренового кора C–C), $\sim 76$ (гидроксильные связи C–OH), $\sim 53$ (атомы C, связанные с нитрогруппой C–NO <sub>2</sub> )
Комплексный термоанализ, Shanghai Jiahang Instruments Co, атмосфера — воздух, давление 1 atm, диапазон температур $T = 25\text{--}950^\circ\text{C}$ , скорость 5 K/min	Разложение кристаллогидрата полинитроаддукта — внешняя дегидратация ( $T = 60\text{--}100^\circ\text{C}$ ); деструкция гидроксильных — внутренняя дегидратация, образование ацеталей ( $T = 170\text{--}250^\circ\text{C}$ ); стадийная медленная деструкция нитрогрупп ( $T = 400\text{--}650^\circ\text{C}$ ); взрывная быстрая деструкция нитрогрупп ( $T = 680\text{--}740^\circ\text{C}$ ); окисление фуллеренового кора ( $T \geq 800^\circ\text{C}$ ). Процессы эндотермичны
Динамическое светорассеяние (DLS), Malvern Zetasizer Nano ZS90	Диаметр квазисферических ассоциатов $\delta$ , брутто-концентрация C, $\xi$ -потенциалы: 0 порядок (мономеры) — $\delta \approx 2\text{ nm}$ , $C \leq 0.00195\text{ g}/\text{dm}^3$ , $\xi = 0\text{ mV}$ ; I порядок — $\delta \approx 50 \pm 10\text{ nm}$ , $C = 0.00195\text{--}0.50\text{ g}/\text{dm}^3$ , $\xi = -25\text{ mV}$ ; II порядок — $\delta \approx 170 \pm 50\text{ nm}$ , $C = 0.0624\text{--}2.0\text{ g}/\text{dm}^3$ , $\xi = -42 \pm 5\text{ mV}$ ; III порядок (микроколлоидный раствор) — $\delta \approx 5.0 \pm 0.6\text{ }\mu\text{m}$ , $C \geq 1.0\text{ g}/\text{dm}^3$ , $\xi = -73 \pm 12\text{ mV}$

Продолжение таблицы

Метод исследования, прибор	Результаты исследования
Объемные свойства, концентрационная зависимость плотности водных растворов, средних и парциальных объемов компонентов, кварцевые пикнометры, рабочий объем $v \approx 2.5 \text{ cm}^3$ , $\Delta T = \pm 0.1 \text{ K}$ , стандартная жидкость — $\text{H}_2\text{O}$ (дистиллированная)	Плотность растворов проходит через максимум при $C \approx 2.0 \text{ g/dm}^3$ , средний молярный объем раствора — через пологий минимум при $C = 0.0624\text{--}1.0 \text{ g/dm}^3$ , парциальный молярный объем полинитроаддукта — через пологий максимум, а парциальный молярный объем воды — через пологий минимум при $C \approx 4.0 \text{ g/dm}^3$ . Первые порции полинитроаддукта с $C \leq 0.0156 \text{ g/dm}^3$ характеризуются огромными отрицательными парциальными объемами, что свидетельствует о первичном структурировании — уплотнении раствора
Рефрактометрия водных растворов при $20^\circ\text{C}$ , рефрактометр HRK 9000 A, $T = 19\text{--}22^\circ\text{C}$	Показатель преломления растворов проходит через максимум при $C \approx 2.0 \text{ g/dm}^3$ , удельная и молярная рефракции растворов значимо изменяются при $C \geq 2.0 \text{ g/dm}^3$ , молярная рефракция полинитроаддукта соответствует расчету по аддитивности: $R_{add} \approx 419 \text{ cm}^3/\text{mol}$
Электрические свойства водных растворов при $25^\circ\text{C}$ , измеритель иммитанса NAMEGHM8118 (Rohde & Schwarz), кварцевая ячейка с Pt-электродами, раствор сравнения — $\text{NaCl}\text{--}\text{H}_2\text{O}$	С ростом концентрации наблюдается монотонный практически линейный рост удельной электропроводности, резкое падение эквивалентной электропроводности. Значение термодинамической константы диссоциации $pK_D^{therm} = \lim_{M \rightarrow 0} pK_D \approx 6.8$ показывает, что полинитроаддукт представляет собой очень слабую кислоту (сопоставимую по силе с $\text{H}_2\text{CO}_3$ )
Кислотные свойства водных растворов при $25^\circ\text{C}$ , Seven Compact pH meter S220, $\Delta\text{pH} = \pm 0.005$	С ростом концентрации наблюдается монотонное подкисление раствора: $\text{pH} \approx 6.6 \rightarrow \text{pH} \approx 5.5$ . Значение термодинамической константы диссоциации $pK_D^{therm} = \lim_{M \rightarrow 0} pK_D \approx 6.7$ подтверждает слабокислотный механизм диссоциации полинитроаддукта

4. Фильтрация раствора через фильтр Шотта с выделением прозрачного фильтрата светло-желтого цвета.

5. Удаление избыточной  $\text{HNO}_3$  добавлением по каплям при комнатной температуре раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$  (конц.) ( $C_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 37 \text{ mass\%}$ , хч, ГОСТ 177–88, Ленреактив). В ходе добавления первоначально интенсивно выделяется бурый газ:  $2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ . Затем происходило малоинтенсивное выделение бесцветного газа ( $\text{O}_2$ ). В реакционную смесь дополнительно добавлялся избыток  $V_{\text{H}_2\text{O}_2} \approx 10 \text{ cm}^3$ , и раствор выдерживался в течение суток для окончания реакции удаления  $\text{HNO}_3$ .

6. Нейтрализация избытка  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в полученном растворе водным раствором  $\text{NaOH}$  до значений  $\text{pH} \approx 7 \pm 1$  ( $C_{\text{NaOH}} \approx 30 \text{ mass\%}$ , чда, ГОСТ 4328–77, Ленреактив).

7. Полученный раствор упаривали на ротационном вакуумном растворителе, температура  $T \approx 80 \pm 5^\circ\text{C}$  (водяная баня). При упаривании выпадавшие бесцветные кристаллы соли — тенардита  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  — отфильтровыва-

лись на фильтре Шотта. Остаточный объем прозрачного желтого раствора составил  $V_{\text{sol}} \approx 100 \pm 10 \text{ cm}^3$ .

8. Удаление остаточных солей из реакционной смеси проводили методом диализа (лабораторный диализный мешок MD25 из регенерированной целлюлозы MW1000 длиной 1 м, диализная трубка RC диаметром 77 мм).

9. Далее полученный раствор окончательно упаривался в вакуумном сушильном шкафу (температура  $T \approx 50 \pm 5^\circ\text{C}$ , остаточное давление  $P \approx 18 \pm 3 \text{ mm Hg}$ ).

10. В результате нами получены коричневые мелкодисперсные кристаллы полинитроаддукта массой  $\sim 475 \text{ mg}$ , что соответствует (при фиксации формулы полинитроаддукта  $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_{18}(\text{OH}_2)$ ) выходу целевого продукта  $\eta \approx 44\%$  от теоретически возможного.

Идентификация и изучение некоторых основных физико-химических свойств полинитроаддукта  $\text{C}_{60}(\text{NO}_2)_{18}(\text{OH}_2)$  и его водных растворов были проведены методами физико-химического анализа (см. таблицу и рис. 1, 2). Результаты идентификации, представленные в таблице и на рисунках, вполне

согласуются с полученными ранее для родственных аддуктов  $C_{60}$  (см., например, [8]).

Таким образом, проведены синтез и идентификация полинитроаддукта фуллерена  $C_{60}(NO_2)_{18}(OH)_2$  и определены некоторые его физико-химические свойства.

### Финансирование работы

Исследования поддержаны грантом Российского научного фонда № 23-23-00064 (<https://rscf.ru/project/23-23-00064>).

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] A.I. Vogel, *Textbook of practical organic chemistry*, 3rd ed. (London Group Ltd., London, 1957).
- [2] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, *Organic chemistry*, 2nd ed. (Oxford University Press, U.K., 2012).
- [3] Л.Н. Сидоров, М.А. Юровская, А.Я. Борщевский, И.В. Трушков, И.Н. Иоффе, Фуллерены (Экзамен, М., 2005).
- [4] Н.Я. Демьянов, Журн. Рус. физ.-хим. общ-ва, **33** (4), 275 (1901).
- [5] Р.Е. Иванов, М.Н. Жарков, С.Г. Злотин, Докл. РАН. Химия, науки о материалах, **500** (1), 40 (2021). DOI: 10.31857/S2686953521050095 [R.E. Ivanov, M.N. Zharkov, S.G. Zlotin, Dokl. Chem., **500**, 209 (2021). DOI: 10.1134/S0012500821100037].
- [6] L.Y. Chiang, J.B. Bhonsle, L. Wang, S.F. Shu, T.M. Chang, J.R. Hwu, *Tetrahedron*, **52**, 4963 (1996). DOI: 10.1016/0040-4020(96)00104-4
- [7] L.Y. Chiang, R.B. Upasani, J.W. Swirczewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10154 (1992). DOI: 10.1021/ja00052a010
- [8] V.V. Sharoyko, S.V. Ageev, A.A. Meshcheriakov, N.E. Podolsky, J.P. Vallejo, L. Lugo, I.T. Rakipov, A.V. Petrov, A.V. Ivanova, N.A. Charykov, K.N. Semenov, *J. Mol. Liq.*, **344**, 117658 (2021). DOI: 10.1016/j.molliq.2021.117658