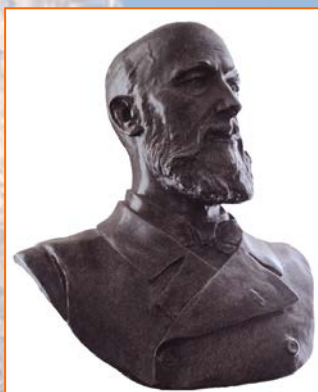
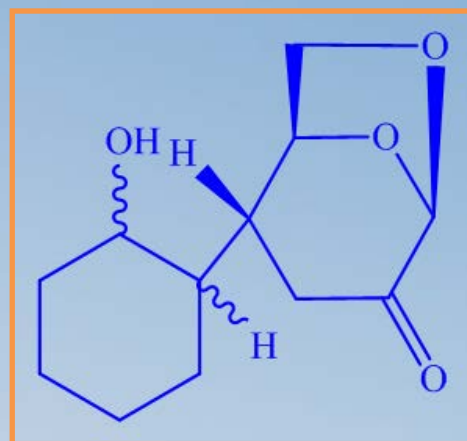


# Бутлеровские сообщения

№12, том 56. 2018



ISSN 2074-0212



ISSN 2074-0948

*International Edition in English:*  
***Butlerov Communications***



**Юридическим учредителем журнала “Бутлеровские сообщения” является  
ООО “Инновационно-издательский дом “Бутлеровское наследие”**

Журнал является официальным печатным органом Научного фонда им. А.М. Бутлерова (НФБ), которому также делегировано право юридически представлять интересы журнала.

Организационно в журнале существует институт соучредительства, в рамках которого с соучредителем подписывается Договор или Соглашение о научно-техническом, инновационном и научном издательском сотрудничестве.

**В 2018 году соучредителями журнала являются:**

1. Бурятский государственный университет,
2. Всероссийский научно-исследовательский и технологический институт биологической промышленности,
3. Ивановский государственный университет,
4. Кемеровский государственный университет,
5. Общественная организация Республиканское химическое общество им. Д.И. Менделеева Татарстана,
6. Отделение “Физико-химическая биология и инновации” Российской академии естественных наук,
7. Пермская государственная фармацевтическая академия,
8. Пермский национальный исследовательский политехнический университет,
9. Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина,
10. Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,
11. Самарский государственный технический университет,
12. Самарский национальный исследовательский университет им. академика С.П. Королёва,
13. Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия,
14. Саратовский государственный университет,
15. Национальный исследовательский Томский государственный университет,
16. Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
17. Тульский государственный университет,
18. Федеральное казенное предприятие “НИИ химических продуктов” (г. Казань),
19. Челябинский государственный университет,
20. Отдел информатизации Центра новых информационных технологий Казанского национального исследовательского технологического университета (осуществляет активное содействие функционированию и изданию журнала).

Главные редакторы: Миронов Владимир Фёдорович и Самуилов Яков Дмитриевич

Исполнительный редактор: Курдюков Александр Иванович

**Адрес редакции:**

*Ул. Бондаренко, 33-44. г. Казань, 420066. Республика Татарстан. Россия.*

**Контактная информация:**

Сот. тел.: 8 917 891 2622

Электронная почта: [butlerov@mail.ru](mailto:butlerov@mail.ru) или [journal.bc@gmail.ru](mailto:journal.bc@gmail.ru)

Интернет: <http://butlerov.com/>

*Свободная цена.*

*Тираж – менее 1100 шт.*

*Тираж отпечатан 12 декабря 2018 г.*

## Исследование взаимодействия эндоэдрального металлофуллерена $Y@C_{82}$ с $N,N$ -диметилформамидом методом спектрофотометрии

© Иванов<sup>1+</sup> Александр Николаевич, Сергеев<sup>2</sup> Алексей Григорьевич,  
Хамзин<sup>2\*</sup> Ильдар Расулевич и Сайтмуратов<sup>2</sup> Пахловон Сураатович

<sup>1</sup> Кафедра информационных технологий и компьютерной математики. Башкирский государственный университет». ул. Заки Валиди, 32. г. Уфа, 450076.

Республика Башкортостан. Россия. E-mail: sanekclubstr@mail.ru

<sup>2</sup> Кафедра Технологии нефти и газа. Уфимский государственный нефтяной технический университет. ул. Космонавтов, 1. г. Уфа, 450044. Республика Башкортостан. Россия. E-mail: ildardinho@yandex.ru

\*Ведущий направление; +Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** эндоэдральные металлофуллерены, диметилформамид, спектрофотометрическое титрование, диметиламин,  $Y@C_{82}$ .

### Аннотация

В данной работе рассматриваются свойства эндоэдральных металлофуллеренов (ЭМФ). Данный класс соединений эффективно используется в различных областях, например, в биомедицине. В качестве образца был взят металлофуллерен  $Y@C_{82}$ . Целью работы является синтез, выделение и исследование взаимодействия эндоэдрального металлофуллерена  $Y@C_{82}$  с  $N,N$ -диметилформамидом методом спектрофотометрии. Он был синтезирован электродуговым методом, выделен из сажи экстракцией дихлорбензолом и очищен методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Для этого металлофуллерен был подвергнут многостадийной хроматографии, в качестве элюента использовался толуол. Проверка чистоты была проведена методами спектрофотометрии, ВЭЖХ и электроспрейной масс-спектрометрии. В статье приведены полученные спектры. На ВЭЖХ хроматограмме присутствует одиночный пик с характерным временем удерживания 29.5 мин для  $Y@C_{82}$ . В электроспрейном масс-спектре отрицательных ионов присутствует только один пик с  $m/z = 1073$ , который соответствует молекулярному иону  $Y@C_{82}^-$ . Спектр выделенного ЭМФ  $Y@C_{82}$  в толуоле имеет набор характерных полос при 630 и 986 нм и соответствует данному соединению. По данным спектрофотометрии, ВЭЖХ и масс-спектрометрического анализа чистота выделенного ЭМФ  $Y@C_{82}(C_{2v})$  составила не менее 98%. Оказалось, что эффективность выделения ЭМФ полярными растворителями, такими как пиридин и, особенно, ДМФА, существенно выше, чем другими растворителями. Было показано, что высокая эффективность выделения ЭМФ из сажи  $N,N$ -диметилформамидом связана с взаимодействием ЭМФ и диметиламина, образующегося в результате разложения  $N,N$ -диметилформамида при длительном кипячении. Методом спектрофотометрического титрования установлено, что для перевода одной молекулы нейтрального ЭМФ  $Y@C_{82}$  в анионную форму необходимо 11 молекул диметиламина. Содержание диметиламина в  $N,N$ -диметилформамиде было определено методом кислотно-основного титрования.

### Введение

Эндоэдральные металлофуллерены (ЭМФ) – это новый класс соединений, содержащих атом металла внутри молекулы фуллерена. Образование такого соединения наиболее характерно для молекулы  $C_{82}$  с металлами третьей группы (Y, Sc, La), лантаноидами. На данный момент выделено уже свыше 50 ЭМФ [1].

Актуальность данной работы заключается в том, что благодаря своей уникальной структуре ЭМФ могут найти применение в биомедицине при лечении вирусных заболеваний, в качестве молекулярных проводников, магнетиков, в катализе и других областях.

В настоящее время для выделения ЭМФ из сажи наиболее распространенным методом является экстракция различными органическими растворителями. Круг растворителей, используемых для экстракции ЭМФ, довольно широк: толуол, *o*-ксилол, сероуглерод, пиридин [2],  $N,N$ -диметилформамид (ДМФА) [3-5]. Оказалось, что эффективность выделения ЭМФ полярными

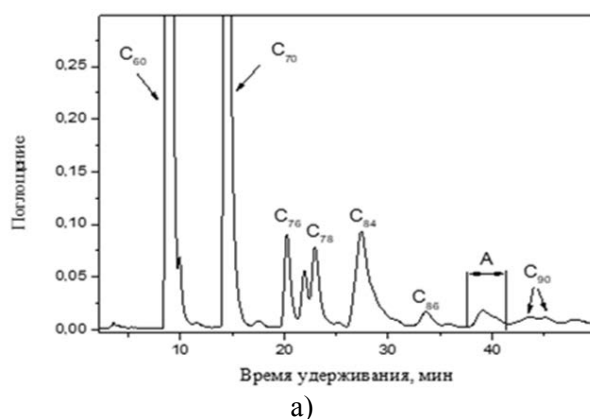
растворителями, такими как пиридин и, особенно, ДМФА [5], существенно выше, чем другими растворителями. Оптимизация условий синтеза и выделения ЭМФ позволили получить рекордный выход ДМФА-экстрактов ЭМФ с Y и La, 6% и 8% соответственно от веса сажи [5]. Однако причины столь высокой эффективности выделения ЭМФ из сажи ДМФА не ясны.

На сегодняшний день наиболее эффективным и управляемым методом синтеза ЭМФ является электродуговое испарение композитных графитовых электродов, содержащих металлы, в атмосфере газообразного гелия [6]. Традиционными методами выделения ЭМФ из сажи являются экстракция сероуглеродом, толуолом, о-дихлорбензолом (ДХБ). Данные растворители позволяют получать экстракты с выходом до 3% от веса сажи и с содержанием ЭМФ в экстракте до 2 вес. %. Для выделения ЭМФ из экстрактов, представляющих смесь фуллеренов и ЭМФ, используют метод ВЭЖХ. Основная трудность, которая возникает при применении ВЭЖХ, связана с низким содержанием ЭМФ в растворимом сажевом экстракте. Для преодоления этой проблемы требуется многократное повторение процедуры хроматографии, а также колонки с подходящим сочетанием разных типов сорбентов и растворителей на каждой стадии разделения.

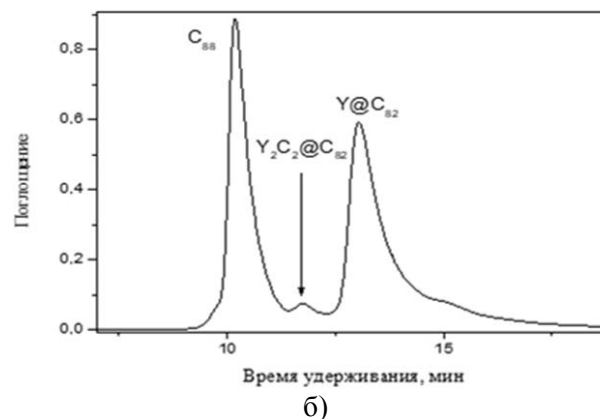
В работе [7] показано, что высокая эффективность селективного выделения ЭМФ из сажи полярным растворителем ДМФА связана с восстановлением нейтральных ЭМФ до моноанионов диметиламином, образующимся при разложении ДМФА в процессе многократной циклической экстракции при температуре кипения ДМФА. Взаимодействие диметилamina с нейтральными ЭМФ в процессе экстракции, приводит к их восстановлению до диамагнитных моноанионов  $M@C_{82}^-$  с образованием эндометаллофуллеридов  $M@C_{82}[(CH_3)_2NH]_n$ , которые являются основными компонентами таких экстрактов. Нейтральные ЭМФ содержатся в ДМФА-экстрактах в незначительных количествах (1-3%) и выделяются из сажи на начальной стадии экстракции, до образования диметилamina в ДМФА. Взаимодействие между нейтральным ЭМФ и анионом приводит к прямо пропорциональному изменению оптической плотности раствора сигнала ЭПР от нейтрального  $Y@C_{82}$ . Исследования ЭПР и оптической спектроскопии показали, что процесс переноса электрона в системе мгновенной и свободен от ассоциаций, что важно для использования этой реакции для количественного окислительно-восстановительного титрования.

### Экспериментальная часть

**Синтез и выделение ЭМФ  $Y@C_{82}$ .** Качественный и количественный анализ экстрагируемой смеси ЭМФ и фуллеренов проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) на колонках *Cosmosil Buckyprep*. На основании данных ВЭЖХ установлено, что содержание ЭМФ в ДХБ-экстракте составило 0.5%.



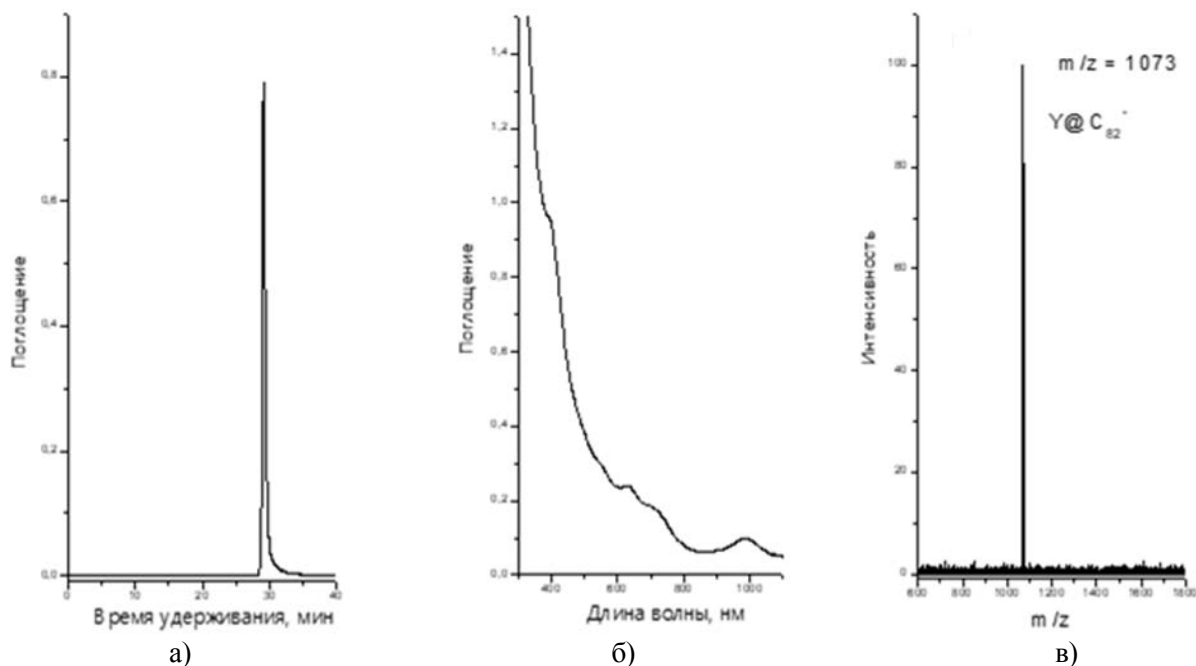
**Рис. 1.** ВЭЖХ хроматограммы фракции А (колонка *Regis Buckyclutcher*, скорость элюента 2.5 мл/мин, элюент – толуол).



**Рис. 2.** ВЭЖХ хроматограммы ДХБ экстракта сажи, содержащей ЭМФ с иттрием (колонка *Cosmosil Buckyprep*, скорость элюента 4.5 мл/мин, элюент – толуол)

Выделение индивидуального ЭМФ  $Y@C_{82}$  из ДХБ экстракта ЭМФ было осуществлено методом многостадийной ВЭЖХ. На первой стадии ВЭЖХ экстракт ДХБ, который содержал ЭМФ с иттрием, растворенный в 100 мл смеси растворителей ДХБ:толуол в соотношении 1:3, разделяли на колонке *Cosmosil Buckyprep*, в качестве элюента использовали толуол. На этой стадии (рис. 1) из смеси

**Полная исследовательская публикация** — Иванов А.Н., Сергеев А.Г., Хамзин И.Р. и Сайтмуратов П.С. продуктов отделяли фракцию **A**, содержащую ЭМФ  $Y@C_{82}$  и фуллерен  $C_{88}$  от фуллеренов  $C_{60}$ ,  $C_{70}$  и высших фуллеренов ( $C_{76}$ – $C_{110}$ ). Каждая процедура разделения заканчивалась промывкой колонки 2.2 мл ДХБ для того, чтобы удалить высшие фуллерены с числом атомов углерода больше 90, затем процедура снова повторялась. На второй стадии полученную фракцию **A** подвергали хроматографированию на колонке *Regis Buckyclutcher* (элюент – толуол) (рис. 2). На основании данных спектрофотометрии было установлено, что фракция **A** кроме ЭМФ  $Y@C_{82}$  содержит также ди-ЭМФ  $Y_2C_2@C_{82}$  и фуллерен  $C_{88}$ . В результате на второй стадии разделения была выделена фракция ЭМФ  $Y@C_{82}$  в виде одиночного пика, процесс разделения на второй стадии повторяли два раза.



**Рис. 3.** ВЭЖХ хроматограмма фракции  $Y@C_{82}$ : а) колонка *Cosmosil Buckyprep* (скорость элюента 4.5 мл/мин, элюент – толуол); б) оптический спектр поглощения чистого ЭМФ  $Y@C_{82}$  в толуоле; в) электроспрейный масс-спектр отрицательных ионов чистого ЭМФ  $Y@C_{82}$  в толуоле

Оценку чистоты ЭМФ  $Y@C_{82}$  проводили методами ВЭЖХ, спектрофотометрии и масс спектрометрии. На рис. 3 представлен масс-спектр отрицательных ионов и хроматограмма чистого ЭМФ  $Y@C_{82}$ . На ВЭЖХ хроматограмме (рис. 3а) присутствует одиночный пик с характерным временем удерживания 29,5 мин для  $Y@C_{82}$ . В электроспрейном масс-спектре отрицательных ионов (рис. 3в) присутствует только один пик с  $m/z = 1073$ , который соответствует молекулярному иону  $Y@C_{82}^-$ . Спектр выделенного ЭМФ  $Y@C_{82}$  в толуоле (рис. 3б) имеет набор характерных полос при 630 и 986 нм и соответствует описанному в литературе спектру [8]. По данным спектрофотометрии, ВЭЖХ и масс-спектрометрического анализа чистота выделенного ЭМФ  $Y@C_{82}(C_{2v})$  составила ~98%.

**Изучение взаимодействия  $Y@C_{82}$  с ДМФА.** Известно, что в результате длительного кипячения ДМФА на воздухе происходит накопление воды в растворителе и его разложение с образованием диметиламина и монооксида углерода. Таким образом, для изучения взаимодействия ДМФА с ЭМФ необходим контроль содержащихся в нем примесей. В нашей работе мы использовали ДМФА высокой чистоты. Используемый нами ДМФА не содержит диметиламин. Изучение взаимодействия проводили методом спектрофотометрического титрования. Было установлено, что при добавлении чистого ДМФА в раствор ЭМФ  $Y@C_{82}$  в толуоле не происходит каких-либо изменений в спектре оптического поглощения за исключением изменения интенсивности за счет разбавления образца.

### Результаты и их обсуждение

При титровании ДМФА, выдержанного при температуре кипения в течение 2 часов, было установлено, что концентрация диметиламина в нем, составляет  $9.1 \cdot 10^{-4}$  М. При добавлении такого ДМФА в раствор  $Y@C_{82}$  в толуоле наблюдаются малозаметные изменения в спектре поглощения.

При титровании выдержанного при температуре кипения в течении 2 часов ДМФА с добавлением 2% объемных воды было установлено, что используемый ДМФА содержит диметиламин в концентрации 0.031 М. При добавлении ДМФА в раствор ЭМФ  $Y@C_{82}$  в толуоле наблюдаются существенные изменения в спектре оптического поглощения.



С помощью спектрофотометрического титрования можно определить количество молекул диметиламина, необходимого для перевода одной молекулы  $Y@C_{82}$  из нейтрального состояния в анионное.

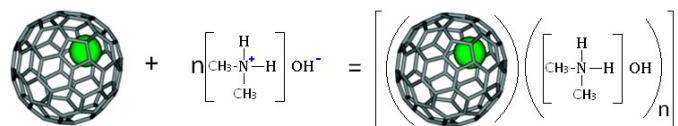
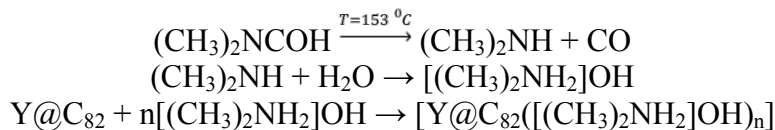


Рис. 4. Реакции окислительно-восстановительного титрования

Окислительно-восстановительное титрование ЭМФ  $Y@C_{82}$  проводили в толуоле, так как исходные реагенты и продукты в нем хорошо растворимы.



На рис. 5. показаны результаты экспериментов по спектрофотометрическому титрованию изомеров  $Y@C_{82}$  раствором ДМФА (содержит диметиламин 0.031 М и 2% объемных воды): интенсивность поглощения при 986 нм (нейтральная форма  $Y@C_{82}$ ) уменьшается с добавлением титранта, в то время как интенсивность поглощения при 924 нм увеличивается.

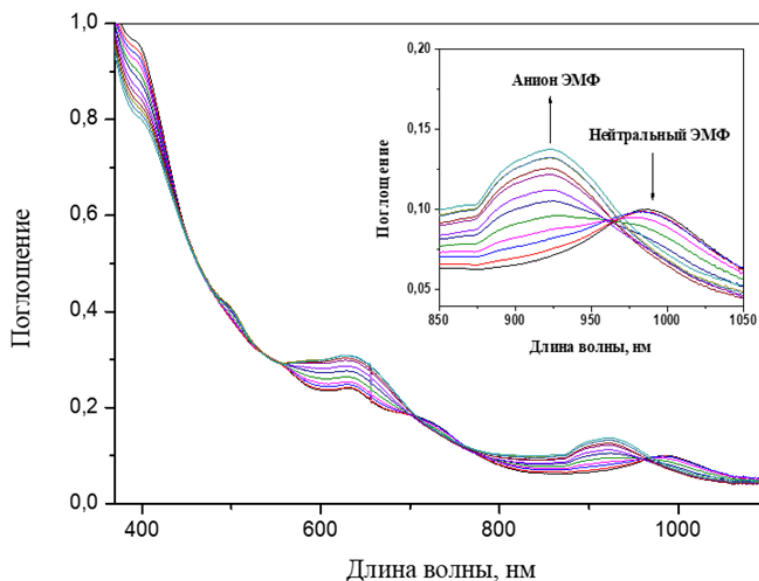


Рис. 5. Оптические спектры поглощения процесса восстановления чистого  $Y@C_{82}$  раствором ДМФА при температуре 298 К

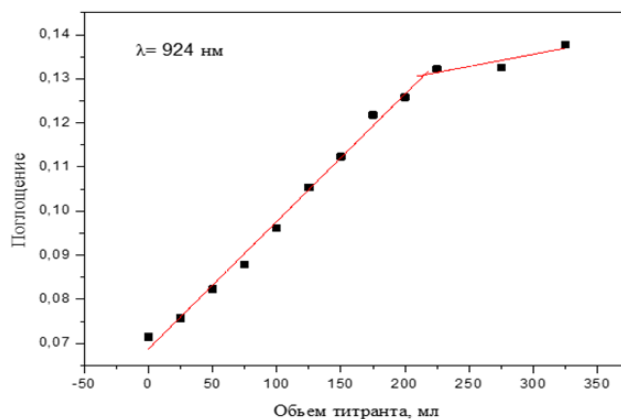


Рис. 6. Кривая титрования на длине волны 924 нм, измеренная для  $Y@C_{82}(C_{2v})$  при добавлении титранта (раствора ДМФА, содержащего диметиламин)

**Полная исследовательская публикация** \_\_\_\_ Иванов А.Н., Сергеев А.Г., Хамзин И.Р. и Сайтмуратов П.С.

Новая полоса поглощения, наблюдаемая при 924 нм, объясняется образованием моноаниона  $Y@C_{82}^-$ . Изобестическая точка для  $Y@C_{82}^0 - Y@C_{82}^-$  системы, наблюдаются при 971 нм.

На рис. 6 показаны кривые окислительно-восстановительного фотометрического титрования системы  $Y@C_{82}$ -ДМФА при 924 нм. Кривая титрования демонстрирует линейное изменения поглощения с изломом, наблюдаема при добавлении 216 мкл раствора ДМФА (концентрация диметиламина  $3.1 \cdot 10^{-3}$  М) к 2 мл раствора ЭМФ  $Y@C_{82}$ . Эта величина соответствует количеству ЭМФ  $Y@C_{82}$  в растворе.

На основании полученных данных, используя уравнение Бугера-Ламберта-Бера, было вычислено значение концентрации чистого  $Y@C_{82}$  в толуоле, которое составило  $5.9 \cdot 10^{-8}$  М. Следовательно, количество молекул ЭМФ в 2 мл составляет  $1.18 \cdot 10^{-10}$  моль. Это позволило вычислить количество молекул диметиламина, затраченного на титрование ЭМФ  $n((CH_3)_2NH) = V \cdot C = (216 \cdot 10^{-6} \text{ л}) \cdot (3.1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}) = 669.6 \cdot 10^{-9}$  моль. Количество молекул диметиламина приходящих на одну молекулу  $Y@C_{82}$  составляет  $(669.6 \cdot 10^{-9}) / (5.9 \cdot 10^{-8}) \approx 11$ .

## Выводы

1. Был синтезирован эндоэдральный металлофуллерен  $Y@C_{82}$  электродуговым методом, выделен из сажи экстракцией ДХБ и очищен ВЭЖХ. Показано, что охарактеризованное методами спектрофотометрии, ВЭЖХ и электроспрейной масс-спектрометрии соединение  $Y@C_{82}$  имеет чистоту не менее 98%.
2. Показано, что высокая эффективность выделения ЭМФ из сажи *N,N*-диметилформамидом связана с взаимодействием ЭМФ и диметиламина, образующегося в результате разложения *N,N*-диметилформамида при длительном кипячении.
3. Методом спектрофотометрического титрования установлено, что для перевода одной молекулы нейтрального ЭМФ  $Y@C_{82}$  в анионную форму необходимо 11 молекул диметиламина. Содержание диметиламина в *N,N*-диметилформамиде определяли методом кислотно-основного титрования.

## Литература

- [1] H. Shinohara. Endohedral metallofullerenes. *Rep. Prog. Phys.* **2000**. Vol.63. No.6. P.843-89.
- [2] Бубнов В.П., Кольтовер В.К., Лаухина Е.Э., Эстрин Я.И., Ягубский Э.Б. *Изв. АН. Сер. Хим.* **1997**. С.254-258.
- [3] Y. Lian, Z. Shi, X. Zhou, X. He, Z. Gu. High-yield preparation of endohedral metallofullerenes by an improved DC arc-discharge method. *Carbon*. **2000**. Vol.38. No.15. P.2117-2121.
- [4] E.E. Laukhina, V.P. Bubnov, Ya.I. Estrin, Yu.A. Golub, M.A. Khodorkovskii, V.K. Koltover, E.B. Yagubskii. Novel proficient method for isolation of endometallofullerenes from fullerene-containing soots by two-step oxylene-N, N-dimethylformamide extraction. *Mater J. Chem.* **1998**. Vol.8. No.4. P.893-895.
- [5] J. Ding, S. Yang. Efficient N, N-dimethylformamide extraction of endohedral metallofullerenes for HPLC purification. *Chem. Mater.* **1996**. Vol.8. No.12. P.2824-2827.
- [6] A.A. Popov, S. Yang, L. Dunsch. Endohedral Fullerenes. *Chem. Rev.* **2013**. Vol.113. No.8. P.5989-6113.
- [7] I.E. Kareev, V.P. Bubnov, E.E. Laukhina, A.F. Dodonov, V.I. Kozlovski, E.B. Yagubskii. Experimental Evidence in Support of the Formation of Anionic Endohedral metallofullerenes During Their Extraction with N,N-Dimethylformamide. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*. **2005**. Vol.12. No.1-2. P.65-69.
- [8] K. Akiyama, K. Sueki, T. Kodama, K. Kikuchi, I. Ikemoto, M. Katada, H. Nakahara. Absorption spectra of metallofullerenes  $M@C_{82}$  of lanthanoids. *J. Phys. Chem. A*. **2000**. Vol.104. No.31. P.7224-7226.
- [9] Дутлов А.Е., Некрасов В.М., Сергеев А.Г. и др. Электродуговой синтез сажи с высоким содержанием высших фуллеренов в "параллельной" дуге. *ЖТФ*. **2016**. Т.86. №12. С.99-103.
- [10] Сергеев А.Г., Кареев И.Е., Латыпова Ф.Н. Электродуговой синтез эндоэдрального металлофуллерена  $Gd@C_{82}(C_{2V})$ . *Сборник материалов 68-й научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых УГНТУ. – Уфа: Издательство УГНТУ*. **2017**. С.462.
- [11] Хаматгалимов А.Р., Коваленко В.И. Полимерные формы радикальных фуллеренов  $C_{74}(D_{3h})$  и  $C_{76}(T_d)$ . *Бутлеровские сообщения*. **2018**. Т.53. №1. С.63-70. DOI: jbc-01/18-53-1-63. [A.R. Khamatgalimov, and V.I. Kovalenko. Polymeric forms of radical-fullerenes  $C_{74}(D_{3h})$  and  $C_{76}(T_d)$ . *Butlerov Communications*. **2018**. Vol.53. No.1. P.63-70. DOI: jbc-02/18-53-1-63].

In the English version of this article, the Reference Object Identifier – ROI: jbc-02/18-56-12-24

## Study of the interaction of endohedral metallofullerene Y@C<sub>82</sub> with *N,N*-dimethylformamide by spectrophotometry

© Alexandr N. Ivanov,<sup>1+</sup> Alexey G. Sergeev,<sup>2</sup>  
Ildar R. Khamzin,<sup>2\*</sup> and Pakhlovon S. Saitmuratov<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Department of Information Technology and Computer Mathematics. Bashkir State University. Zaki Validi St., 32. Ufa, 450076. Republic of Bashkortostan. Russia. E-mail: sanekclubstr@mail.ru

<sup>2</sup> Department of Oil and Gas Technology. Ufa State Petroleum Technical University. Kosmonavtov St., 1. Ufa, 450044. Republic of Bashkortostan. Russia. E-mail: ildardinho@yandex.ru

\*Supervising author; <sup>+</sup>Corresponding author

**Keywords:** endohedral metallofullerenes, dimethylformamide, spectrophotometric titration, dimethylamine, Y@C<sub>82</sub>.

### Abstract

In this paper we consider the properties of endohedral metallofullerenes (EMF). This class of compounds is effectively used in various fields, for example, in Biomedicine. As the sample was taken metallofullerene Y@C<sub>82</sub>. The aim of the work is the synthesis, isolation and investigation of the interaction of endohedral metallofullerene Y@C<sub>82</sub> with *N,N*-dimethylformamide by spectrophotometry. It was synthesized by electric arc method, isolated from soot by dichlorobenzene extraction and purified by high performance liquid chromatography (HPLC). For this purpose, metallofullerene was subjected to multistage chromatography, toluene was used as an eluent. Verification of purity was carried out by spectrophotometry, HPLC and electrospray mass spectrometry. The article presents the obtained spectra. The HPLC chromatogram has a single peak with a typical retention time of 29.5 min for Y@C<sub>82</sub>. In the electrospray mass spectrum of negative ions there is only one peak with  $m/z = 1073$ , which corresponds to the molecular ion Y@C<sub>82</sub><sup>-</sup>. The spectrum of the isolated EMF Y@C<sub>82</sub> in toluene has a set of characteristic bands at 630 and 986 nm and corresponds to this compound. According to spectrophotometry, HPLC and mass spectrometric analysis, the purity of the isolated EMF Y@C<sub>82</sub>(C<sub>2v</sub>) was at least 98%. It was found that the efficiency of EMF release by polar solvents, such as pyridine and especially DMF, is significantly higher than other solvents. It was shown that the high efficiency of EMF isolation from soot by *N,N*-dimethylformamide is associated with the interaction of EMF and dimethylamine formed as a result of decomposition of *N,N*-dimethylformamide during prolonged boiling. The method of spectrophotometric titration it was found that for transfer of one molecule of neutral EMF Y@C<sub>82</sub> in anionic form need 11 molecules of dimethylamine. The content of dimethylamine in *N,N*-dimethylformamide was determined by acid-base titration.